

# Charakterisierung, Aufreinigung und Wertstoffgewinnung von Prozesswasser der Hydrothermalen Carbonisierung

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

Oldenburg zum Erlangen des Grades und Titels eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation

Von Herrn Tim Woriescheck, geboren 23.11.1989 in Bremerhaven

Institut für Chemie (IfC)

Arbeitsgruppe Technische Chemie 1

Photokatalyse & Nachhaltige Rohstofferzeugung

Diese Arbeit wurde an der Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg im Zeitraum vom 15. Februar 2016 bis zum 31. Mai 2019 angefertigt. Dies geschah unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Michael Wark in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie I – Photokatalyse & Nachhaltige Rohstofferzeugung. Diese gehört zum Institut für Chemie (IfC) und ist Teil der Fakultät V für Mathematik und Naturwissenschaften. Die Arbeit fand in den Räumlichkeiten und Laboren der Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg, dem Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) und dem deutschen GeoForschungs-Zentrum (GFZ) in Potsdam statt.

#### Gutachter

- 1. Prof. Dr. Michael Wark, Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Technische Chemie I
- 2. Apl. Prof. Dr. Axel Brehm, Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Technische Chemie I
- 3. Prof. Dr. Heinz Wilkes, Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg, Organische Geochemie

Tag der Disputation: 19.07.2019

#### **Danksagung**

Zuerst einmal möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in der Arbeit, sowohl fachlich als auch sozial, unterstützt haben.

Mein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Michael Wark für die Chance meine Doktorarbeit in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie anfertigen zu dürfen. Im Rahmen meiner Arbeit war es mir möglich in großer Freiheit an Projekten zu arbeiten, während regelmäßig die Ergebnisse kritisch und zielorientiert hinterfragt wurden. Dies erwies sich als eine gesunde Mischung. Danke dafür!

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Axel Brehm und Prof. Dr. Heinz Wilkes für die Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens bedanken.

Für die herzliche Betreuung am GFZ in Potsdam möchte ich mich bei Dr. Stefanie Pötz und Cornelia Karger bedanken, sowie bei Herrn Prof. Dr. Heinz Wilkes für die Herstellung des Kontaktes und die Diskussion der Ergebnisse.

Ich möchte mich ebenfalls bei Julia Lüttmann und Christopher Rein bedanken. Aus unserer Zusammenarbeit sind großartige Ergebnisse entstanden, die mit in diese Arbeit einfließen. Weiterhin geht mein besonderer Dank an Manuel Nowotny und Frank Schröter für die Bereitstellung diverser Flüssigphasen und an Hendrik Multhaupt für die labortechnische und theoretische Einführung in die HTC.

Für die fachliche Unterstützung des gesamten Arbeitskreises durch Seminare, Vorträge und Diskussionen in- und außerhalb des Labors möchte ich mich ganz herzlich bedanken. Hervorzuheben ist hier die Hilfsbereitschaft von Rainer Bölts und Bernd Werner, die vor keinem technischen Problem zurückschreckten, um mir zu helfen.

Weiterhin möchte im mich bei meinem gesamten sozialen Umfeld bedanken. Von Seiten der Arbeitsgruppe möchte ich mich dafür besonders bei Enno Gent, Christinka Yezerska, Marco Weers, Manuel Nowotny, Josefine Hildebrand, Arno Kolsdorf, Pascal Böwer, Frank Schröter, Markus Graminsky und Raoul Schaper bedanken. Auch außerhalb der Uni waren mir unsere Treffen wichtig.

Auch möchte ich mich bei all meinen Freunden, meinen WG-Mitbewohnern und meiner Volleyball- und Tischtennismannschaft für die sportlich herausfordernde und gesellige Zeit im Oldenburger Turnerbund bedanken. Unter vielen anderen geht mein Dank hier an Sven Neugebauer, Sara Krohn, May Meyer, Madita Einemann, Sabrina Vogel, Jens Oetjen, Christopher Noll, Hannes Lehning-Grass, Michael Schäper, Hanno Sonder, Benjamin Kern, Malte Plache, Simon & Leon Buss, Mischa Kalettka, Nane Hoffmann, Hergen & Jan-Philipp Berger, Oliver Schmitz und Falk Lechtenbörger.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Partnerin Daisy Cheong und ihren Eltern Alex und Thanh für das familiäre Umfeld in Oldenburg und natürlich bei meinen eigenen Eltern bedanken, ohne deren Unterstützung und Ermutigung ich niemals diesen Weg hätte einschlagen können.

#### Abkürzungsverzeichnis

AMP Adenosinmonophosphat

APCI Atmospheric pressure chemical ionization

ATP Adenosintriphosphat

ATR Abgeschwächte Totalreflexion
BSB Biologischer Sauerstoffbedarf

CO<sub>2</sub> Kohlenstoffdioxid CoA Coenzym A

CSB Chemischer Sauerstoffbedarf
CT-Medium Nährmedium nach Clemens Troschl

DAD Diodenarray Detektor

DBE Doppelbindungsäquivalente

DCM Dichlormethan

DOM Dissolved organic matter

DSC Differential Scanning Calorimetry

EA Elementaranalyse

ESI negativ Elektrospray-Ionisation im negativ-Modus

FAME Fettsäuremethylester

FID Flammenionisationsdetektor

FT-ICR-MS Fourier-Transform Ionenzyklotron Resonanz Massenspektrometrie

FT-IR Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

GC Gaschromatographie
HMF 5-Hydroxymethylfurfural

HPLC High Performance Liquid Chromatography

HPLC-RI HPLC mit Brechungsindexdetektor
HTC Hydrothermale Carbonisierung
HTL Hydrothermale Verflüssigung
HTP Hydrothermaler Prozess
IR-Spektroskopie Infrarot-Spektroskopie
KMD Kendrick Mass Defect

MALDI Matrix assisted laser desorption

MS Massenspektrometrie

NADH/NAD<sup>+</sup> Nicotinamidadenindinukleotid NDIR Nichtdispersive Infrarotsensoren NMR-Spektroskopie Kernspinresonanzspektroskopie

ppm Parts per million

REM Rasterelektronenmikroskopie

TC Total carbon

TGA Thermogravimetrische Analyse

TIC Total inorganic carbon

TMIA Total molecular ion abundance

TOC Total Organic Carbon

TOF Time of flight

UV-Vis Spektroskopie des ultravioletten bis sichtbaren Lichtes

VTC Vapothermale Carbonisierung WLD Wärmeleitfähigkeitsdetektor

#### Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Hydrothermale Carbonisierungen (HTC) mit verschiedenen Biomassen durchgeführt (Kapitel 5.2). Ausgewählte Hydrokohlen wurden durch Elementaranalysen charakterisiert (Kapitel 5.2.1) und die TOC-Werte der entstandenen Prozesswasser untersucht und mit der Literatur verglichen (Kapitel 5.2.2).

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, die dabei erzeugten HTC-Prozesswasser mit neuen Analysemöglichkeiten zu charakterisieren. In Kooperation mit dem deutschen GeoForschungs-Zentrum (GFZ) in Potsdam und dem Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg bestand die Möglichkeit ausgewählte Prozesswasser mit ultrahochauflösender Massenspektrometrie zu untersuchen (Kapitel 5.3). Dabei handelte es sich um ein Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) mit der Elektrospray-Ionisation (ESI) im negativen Modus als Ionisierungsmethode (Kapitel 5.3.1). Durch die hohe massenspektrometrische Auflösung des Gerätes war es möglich, mehr als tausend Verbindungen in jeder gemessenen Probe anhand ihrer Summenformel zu identifizieren. Diese wurden zunächst in Elementar- und Komponentenklassen unterteilt (Kapitel 5.3.1.1) und das Doppelbindungsäquivalent (DBE) jeder Verbindung berechnet. Aus den erzeugten Datensätzen konnten Van-Krevelen-Diagramme und Kendrick Mass Defect Plots erstellt werden, welche die Visualisierung erleichterten (Kapitel 5.3.1.2 und 5.3.1.3). In den Diagrammen zeichneten sich probenspezifische Muster ab. Eine Temperaturabhängigkeit dieser Muster konnte nachgewiesen werden.

Durch die Untersuchung mit den Standard-Substraten Cellulose und Lignin konnte anhand von Venn-Diagrammen und gemittelten DBE-Werten gezeigt werden, dass Lignin bei milden HTC-Bedingungen (180 °C, 6h) teilweise zersetzt wird und dessen Abbauprodukte aktiv mit den Abbauprodukten der Cellulose reagieren (Kapitel 5.3.1.4 und 5.3.1.5). Weiterhin konnte ein Datensatz von 541 Verbindungen identifiziert werden, welcher unabhängig vom Mengenverhältnis von Lignin und Cellulose in der Biomasse in allen untersuchten Proben vorhanden war.

Verschiedene HTC-Prozesswasser wurden einem Fraktionierungsgang unterzogen (Kapitel 5.4). Zunächst wurde das Wasser eingedampft und anschließend in einem Soxhlet-Apparat extrahiert (Kapitel 5.4.1). Es erfolgte eine Trennung der in Hexan löslichen und in Hexan unlöslichen Bestandteile des Extraktes (Kapitel 5.4.2) mit einer anschließenden chromatographischen Trennung der Hexan löslichen Verbindungen in einer Kieselgelsäule aufsteigender Polarität (Kapitel 5.4.3). So konnten die vier Fraktionen A (Hexan unlöslich), B (aliphatisch), C (aromatisch) und D (polar) isoliert und gravimetrisch bestimmt werden (Kapitel 5.4.5). Es zeigte sich, dass die polare Fraktion D den mit Abstand größten Anteil hat. Sie besteht aus Kohlenwasserstoffen mit den Heteroatomen Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff und wird daher auch "NSO-Fraktion" genannt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass harte Biomassen mit hohem Lignin-Gehalt einen höheren Anteil der aromatischen Fraktion C haben, als Lignin-arme Biomassen.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war es, den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser zu reduzieren. Hierfür wurden einerseits Mikroalgen in HTC-Prozesswasser-kontaminierter Umgebung kultiviert und andererseits der Abbau mittels Photokatalyse untersucht.

In einem für die Algenzucht optimierten Aquarium mit Reagenzglas-Einsätzen wurde die Mikroalge *Chlorella Vulgaris* gezüchtet (Kapitel 5.5). Das Zuchtmedium wurde entweder mit reinem HTC-Prozesswasser oder den Fraktionen A, B, C und D des Trennungsganges (Kapitel 5.4) auf einen definierten TOC-Wert eingestellt (Kapitel 5.5.1). Es zeigte sich, dass die Algen in der Lage waren die organischen Substanzen abzubauen (Kapitel 5.5.2). Die Versuche liefen über einen Zeitraum von 4-5 Wochen, jedoch wurde in den meisten Fällen nach 7-10 Tagen ein Grenzwert von etwa 50-100 mg/l TOC erreicht, welcher nicht unterschritten werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich um ein lebendiges System handelt und absterbende Algen TOC freisetzen. Es zeigte sich, dass die aromatische Fraktion C besonders schädlich für die Algen ist. Zwar wurden auch hier gute Reduzierungen des TOC-Wertes erreicht, jedoch wuchsen den Algen nur sehr wenig und verfärbten sich leicht bräunlich (Kapitel 5.5.3). Weiterhin konnten mittels Gaschromatographie wertvolle Fettsäuren detektiert und deren Mengenanteile quantifiziert werden (Kapitel 5.5.3). Palmitinsäure hatte hierbei neben Linol-, Öl- und Stearinsäure den größten Anteil.

Der Abbau mittels Photokatalyse (Kapitel 5.6) wurde sowohl homogen mit der Fenton-Reaktion (Kapitel 5.6.1) als auch heterogen mit Titandioxid-Nanopartikeln (Kapitel 5.6.2) untersucht. Es zeigte sich, dass die Fenton-Reaktion, welche einen Eisenkatalysator und Wasserstoffperoxid benötigt, höhere Abbauraten und eine bessere Reproduzierbarkeit hat. In einem weitläufigen Parameter-Screening konnten die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden (Kapitel 5.6.2.1). Variiert wurden unter anderem die Reaktionszeit und -temperatur sowie das Verhältnis von TOC zur Wasserstoffperoxid oder Eisenkonzentration. Es ergab sich zunächst ein maximaler Abbau von 75 % des TOC-Wertes. Durch die portionsweise Zugabe von Wasserstoffperoxid, anstelle der gesamten Zugabe zu Beginn der Reaktion, konnte die maximale Abbaurate von 75 auf 84 % gesteigert werden. Schließlich erfolgt ein direkter Vergleich der Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Variante (Kapitel 5.6.2.3).

Die Diskussion des TOC-Abbaus von HTC-Prozesswasser endet mit einem Vergleich des photokatalytischen Abbau und dem Fenton-Prozess mit der Kultivierung durch Mikroalgen (Kapitel 5.7). Der Fenton-Prozess benötigt viele Chemikalien, hat jedoch eine sehr geringe Reaktionszeit von ca. 30 Minuten, während die Kultivierung mit Mikroalgen wesentlich umweltfreundlicher ist aber mindestens eine Woche Zeit benötigt. Zudem ist zu erwähnen, dass Mikroalgen das Treibhausgas CO<sub>2</sub> verbrauchen, während der Fenton-Prozess CO<sub>2</sub> freisetzt.

Das dritte Ziel dieser Arbeit war die Gewinnung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse (Kapitel 5.8). Hierzu bot sich zunächst die Trennung von Cellulose und Lignin an, da Lignin nicht zur HMF-Produktion beitragen kann (Kapitel 5.8.1). Dies geschah mit Hilfe von heißen organischen Säuren, dem sogenannten Organosolv-Verfahren und beruht auf dem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten der Grundsubstanzen (Kapitel 5.8.1.1). Die Trennung von Lignin und Cellulose erwies sich als zuverlässig und reproduzierbar. Das gewonnene Lignin wurde ausführlich charakterisiert (5.8.1.2).

In einem Multi-Autoklaven-Setup wurden die Hydrolyse-Experimente durchgeführt (Kapitel 5.8.2). Die quantitative Bestimmung von HMF erfolgte mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Vis-Detektor. Getestet wurde eigens extrahierte und kommerziell erworbene Cellulose sowie Einfachzucker und zuckerhaltige Biomassen. Es zeigte sich, dass die Umwandlung von Cellulose in HMF nur geringe Ausbeuten von 5-7 % erreichte. Fruktose konnte bei milden Temperaturen von ca. 110 °C zu über 70 % in HMF umgewandelt werden. Glukose erreichte Ausbeuten von ca. 60 % bei Temperaturen von etwa 140 °C. Auch zuckerhaltige komplexe Biomassen wurden erfolgreich in HMF umgewandelt. Es zeigte sich, dass zwei Effekte für eine hohe Ausbeute an HMF entscheidend sind: Die Überlagerung der HMF-erzeugenden Reaktion aus dem Biomaterial und dessen Folge- und Abbaureaktionen: Bei zu niedriger Temperatur entstehen nur geringen Mengen an HMF. Bei zu hohen Temperaturen reagieren die gebildeten Mengen zu schnell weiter.

#### **Abstract**

This work is about the hydrothermal carbonization (HTC) of different biomasses. Multiple experiments were done, giving the so called hydrochar and the HTC-process water (Chapter 5.2). Some hydrochars were further characterized (Chapter 5.2.1) but the focus of this thesis is the process water. A detailed analysis of the total organic carbon (TOC) of the process water is also provided (Chapter 5.2.2).

The first objective of this work is the characterization of the produced HTC-process water with new methods. In cooperation with the German institute GeoForschungs-Zentrum (GFZ) in Potsdam and the Institute for Chemistry and Biology of the Marine Environment (ICBM) in Oldenburg, it was possible to analyze process water with mass spectrometry of ultra-high resolution (Chapter 5.3). The instrument was a Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR-MS) with an electrospray (ESI) in negative mode as ionization method (Chapter 5.3.1). Due to the ultra-high resolution of the instrument, it was possible to identify more than thousand components in every analyzed sample. A molecular formula was calculated for each detected component, which were further classified into element and component classes (Chapter 5.3.1.1). Additionally, the double bond equivalent (DBE) for each identified species was calculated. From these data sets, several visualization tools were used, like Van-Krevelen diagrams or Kendrick Mass Defect Plots (Chapter 5.3.1.2 and 5.3.1.3). In these diagrams, sample specific pattern can be seen. Temperature dependent shifts within these patterns are evident and discussed in detail.

Furthermore, process water from cellulose and lignin, which are basic biopolymers, were analyzed with FT-ICR-MS. Venn diagrams and DBE values were used to compare the data sets of the standard substrates, giving the information that lignin and its follow up products, which are typically not completely degraded in the HTC process at temperatures below 200 °C, are taking part in the HTC reaction and are at least partly degraded (Chapter 5.3.1.4 and 5.3.1.5). In addition to that, a data set of 541 components could be identified, which is existent in every sample of lignin and cellulose, independent from the initial weight of the substrates. Process water from pure cellulose or lignin as well as mixtures or other complex biomasses include these 541 components in its data sets.

Various process water from hydrothermal carbonization were separated into four different fractions (Chapter 5.4). First, the process water was carefully evaporated, giving a solid residue. This residue was extracted for two days in a Soxhlet apparatus with dichloromethane and one percent methanol, giving an extract (Chapter 5.4.1). Then, the extract was separated into its hexane solvable and hexane unsolvable parts (fraction A) (Chapter 5.4.2). A silica gel chromatography further separated the hexane solvable fraction into three subfractions of increasing polarity: the aliphatic components (fraction B), the aromatic components (fraction C) and the polar components (fraction D) (Chapter 5.4.3). These four fractions could successfully be separated and its weight was measured gravimetrically (Chapter 5.4.5). For all separated samples, the polar fraction D was the most prominent one. This fraction includes all hydrocarbons with heteroatoms like nitrogen, sulfur or oxygen. Therefore, it is also called the "NSO"-fraction. Hard biomasses with a high content of lignin have an increased percentage of the aromatic fraction C.

The second objective of this work is the reduction of the TOC value of the HTC process water. Two different approaches were chosen: First, the microalgae *Clorella Vulgaris* was cultivated in an aqueous medium which is contaminated with TOC from HTC process water. Second, the degradation was done with photocatalysis.

The cultivation of the microalgae was carried out in an aquarium filled up with test tubes of 500 ml volume (Chapter 5.5). The algae perform photosynthesis and are therefore illuminated with light in their absorption maxima. The test tubes are filled up with water and then contaminated with a defined TOC value from either pure HTC process water or the isolated fractions A, B, C and D (Chapter 5.5.1). During their growth in the contaminated water, the algae significantly reduced the TOC up to 80 % within 7 to 10 days. The experiments were carried out up to five weeks, though no reduction of the TOC below 50-100 mg/l was observed. This level of TOC is limited by the algae itself: A system of growing microorganism is full of interactions. Algae reproduce themselves but also die. Dying algae release TOC into the water, thus 50-100 mg/l is a limit which cannot be avoided.

The aromatic fraction C turned out to be very harmful to the microalgae, even though they also reduced the TOC value significantly. The algae changed from green to brown and didn't grow well (Chapter 5.5.3). Furthermore, with gas chromatography valuable fatty acids could be detected and a selection of the most abundant acids was quantified. Palmitic acid turned out to be the most abundant fatty acid, followed by linoleic, oleic and stearic acid.

The second approach to reduce the TOC value of HTC process water is photocatalysis (Chapter 5.6), which was tested homogeneously with the Fenton's reagent (Chapter 5.6.1) and heterogeneously with nanoparticles of titanium dioxide (Chapter 5.6.2).

Besides the illumination, Fenton's reagent requires an iron catalyst as well as hydrogen peroxide as reacting agents. The homogeneous method has a better reproducibility and higher degradation rates and is therefore investigated in greater detail. A wide parameter screening was done to find out the optimum reaction conditions (Chapter 5.6.2.1). Amongst it, variables like the reaction time and temperature as well as the concentrations of hydrogen peroxide and iron were varied. A maximum degradation of 75 % was achieved. These results were obtained for experiments where the complete amount of peroxide was added initially. During further tests with stepwise addition of smaller portions of hydrogen peroxide every 15 minutes, improved degradation rates of up 84 % were successfully demonstrated. At last, a comparison of the advantages and disadvantages of the homogeneous and heterogenous catalysis was done (Chapter 5.6.2.3).

The discussion of the reduction of the TOC values ends with a comparison between the cultivation of algae and photocatalysis (Chapter 5.7). Fenton's reagent has a low reaction time and is done within thirty minutes up to an hour, though it requires more chemicals. In contrast, the cultivation of algae takes up to two weeks but requires also lower amounts of nutrients. Furthermore, microalgae perform photosynthesis and eliminate CO<sub>2</sub>, in contrast to Fenton's reagent which generates CO<sub>2</sub>.

The third and last objective of this thesis is the production of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) from the biomass via a hydrolysis treatment prior to the HTC process (Chapter 5.8). This

hydrolysis was done under mild reaction conditions in a multi autoclave setup (Chapter 5.8.2). Quantitative analysis of HMF was carried out with high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with a UV-Vis-detector. Cellulose, monosaccharides or sugar-containing biomasses were hydrolyzed, giving HMF in different concentrations depending on the reaction parameters. Cellulosed had the lowest yields between 5-7 %. Fructose had the highest yields over 70 % at temperatures around 110 °C. Glucose needed higher temperatures of around 140 °C to yield around 60 % HMF.

Two effects are significant for a high yield: the formation of HMF and its follow up reactions. Low temperatures do not produce enough HMF to get high concentrations. High temperatures increase the follow up reactions and the generated HMF does not remain in the solution.

## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Motivation	2
1.2 Ziel der Arbeit	3
2 Grundlagen	4
2.1 Hydrothermale Carbonisierung	4
2.2 Geschichte der Hydrothermalen Carbonisierung	6
2.3 Hydrothermale Prozesse	7
2.4 Die Entstehung von Hydrokohle und ihre Eigenschaften	9
2.5 HTC-Prozess Parameter	12
2.5.1 Reaktionstemperatur und Aufheizraten	12
2.5.2 Reaktionszeit	15
2.5.3 Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien	17
2.5.4 Einsatz von Additiven	19
2.6 Aktivierungsmethoden in der HTC	21
2.7 HTC-Prozesswasser und seine Eigenschaften	22
2.7.1 Organische Belastung von HTC-Prozesswasser	22
2.7.2 Zusammensetzung von HTC-Prozesswasser	26
2.7.3 Entsorgungsmethoden von HTC-Prozesswasser	32
3 Methoden, Materialien und verwendete Setups	34
3.1 Verwendete Materialien	34
3.2 Experimentelle Setups	37
3.2.1 HTC-Autoklaven und Öfen	37
3.2.2 Multi Autoklaven-Setup	39
3.2.3 Setup zur Trennung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose	41
3.2.4 Fraktionierungsgang	43
3.2.4.1 Soxhlet-Extraktion	44
3.2.4.2 Isolierung der Hexan-unlöslichen Fraktion	45
3.2.4.3 Chromatographische Trennung an der Kieselgelsäule	46
3.2.4.4 Entschwefelung der aliphatischen und aromatischen Fraktion	47
3.2.4.5 Harnstoff-Addition	48
3.2.5 Aquarium zur Algenkultivierung	49
3.2.6 Setup für den photokatalytischen Abbau	52
4 Analysemethoden	55
4.1 Analyse des HTC-Prozesswassers	55
4.1.1 Bestimmung des TOC-Wertes	55
4.1.2 Bestimmung des CSB-Wertes	56
4.1.3 FT-ICR-Massenspektrometrie	58
4.1.3.1 FT-ICR-MS Analyse	58
4.1.3.2 Kalibrierung der Datensätze	59
4.1.4 Enzymatische Bestimmung von Glukose und Essigsäure	60
4.1.4.1 Enzymatische Bestimmung von Glukose	61
4.1.4.2 Enzymatische Bestimmung von Essigsäure	62
4.2 Qualitative und Quantitative Bestimmung von HMF	64

4.2.1 Qualitative Bestimmung mittels HPLC	64
4.2.2 Quantitative Bestimmung mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .	66
4.3 Klassifizierung von Lignin	67
4.3.1 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)	67
4.3.2 Infrarot-Spektroskopie (IR)	67
4.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)	67
4.4 Fettsäure-Analytik der Algenkultivierung	68
4.4.1 Massenspektrometrische Gaschromatographie (GC-MS)	69
4.4.2 Flammenionisations-Gaschromatographie (GC-FID)	69
4.5 Elementaranalyse zur Klassifizierung von Hydrokohlen	69
5 Ergebnisse und Diskussion	70
5.1 Struktureller Aufbau der Diskussion	70
5.2 HTC-Versuche	72
5.2.1 Ausbeuten der Hydrokohle und Ergebnisse der Elementaranalytik	73
5.2.2 TOC-Werte der entstandenen Prozesswasser	76
5.3 HTC-Prozesswasser-Analyse via FT-ICR-MS	80
5.3.1 FT-Massenspektrometrie	80
5.3.1.1 Elementar- und Komponentenklassen	84
5.3.1.2 Van-Krevelen-Diagramm	86
5.3.1.3 Kendrick Mass Defect Plots	92
5.3.1.4 Doppelbindungsäquivalente und Venn-Diagramme	94
5.3.1.5 Vergleich von Standardsubstraten	97
5.3.1.6 Identifizierung unbekannter Verbindungen	99
5.4 Fraktionierungsgang	100
5.4.1 Soxhlet-Extraktion	
5.4.2 Isolierung der Hexan-unlöslichen Fraktion	103
5.4.3 Chromatographische Trennung an der Kieselgelsäule	104
5.4.4 Harnstoff-Addition	106
5.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse	
5.5 Kultivierung von Mikroalgen mit HTC-Prozesswasser	
5.5.1 Kultivierungsansatz	109
5.5.2 Ergebnisse des TOC-Abbaus	
5.5.3 Zustand und Wachstum der Algen nach der Kultivierung	111
5.5.4 Ergebnisse der Fettsäure-Analytik	
5.6 Photokatalytische Abbaureaktionen	114
5.6.1 Heterogene Photokatalyse mit Titandioxid-Nanopartikeln	
5.6.2 Homogene Photokatalyse mit der Fenton-Reaktion	
5.6.2.1 Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen	
5.6.2.2 Ergebnisse des TOC-Abbaus	
5.6.2.3 Vergleich der homogenen und heterogenen Katalyse	
5.7 Vor- und Nachteile der Kultivierung von Mikroalgen und Photokatalyse	
5.8 Gewinnung von HMF mittels Hydrolyse	
5.8.1 Trennung von Lignin und Cellulose	
5.8.1.1 Organosolv-Verfahren	
5.8.1.2 Charakterisierung des Lignins	124

5.8.2 Cellulose als Basis für die HMF Gewinnung	127				
5.8.2.1 Enzymatischer Abbau von Glukose in HMF	128				
5.8.2.2 Katalytische Umwandlung von C <sub>6</sub> -Zuckern zu HMF	129				
5.8.2.3 Reaktionsansätze und verwendete Substrate	130				
5.8.2.4 Ausbeuten an HMF	132				
6 Zusammenfassung	136				
7 Literaturverzeichnis					

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Erhöhte Atmosphärenkonzentrationen ausgewählter Treibhausgase im letzte Jahrtausend <sup>[1]</sup>	
Abbildung 2	Durchschnittstemperatur in der nördlichen Hemisphäre im letzten	1
Abbildung 2	Jahrtausend <sup>[1]</sup>	2
Abbildung 3	Schematische Darstellung des HTC-Prozesses in einem Autoklaven	
Abbildung 4	HTC-Demonstrationsanlage der AVA-CO <sub>2</sub> AG in Karlsruhe <sup>[16]</sup>	
Abbildung 5	Übersichtsschema der Hydrothermalen Carbonisierung	
Abbildung 6	Verteilung der Produktspektren in Hydrothermalen Prozessen <sup>[40]</sup>	
Abbildung 7	Veränderung des Kohlenstoffgehalts der Biomasse während der HTC <sup>[39]</sup>	
Abbildung 8	Van-Krevelen-Diagramm. Gezeigt wird der steigende Grad der Karbonisierun	
G	von verschiedenen Ausgangssubstraten während des HTC-Prozesses <sup>[39]</sup>	_
Abbildung 9	REM-Aufnahmen und Größenverteilungs-Histogramme ausgewählter HTC-	
•	Versuche	13
Abbildung 10	Kalorimetrische Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung von	
	Cellulose <sup>[61]</sup>	14
Abbildung 11	TG-Analysen von Hyazinthen (links, a) und karbonisierten Hyazinthen (mittig	
	und rechts, b und c) <sup>[62]</sup>	16
Abbildung 12	Strukturidee von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in Lignocellulose-	
	Pflanzen <sup>[63]</sup>	17
Abbildung 13	Strukturidee von Lignin mit Beispielen der intramolekularen Verknüpfung	18
Abbildung 14	Änderung der morphologischen Struktur von Lignocellulose während des HT	C-
	Prozesses <sup>[71]</sup>	19
Abbildung 15	CSB/TOC-Verhältnis von HTC-Prozesswasser von städtischen Abfällen <sup>[87]</sup>	24
Abbildung 16	Übersicht relevanter Reaktionsmechanismen in der HTC <sup>[90]</sup>	26
Abbildung 17	Essig- und Propionsäure-Konzentration von HTC-Prozesswasser verschiedene	er
	Biomassen <sup>[92]</sup>	28
Abbildung 18	Furfural und Hydroxymethylfurfural-Konzentration von HTC-Prozesswasser	
	verschiedener Biomassen <sup>[92]</sup>	29
Abbildung 19	GC-MS-Analyse von HTC-Prozesswasser karbonisierter Algen (Spirulina)[99]	30
Abbildung 20	HPLC-RI-Analyse von HTC-Prozesswasser verschiedener Biomassen <sup>[99]</sup>	31
Abbildung 21	Für die HTC verwendete Autoklaven und Öfen	37
Abbildung 22	Multi-Autoklaven-Setup der Firma Biodys	40
Abbildung 23	Ablaufschema der Trennung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose	42
Abbildung 24	Übersicht des Fraktionierungsgangs (grün: Produkte/Edukte, grau: Methode	n,
	blau: Messungen)	43
Abbildung 25	HTC-Prozesswasser vor und nach dem Eintrocknen	44
Abbildung 26	Soxhlet-Extraktionsaufbau (links), das Extrakt einer Teakholz-Probe (oben	
	rechts) sowie nach dem Entfernen des Lösungsmitteln (unten rechts)	45
Abbildung 27	Schematische Darstellung der Abtrennung der Hexan-unlöslichen Fraktion	46
Abbildung 28	Schematische Darstellung der Kiesegelsäulenchromatographie	47
Abbildung 29	Einschlusskristalle von verschiedenen linearen Molekülen in Harnstoff <sup>[115]</sup>	48
Abbildung 30	Setup zur Kultivierung von Mikroalgen in HTC-Prozesswasser	50
Abbildung 31	Beleuchtetes Setup zur Kultivierung von Mikroalgen	51

Abbildung 32	Kleines Setup für den photokatalytischen Abbau 5	53
Abbildung 33	Setup für den photokatalytischen Abbau mit Quecksilberdampflampe 5	53
Abbildung 34	Verwendetes TOC-Messgerät der Firma Shimadzu 5	55
Abbildung 35	Verwendete Stammlösungen zur Bestimmung des CSB-Wertes5	6
Abbildung 36	Schema zur Probenvorbereitung im FT-ICR-MS5	8
Abbildung 37	Verwendetes FT-ICR-MS-Gerät der Firma Bruker5	59
Abbildung 38	Verwendetes UV-Vis Spektrometer der Firma Varian 6	50
Abbildung 39	Enzymatischer Glukoseabbau6	51
Abbildung 40	Entstehung des Chinonimin-Farbstoffs einer glukosehaltigen Probe 6	52
Abbildung 41	Enzymatischer Essigsäureabbau6	53
Abbildung 42	HPLC-Gradient für die Detektion von HMF6	54
Abbildung 43	Verwendetes HPLC-DAD-System zur Detektion von HMF 6	55
Abbildung 44	NMR-Spektrum von HMF6	6
Abbildung 45	Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der Diskussion	<sup>7</sup> 0
Abbildung 46	Ergebnisse der Karbonisierung von Reishülsen von Kalderis et al. [122]	74
Abbildung 47	Vergleich ausgewählter TOC-Werte	
Abbildung 48	FT-ICR-MS-Massenspektren verschiedener Proben	32
Abbildung 49	Grafische Darstellung der Komponentenklassen	35
Abbildung 50	Van-Krevelen-Diagramme von Coco_180-220_12 8	37
Abbildung 51	Ausschnitt der Van-Krevelen-Diagramme von Coco_180-220_12	38
Abbildung 52	Van-Krevelen-Diagramm von Sumpfgewässern von Sleighter et al. [138] 8	39
Abbildung 53	Van-Krevelen-Diagramm von Coco_180_6 mit Ursprungs-Cluster9	90
Abbildung 54	Reaktionswege im Van-Krevelen-Diagramm. links: Abwasser einer McDonalds	
	Produktionsanlage <sup>[140]</sup> , rechts: Coco_180_69	)1
Abbildung 55	Vergrößerter Abschnitt des Kendrick Mass Defect Plot von Coco_180-220_6. 9	)2
Abbildung 56	Kendrick Mass Defekt Plot von Coco_180-220_69	
Abbildung 57	Venn-Diagramm von Coco_180-220_129	)4
Abbildung 58	Vergleich der Doppelbindungsäquivalente probenspezifischer Verbindungen	
	von Coco_180_12 und Coco_220_129	
Abbildung 59	Venn-Diagramme aller Coco-Proben in Abhängigkeit der Reaktionszeit 9	
Abbildung 60	Venn-Diagramm von Cell_180_6, Lig_180_6 und LigCell_180_69	<del>)</del> 7
Abbildung 61	Venn-Diagramm von Coco_180_6 und der Schnittmenge von LigCell_180_6,	
	Cell_180_6 und Lig_180_69	
Abbildung 62	Mögliche Strukturen von C₁₃H₀O₄9	
Abbildung 63	Alterungsprozess von HTC-Prozesswasser von Kokosnussschalenpulver 10	
Abbildung 64	Zusammenfassung der Ergebnisse des Trennungsganges	
Abbildung 65	Ergebnisse des TOC-Abbaus der Kultivierung von Mikroalgen	
Abbildung 66	Aufnahmen der Mikroalgen nach der Kultivierung	
Abbildung 67	Quantitative Fettsäure-Analytik der Algen verglichen mit Du et al. [158]	
Abbildung 68	Photokatalytischer TOC-Abbau mit Titandioxid von RGül_200_8	
Abbildung 69	Ergebnisse des Farbstoff-Abbaus der Fenton-Reaktion von Kang et al. [167] 11	
Abbildung 70	Einfluss des Wasserstoffperoxid-TOC-Verhältnisses auf die Fenton-Reaktion11	
Abbildung 71	Einfluss des Eisen-TOC-Verhältnisses auf die Fenton-Reaktion	
Abbildung 72	HPLC-DAD-Chromatogramm vor und nach der Fenton-Reaktion 11	19

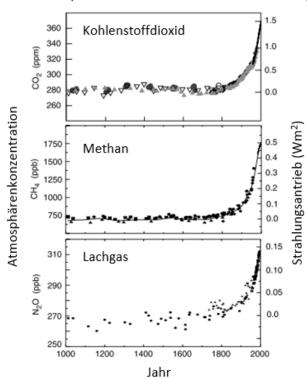
Abbildung 73	IR-Spektren ausgewählter Lignine. Unten: Eigene Messungen, Oben:	
	Vergleichsspektrum von Liu et al. [169]	25
Abbildung 74	TGA-Kurven mit Ableitung von Lignin aus Teak-Holz [113]	26
Abbildung 75	Ergebnisse für die HMF-Produktion mit Metallchloriden von Chan et al. [178] . 12	29
Abbildung 76	Ergebnisse der Umwandlung von Glukose in HMF13	30

## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1	Prozessbedingungen, elementare Zusammensetzungen der Hydrokohle und	
	Brennwerte von Versuchen mit Gärresten <sup>[52]</sup>	1
Tabelle 2	Kugeldurchmesser und Ausbeute von verschiedenen HTC-Versuchen mit	
	Glukose <sup>[60]</sup>	2
Tabelle 3	Eigenschaften der Hydrokohle aus HTC-Versuchen bei 240 °C mit Hyazinthen <sup>[62]</sup> 1	5
Tabelle 4	Übersicht der HTC-Ergebnisse mit Zeolithen von Humme et al. [76]	0
Tabelle 5	Zusammensetzung von HTC-Prozesswasser von Klärschlamm (4 h, 220 °C)[86] 23	3
Tabelle 6	Ergebnisse der Karbonisierung von organischen Resten einer Olivenfabrik <sup>[88]</sup> 2	5
Tabelle 7	Eigenschaften der Hydrokohle aus Zirkulations-Versuchen von gepressten	
	Weintrauben (GP), Orangen (OP) und Hühnerstreu (PL)[112]	3
Tabelle 8	Prozesswasser-Eigenschaften aus Zirkulations-Versuchen von gepressten	
	Weintrauben (GP), Orangen (OP) und Hühnerstreu (PL)[112]	3
Tabelle 9	Liste aller kommerziell erworbenen Chemikalien	
Tabelle 10	Liste aller kommerziell erworbenen Materialien	6
Tabelle 11	Liste aller nicht kommerziell erworbenen Materialien 30	6
Tabelle 12	Biomassen mit entsprechenden Kürzeln für die Probennomenklatur	2
Tabelle 13	Übersicht der Ergebnisse der Hydrokohle-Charakterisierung von Reishülsen 73	3
Tabelle 14	Vgl. der Erg. von Kalderis et al. von der Karbonisierung von Reishülsen <sup>[122]</sup>	4
Tabelle 15	Vergleich der Ergebnisse von Kang et al. von Cellulose und Lignin <sup>[58]</sup>	5
Tabelle 16	Vergleich der TOC-Werte von Rinder- und Schweinegüllen	6
Tabelle 17	Ergebnisse der Karbonisierung von Schweinegülle von Ekpo et al. [123]	8
Tabelle 18	Sämtliche im FT-ICR-MS gemessenen Proben	3
Tabelle 19	Element- und Komponentenklassen von Coco_180-220_12 84	4
Tabelle 20	Vgl. des TOC von Prozesswasser, Dampfphase und deren Essigsäure-Gehalt 103	1
Tabelle 21	Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen und des Eindampfens 102	2
Tabelle 22	Ergebnisse der Trennung der Hexan-löslichen und -unlöslichen Fraktion 103	3
Tabelle 23	Ergebnisse der Säulenchromatographie der Fraktionen B, C und D 104	4
Tabelle 24	Ausgewählte Ergebnisse der Harnstoff-Addition 100	6
Tabelle 25	Vor- und Nachteile der Kultivierung von Algen und dem Fenton-Prozess 123	2
Tabelle 26	Ergebnisse der Lignin- und Cellulose-Gehaltsbestimmung	3
Tabelle 27	Ergebnisse von Simeonov et al. zur Produktion von HMF aus Glukose <sup>[175]</sup>	8
Tabelle 28	Ergebnisse der HMF-Gewinnung mit Vergleichsliteratur	2

# 1 Einleitung

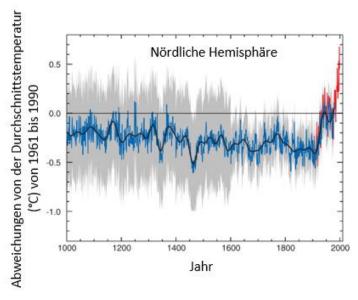
Die globale Temperatur wird aufgrund des Klimawandels in den nächsten Jahrzehnten weiter ansteigen. Grund dafür sind die fortschreitenden Ausstöße an Treibhausgasen, wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid. Der Klimawandel ist schon lange nachgewiesen und keinesfalls mehr eine Ungewissheit<sup>[1-3]</sup>. Gleichzeitig wächst die Weltbevölkerung jedes Jahr weiter. Schätzungen belaufen sich auf knapp 10 Milliarden Menschen im Jahre 2050<sup>[2]</sup>. Klar ist, dass mehr Menschen entsprechend mehr Energie benötigen und folglich noch mehr Kohlenstoffdioxid den Klimawandel ankurbelt.



Globale Atmosphärenkonzentration von drei Treibhausgasen

**Abbildung 1** Erhöhte Atmosphärenkonzentrationen ausgewählter Treibhausgase im letzten Jahrtausend<sup>[1]</sup>

In Abbildung 1 ist klar zu erkennen, dass die Atmosphärenkonzentrationen von Treibhausgasen wie Methan, Lachgas und Kohlenstoffdioxid in den letzten 200 Jahren mit Beginn des Industriezeitalters rasant zugenommen haben. Dies ist auf die Verbrennung fossiler Rohstoffe zurückzuführen. Dieser Anstieg könnte durch Einsparungen in den Emissionen reduziert werden.



**Abbildung 2** Durchschnittstemperatur in der nördlichen Hemisphäre im letzten Jahrtausend; blau: Daten von Thermometern; rot: Daten von Eisborkernen, Baumholz oder historischen Überlieferungen<sup>[1]</sup>

Abbildung 2 verdeutlicht die damit zusammenhängende Erdoberflächentemperatur, die in der nördlichen Hemisphäre in diesem Zeitrahmen kongruent gestiegen ist. Um diesem Trend entgegenzuwirken, muss der Einsatz erneuerbaren Energien ausgebaut werden. Dazu zählt auch der Bereich der Bioenergie, in dem Biomassen energetisch und auch stofflich genutzt werden. Hier ist es möglich Kohlenstoffdioxid einzusparen und somit den Klimawandel zumindest zu verlangsamen. Klar ist mittlerweile, dass eine weltweite Verwirklichung über das Pariser Klimaabkommen<sup>[4]</sup> unrealistisch ist. Selbst Deutschland als ehemaliger Vorreiter im Bereich der Erneuerbaren Energien ist weit davon entfernt seine Ziele einzuhalten. Besiegelt wurde das Scheitern des Abkommens mit dem geplanten Austritt der USA im Jahre 2020 unter der Regierung der Republikaner unter Donald J. Trump<sup>[5]</sup>.

#### 1.1 Motivation

Biomasse ist in vielen Teilen der Erde im Überfluss vorhanden. Nicht selten ist die Entsorgung ein Problem, insbesondere in stark bevölkerten Regionen. Es fallen verschiedenste Arten von Biomassen und -abfall an. Diese müssen verwertet oder entsorgt werden. Hier kommt einer der großen Vorteile der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) zum Vorschein: Die Einfachheit und Flexibilität des Verfahrens. Obgleich der kontinuierliche Betrieb einer Anlage noch Probleme mit sich bringt, stellt der Batch-Betrieb heutzutage keine Herausforderung mehr da. So gut wie jede Biomasse kann in der Hydrothermalen Carbonisierung verwertet werden. Es spielt keine Rolle ob es sich um harte, weiche, trockene oder feuchte Biomassen handelt. Ein Vorteil gegenüber dem Verbrennen ist nicht nur die eingesparte Menge an Kohlenstoffdioxid, sondern auch, dass feuchte Biomassen keinerlei Trocknungsbedarf haben. Für die Reaktion wird Wasser zugegeben, so dass eine Trocknung unnötig ist.

Ein weiterer großer Vorteil ist, dass als Produkt eine Hydrokohle entsteht, welche ein großes Potential zur stofflichen Verwertung mit sich bringt. Natürlich könnte diese Hydrokohle ebenfalls zur energetischen Verwertung verbrannt werden, so würde jedoch kein Kohlenstoffdioxid eingespart und ihr Potential verschwendet werden. Die Hydrokohle selbst kann in ihren Eigenschaften, wie beispielsweise der Porosität, modifiziert werden<sup>[6-7]</sup> und funktionelle Gruppen sind an der Oberfläche nach der Reaktion vorhanden. Dies kann zukünftig zur Anwendung als Adsorber- und Filtermaterial führen. Studien zur Adsorption von Methylenblau sind in den letzten Jahren mit Erfolg veröffentlicht worden<sup>[8-9]</sup>.

Der wahrscheinlich größte Nachteil der Hydrothermalen Carbonisierung ist die entstehende flüssige Phase, das sogenannte HTC-Prozesswasser. Obgleich einige potenziell wertvolle Verbindungen wie 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) im Prozesswasser vorhanden sind, ist die organische Belastung des Abwassers so hoch, dass eine umweltfreundliche Entsorgung nicht einfach ist. Eine Vielzahl verschiedenster organischer Verbindungen entsteht während des Prozesses. Eine kostenintensive Aufreinigung ist unverzichtbar und erschwert Unternehmen die Rentabilität einer laufenden Anlage. Gleichzeitig ist es von Seiten der Politik nicht einfach klare Richtlinien für den Prozess zu schaffen. Die Komplexität des Prozesswassers und der daraus entstehenden Hydrokohle ist schwer zu erfassen und somit ist in Deutschland jegliches Produkt aus der Hydrothermalen Carbonisierung pauschal als Abfall definiert. Eine Veredelung des Produktes ist daher nahezu unmöglich. Sogar die Ausbringung der Hydrokohle auf landschaftliche Nutzfelder ist verboten, anders als es bei Güllen der Fall ist<sup>[10]</sup>.

#### 1.2 Ziele der Arbeit

Die vermutlich größte Schwachstelle der Hydrothermalen Carbonisierung ist das entstehende Prozesswasser. Die vollständige chemische Analyse ist bis heute eine große Herausforderung und ein schneller, einfacher Weg der Charakterisierung sämtlicher enthaltener Spezies nahezu undenkbar. Der erste Fokus dieser Arbeit liegt darin neue Analyse-Methoden für das HTC-Prozesswasser zu entwickeln und zu testen. Hier werden zwei Methoden vorgestellt: Einerseits die Auftrennung des Wassers in aliphatische, aromatische und Heteroatome enthaltende Fraktionen, andererseits die Analyse mittels ultrahochauflösender Massenspektrometrie (FT-ICR-MS).

Der zweite Fokus liegt darin, die entstehenden organischen Substanzen der flüssigen Phase abzubauen. Es wird ein "grüner" Weg über die Kultivierung von Algen in HTC-Prozesswasser vorgestellt. Die einzellige Grünalge *Chlorella Vulgaris* wurde ausgewählt in diesem organisch belasteten Milieu zu leben. Als zweiter Weg wurde der photokatalytische Abbau gewählt, welcher einerseits heterogen mit Titandioxid Nanopartikeln, und andererseits homogen mit Eisensulfat und Wasserstoffperoxid studiert wurde.

Als drittes und letztes Ziel, wurde die Gewinnung von HMF, über eine der HTC vorgeschalteten Hydrolyse angestrebt. Hierfür wurde sowohl eigens aus Biomasse extrahierte als auch kommerziell erhältliche Cellulose in einem Multi-Autoklaven-Setup hydrolisiert und das entstehende HMF über Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) nachgewiesen. Ebenfalls wurden Einfachzucker wie Glukose und Fruktose hydrolisiert.

# 2 Grundlagen

Das folgende Kapitel dieser Arbeit wird einen Überblick über die wesentlichen Aspekte der Hydrothermalen Carbonisierung geben. Angefangen bei den Grundprinzipien (2.1) wird anschließend eine kurze Einführung in die Geschichte des Prozesses gegeben (2.2). Danach geht es in die tiefer greifenden Grundlagen und Mechanismen (2.3). Folgend wird ein detaillierter Überblick über alle bei der HTC entstehenden Produkte gegeben (2.4). Die Eigenschaften der entstehenden Produkte sind abhängig von den gewählten Prozess Parametern (2.5), wie beispielsweise der Reaktionstemperatur (2.5.1) oder der Reaktionszeit (2.5.2). Zudem wird eine kurze Darstellung der nachgeschalteten Aktivierungsprozesse und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Hydrokohle gegeben (2.6). Abschließend folgt eine ausführliche Beschreibung des HTC-Prozesswassers (2.7) anhand der organischen Belastung (2.7.1), sowie der Zusammensetzung (2.7.2).

### 2.1 Hydrothermale Carbonisierung

Hydrothermale Carbonisierung beschleunigt die Bildung von Kohle über mehrere Millionen Jahre auf natürlichem Wege auf einige Stunden. Die natürliche Verkohlung von Pflanzenresten ähnelt dem HTC-Prozess in vielen Hinsichten. Die Kohlen aus der HTC sind jedoch keineswegs identisch mit bekannten Vertretern wie Steinkohle oder bitumenartigen Kohlen. Oft wird für die HTC-Kohle, der sogenannten Hydrokohle, der Begriff "braunkohleartig" verwendet, da Braunkohle ein ähnliches molares Verhältnis von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff aufweist. Hydrokohlen haben einen signifikant geringeren Grad der Verkohlung verglichen mit Steinkohle<sup>[11]</sup>.

Bei der HTC handelt es sich klassischerweise um ein Batch-Verfahren, welches in einem Autoklav abläuft. Ein HTC-Autoklav besteht üblicherweise aus einem Inlet (Teflon® oder Glas) und einem Mantel aus Metall (rostfreier Edelstahl). Die zu verwertende Biomasse wird zusammen mit Wasser in das Inlet vorgelegt. Gegebenenfalls werden Additive zugesetzt, was aber nicht notwendig ist, es sei denn bestimmte Eigenschaften der Hydrokohlen sollen geschaffen werden. Die eingesetzte Biomasse muss vorher nicht getrocknet werden, da Wasser zugegeben wird. Dies ist ein großer Vorteil der HTC gegenüber Alternativ-Verfahren wie der Pyrolyse<sup>[12-13]</sup>.

Das gefüllte Inlet wird nun in den Mantel gesetzt und versiegelt (Abbildung 3). Die einfachste Form der Versiegelung ist die Verschraubung mit Stahlschrauben. Die festgezogenen Schrauben pressen den Deckel auf einen Dichtungsring, welches das System von außen abschließt. Ebenfalls gibt es bei größeren Autoklaven die Möglichkeit mit einer stabilen Schnalle aus Stahl den nötigen Druck aufzubringen. Sehr kleine Systeme können mit einer einfachen Verschraubung des Deckels auf den Mantel geschlossen werden.

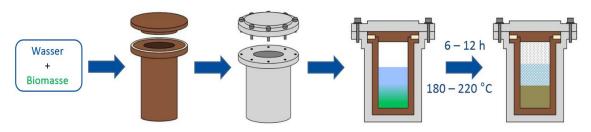


Abbildung 3 Schematische Darstellung des HTC-Prozesses in einem Autoklaven

Der Autoklav ist nun ein von der Umgebung stofflich abgeschlossenes System. Er wird nun auf Temperaturen zwischen typischerweise 180 °C und 220 °C aufgeheizt. Je nach eingesetzter Biomasse und Ziel der Anwendung kann die Temperatur auch leicht unter oder über diesem Bereich liegen<sup>[14]</sup>. Das Aufheizen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Am simpelsten ist die Positionierung des Autoklaven in einem vorgeheizten Ofen der entsprechenden Zieltemperatur. Die heiße Luft überträgt ihre Energie an den Mantel und dieser leitet die Wärme weiter an das Inlet und schließlich zum Gemisch aus Biomasse und Wasser. Schnell wird ersichtlich, dass die Wärme viele Übergänge durchfahren muss, bis sie letztlich bei den Edukten angekommen ist. So kann es zu langen Aufheizzeiten kommen, welche unbedingt mit in Betracht gezogen werden müssen.

Das geschlossene System von Wasser und Biomasse baut enormen Druck auf, da der Siedepunkt von Wasser weit überschritten wurde. Je nach Temperatur können sich Drücke über 50 bar einstellen. Nach einer Reaktionszeit von typischerweise 6 bis 12 Stunden, wird der Reaktor wieder heruntergekühlt und die Reaktion ist abgeschlossen. Die Reaktionszeiten können je nach Ziel der Anwendung abweichen<sup>[15]</sup>. Die Zeit zum Abkühlen eines Autoklaven kann ebenfalls eine Rolle spielen. Ohne aktive Kühlung durch Eis oder kalte Luft, dauert das Abkühlen bei Raumtemperatur mindestens eine Stunde, abhängig von der Größe des Autoklaven und der Reaktionstemperatur.

Die Biomasse wurde in Hydrokohle umgewandelt, welche sich am Boden des Inlets ablagert. Das eingesetzte Wasser ist nun stark organisch belastet und hat eine intensive Färbung. Die Farben des Prozesswassers können je nach eingesetzter Biomasse und Prozessparametern variieren. Typischerweise reichen die Farben von gelb bis dunkelbraun in unzähligen Abstufungen dazwischen. Auch können die Wasser klar bis trüb sein. Zudem entstehen geringe Mengen an Reaktionsgas, welche allerdings normalerweise von keinem Interesse sind.

Abgesehen von kleinen Setups im Labormaßstab, existieren heutzutage auch viele Großanlagen. Beispielsweise hat die Firma AVA-CO<sub>2</sub> AG eine Demonstrationsanlage im industriellen Maßstab in Karlsruhe gebaut<sup>[16]</sup>. Diese wurde im Oktober 2010 in Betrieb genommen und hat ein Reaktorvolumen von 14,4 m<sup>3</sup>. Betrieben wird sie zusammen mit dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT).



**Abbildung 4** HTC-Demonstrationsanlage der AVA-CO<sub>2</sub> AG in Karlsruhe<sup>[16]</sup>

### 2.2 Geschichte der Hydrothermalen Carbonisierung

Bereits am Anfang des 20. Jahrhunderts war das Wissen über die Entstehung von Kohle kein Geheimnis mehr. Die Grundbestandteile von Pflanzen wie Cellulose, Lignin, Wachse, Harze und Fette waren bekannt. Es gab sogar Ideen über deren Entstehung ausgehend vom Formaldehyd als kleinsten Baustein<sup>[17]</sup>. Im Jahr 1928 wurde von Friedrich Bergius (geb. 11. Oktober 1884 in Breslau, †31. März 1949) erstmals die Reaktion der Hydrothermalen Carbonisierung in einer Veröffentlichung beschrieben<sup>[18]</sup>. Seine Forschung in diesem Gebiet geht allerdings zurück bis ins Jahr 1908, in dem er den Umgang mit Hochdruckapparaten unter Anleitung von Walther Nernst (geb. 25. Juni 1964 in Briesen, †18.November 1941) und Fritz Haber (geb. 9. Dezember 1868 in Breslau, †29. Januar 1934)<sup>[19]</sup> erlernte. Gleichzeitig gab es viele Studien über die Beschaffenheit von Cellulose<sup>[20]</sup> und die Idee über die Struktur von Kohle wurde immer weiter verbessert<sup>[21-22]</sup>: Ein echter Aufschwung in der Geschichte der Biomasse-Forschung.

Jedoch sank in den folgenden Jahrzenten das Interesse an der Hydrothermalen Carbonisierung. In den letzten 10 Jahren erlebte die HTC-Forschung aufgrund des steigenden Bedarfs an erneuerbaren Energien und der damit verbundenen Abfall-Entsorgung der Industrie-Nationen einen erneuten Aufschwung. Neue Charakterisierungsmöglichkeiten, wie beispielsweise die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) oder Elementaranalytik (EA), eröffnen der Forschung ganz neue Möglichkeiten. Heutzutage werden jährlich zahlreiche Publikation verschiedenster Arbeitsgruppen in diesem Themengebiet veröffentlicht. Ein bekannter deutscher Vertreter ist beispielsweise die Arbeitsgruppe der Kolloidchemie am Max-Planck-Institut um Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Markus Antonietti<sup>[23-27]</sup>. Auch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Andrea Kruse hat jährlich zahlreiche Veröffentlichungen vorzuweisen<sup>[28-32]</sup>. Doch nicht nur in Deutschland, sondern in der ganzen Welt geht die Forschung an der Hydrothermalen Carbonisierung voran, wie beispielsweise in Brasilien<sup>[33-34]</sup> oder Asien<sup>[35-38]</sup>.

Zusammen mit all den neuen Erkenntnissen aus der Forschung gibt es mittlerweile ein gesteigertes Interesse and der HTC, so dass es weltweit viele Firmen und Konzerne gibt, die großtechnische Anlagen bauen. Zwar ist der echte industrielle Durchbruch in der stofflichen Verwertung der HTC-Kohle bis jetzt noch ausgeblieben, Technologien für die energetische Nutzung und die Entsorgung von überschüssigem Bioabfall sind jedoch etabliert.

## 2.3 Hydrothermale Prozesse

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist ein Hydrothermaler Prozess (HTP). Es gibt weitere, wie beispielsweise die Hydrothermale Vergasung oder Verflüssigung (HTL). HTC wandelt Biomasse in wässriger Umgebung in Hydrokohle um. Dabei ändert sich die Struktur der Biomasse durch die herrschenden Temperaturen (180 °C – 240 °C) und Drücke (20 – 50 bar) im geschlossenen System. Dies bedeutet, dass sowohl die morphologische als auch die chemische Struktur der Biomasse verändert wird. Die morphologische Struktur umfasst Eigenschaften der Biomasse, wie beispielsweise Porensysteme, Oberflächenstrukturen oder Wasserspeicher, wohingegen die chemische Struktur den molekularen Aufbau beschreibt. Während des Prozesses wird die Biomasse in immer kleiner verwendete Bausteine zerlegt und diese beginnen sich im subkritischen, jedoch stark überhitzten Wasser zu verteilen und schließlich zu lösen. Der Kohlenstoff, der ursprünglich ausschließlich in der Biomasse vorhanden war, reichert sich in der flüssigen Phase an. Eine Vielzahl verschiedenster Abbauprodukte von Cellulose und Lignin akkumulieren sich. Welche Art von Verbindungen im Detail entstehen wird in Kapitel 2.7 dieser Arbeit diskutiert. Die im Wasser gelösten Verbindungen polymerisieren zur Hydrokohle, welche sich in seinen Eigenschaften nun sehr stark von der eingesetzten Biomasse unterscheidet.

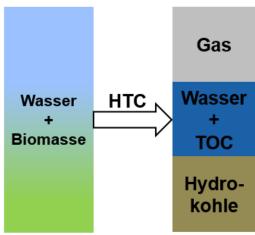


Abbildung 5 Übersichtsschema der Hydrothermalen Carbonisierung

Zeitgleich entsteht ebenfalls Gas als ein weiteres Produkt (Abbildung 5). Es handelt sich hauptsächlich um Kohlenstoffdioxid und Methan. Weiterhin entsteht Kohlenstoffmonoxid, sowie Spuren von Wasserstoff, Ethan und Propan<sup>[39]</sup>. Es muss bedacht werden, dass aufgrund des hohen Drucks genauso viel CO<sub>2</sub> im Wasser gelöst vorliegen kann, wie in das Gasphase. Die Analytik der Gasphase ist mittels Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) und Flammenionisationsdetektor (GC-FID) gut zugänglich. Üblicherweise wird eine Probe mit einem Gassammelrohr (ugs. Gasmaus) aufgenommen und dann ins GC injiziert.

Die Mengenverteilung zwischen Gas, flüssigen Produkten und Hydrokohle können sehr variabel sein. Sie ist abhängig von einer Vielzahl an Faktoren, wie dem Typ der eingesetzten Biomasse, dem Mengenanteil an Wasser oder der Reaktionstemperatur. Den höchsten Einfluss hat in den meisten Fällen die Reaktionstemperatur und damit auch gleichzeitig der korrespondierende Druck im Autoklav<sup>[40]</sup>. Gleichzeitig ist die Temperatur auch eine gut regulierbare Größe des Systems.

Bei Temperaturen über 250 °C wird in der Regel nicht mehr von Hydrothermaler Karbonisierung, sondern von Hydrothermaler Verflüssigung gesprochen. Hier entstehen hauptsächlich flüssige Produkte und wenig Hydrokohle<sup>[41-46]</sup>. Ab 400 °C beginnt die Hydrothermale Vergasung, welche überwiegend Gas als Produkt erzeugt<sup>[29, 47-48]</sup>. Klar ist, dass sowohl die Hydrothermale Verflüssigung als auch die Hydrothermale Vergasung andere Reaktionsgefäße benötigen als die Hydrothermale Carbonisierung, da die Autoklaven weder derart hohen Temperaturen noch Drücken gewachsen sind. Die Hydrothermale Vergasung erreicht Drücke bis zu 750 bar<sup>[49-50]</sup>.

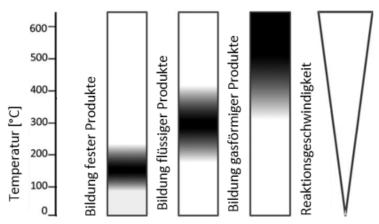


Abbildung 6 Verteilung der Produktspektren in Hydrothermalen Prozessen<sup>[40]</sup>

Mit der Temperatur steigt, aufgrund der Kinetik, auch die Reaktionsgeschwindigkeit des gesamten Systems, wie es in Abbildung 6 zu sehen ist. Bei Raumtemperatur würde die Reaktion so stark kinetisch gehemmt sein, dass sie ewig dauerte. Im Temperaturbereich der Hydrothermalen Carbonisierung verkürzt sich die Reaktionszeit bereits auf diverse Stunden. Bei der Hydrothermalen Verflüssigung werden nur Minuten benötigt und eine Hydrothermale Vergasung kann bereits nach Sekunden abgeschlossen sein.

### 2.4 Die Entstehung von Hydrokohle und ihre Eigenschaften

Das wertvollste Produkt der Hydrothermalen Carbonisierung ist die Hydrokohle. Sie hat einen mit Braunkohle vergleichbaren Brennwert, welcher zwischen 25 und 28 MJ/Kg liegt. Damit hat sie einen weitaus geringeren Brennwert als Steinkohle mit ca. 35 MJ/Kg. Jedoch hat Hydrokohle ein überzeugendes Potential der stofflichen Nutzung.

Während des HTC-Prozesses verliert die eingesetzte Biomasse anteilig Wasserstoff und Sauerstoff, gleichzeitig steigt der Kohlenstoffanteil. Manchmal wird von einer "Verkohlung" gesprochen, obgleich dieses Wort etwas unpräzise verglichen mit der Komplexität des Prozesses ist. Karbonisierung ist hier eindeutig der bessere Begriff. In HTC-Versuchen mit hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten findet eine stärkere "Verkohlung" statt, als bei milderen Bedingungen. Diese Veränderung der Biomasse ist in Abbildung 7 visualisiert.

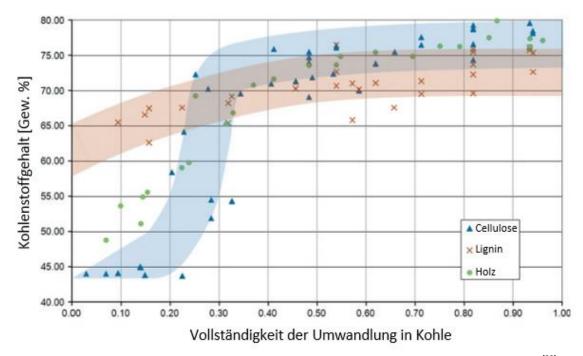
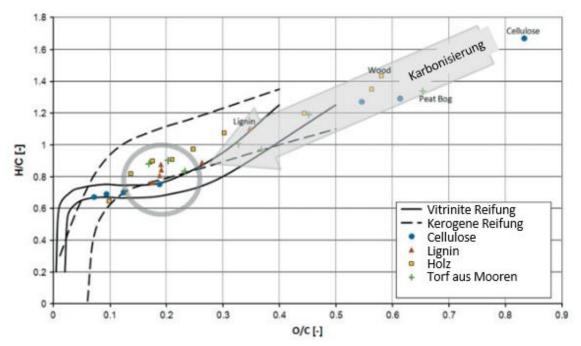


Abbildung 7 Veränderung des Kohlenstoffgehalts der eingesetzten Biomasse während der HTC<sup>[39]</sup>

Je vollständiger die Umwandlung der Biomasse, desto höher wird der Kohlenstoffanteil. Gezeigt werden Ergebnisse aus verschiedenen Untersuchungen von karbonisierter Cellulose, Lignin und Holz. Cellulose zeigt einen schnellen Anstieg des Kohlenstoffanteils ab einer Umwandlung von über 20 %. Da Holz zu einem Großteil aus Cellulose besteht, ist klar, dass ein ähnlich schneller Anstieg im selben Bereich vorzufinden sein muss. Lignin hat vor der Reaktion bereits einen ca. 20 % höheren Kohlenstoffanteil im Ausgangsmaterial als Cellulose haltige Biomassen. Trotzdem steigert sich der Kohlenstoffanteil um weitere 10 % bei einer vollständigen Umwandlung.

Ein weitere gängige Darstellung, um die Karbonisierung vom Substrat zur Hydrokohle zu beschreiben ist das Van-Krevelen-Diagramm. Es projiziert auf der Abszisse das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff und auf der Ordinate das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff.



**Abbildung 8** Van-Krevelen-Diagramm. Gezeigt wird der steigende Grad der Karbonisierung von verschiedenen Ausgangssubstraten während des HTC-Prozesses<sup>[39]</sup>

Die Zusammensetzung des Ausgangssubstrate ist in Van-Krevelen-Diagrammen normalerweise im oberen rechten Bereich bei hohen H/C- und O/C-Verhältnissen zu finden. Während des HTC-Prozesses verschiebt sich die Zusammensetzung sukzessive in den unteren linken Bereich des Diagramms bis hin zu einem Bereich, der der Zusammensetzung von Braunkohle entspricht (Abbildung 8 - Grauer Pfeil und Kreis). Es sei erneut betont, dass sich in diesem Bereich zwar die angesprochenen molekularen Verhältnisse ähneln, es sich aber keinesfalls um echt Braunkohle handelt, sondern um Hydrokohle mit Eigenschaften der Braunkohle. Eine detailliertere Beschreibung des Van-Krevelen-Diagramms wird in Kapitel 5.3.1.2 gegeben.

Durch die Karbonisierung steigt der Brennwert des Biomaterials. Dieser wird typischerweise in MJ/kg oder in kJ/mol angegeben. Über Elementaranalysen (EA) werden die C-, H-, O-, N-, S- und Asche-Anteile der Probe bestimmt und diese mit multiplikativen Faktoren versehen, welche sich zum Brennwert zusammenrechnen lassen. Hierfür gibt es standardisierte Werte und Formeln<sup>[51]</sup>. Bei Brennwerten ist also stehts zu beachten, dass die Probe meistens nicht in einem echten Kalorimeter vermessen wurde. J. Mumme *et al.* veröffentlichten 2010 eine Studie über die Hydrothermale Karbonisierung von Gärresten von Silage-Mais bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten<sup>[52]</sup>. Sie berechneten den Brennwert aus den Ergebnissen der Elementaranalysen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Tabelle 1 gegeben.

**Tabelle 1** Prozessbedingungen, elementare Zusammensetzungen der Hydrokohle und Brennwerte von Versuchen mit Gärresten<sup>[52]</sup>

Probe	Prozesspa	Prozessparameter		zusammense	etzung (%)	Element	Elementverhältnisse	
	ϑ <sub>p</sub> (°C)	$t_{\rm r}\left({\rm h}\right)$	С	Н	Oc	H/C	O/C	MJ kg <sup>-1</sup>
Gärrest	-	-	51.76	6.83	37.90	1.58	0.55	22.3
DG-08	190	2	59.13	6.75	30.72	1.37	0.39	25.4
DG-01	190	6	61.86	6.63	28.27	1.29	0.34	26.4
DG-15	190	6	60.50	6.82	29.07	1.35	0.36	26.2
DG-09	190	10	62.13	6.87	27.44	1.33	0.33	27.0
DG-12	230	2	69.68	6.82	19.71	1.17	0.21	30.3
DG-14	230	2	67.28	7.09	21.51	1.26	0.24	29.7
DG-02	230	6	72.37	7.14	15.95	1.18	0.17	32.2
DG-06	230	6	72.89	7.26	15.21	1.20	0.16	32.6
DG-10	230	6	72.65	7.15	15.63	1.18	0.16	32.3
DG-13	230	10	74.03	6.99	14.92	1.13	0.15	32.7
DG-11	230	10	74.15	7.32	13.79	1.18	0.14	33.3
DG-05	270	2	75.74	7.16	12.34	1.13	0.12	33.8
DG-03	270	6	78.68	7.44	9.61	1.13	0.09	35.6
DG-04	270	6	77.57	7.47	10.17	1.16	0.10	35.2
DG-07	270	10	78.85	7.43	8.97	1.13	0.09	35.7

Die dargestellten Werte fassen den Prozess der Karbonisierung sehr gut zusammen. Bei steigender Temperatur und Reaktionszeit, erhöht sich sukzessive der Kohlenstoffanteil der Hydrokohle. Gleichzeitig sinken Wasser- und Sauerstoffanteil, was mit dem Sinken der H/C- und O/C-Verhältnisse perfekt einhergeht. Aufgrund der steigenden "Verkohlung" steigt auch der Brennwert von 22.3 MJ/kg auf bis zu 35.7 KJ/kg.

Hydrokohlen können weiterhin hohe innere Oberflächen haben. Sie können mikro-, meso- und makroporös sein, insbesondere wenn sie nach der HTC thermisch oder chemisch aktiviert wurden<sup>[7,53-55]</sup>. Auf die Porosität und die nachgeschalteten Aktivierungsmethoden wird verstärkt in Kapitel 2.5.4 eingegangen. Auch können Hydrokohlen eine Vielzahl an funktionellen Gruppen an der inneren Oberfläche vorweisen. Da dies jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit ist, wird auf eine tiefergehende Diskussion verzichtet und lediglich auf folgende Literatur verwiesen<sup>[56]</sup>. Hier wird anschaulich beschrieben wie diese funktionellen Gruppen nachgewiesen und quantifiziert werden können, beispielsweise über Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR). Auch wird beschrieben wie die zuvor erwähnte Porosität über Gasadsorption mit der BET-Methode<sup>[57]</sup> ermittelt werden kann.

### 2.5 HTC-Prozessparameter

Eine Vielzahl an Parametern haben Einfluss auf den HTC-Prozess. Darunter fällt die bereits zuvor angesprochene Reaktionstemperatur sowie die eingesetzten Substrate, die Reaktionszeit, der pH-Wert, zugegebene Additive und das Verhältnis von Biomasse zu Wasser. Jeder Prozessparameter hat einzeln betrachtet bereits einen großen Einfluss. Zudem beeinflussen sie sich auch untereinander, so dass das Geschehen komplex und kaum nachvollziehbar wird. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit werden ausgewählte Parameter ausführlicher diskutiert. Zunächst wird die Reaktionstemperatur zusammen mit den einhergehenden Aufheiz- und Abkühlzeiten diskutiert (2.5.1). Es folgt die Beschreibung des Einflusses der Reaktionszeit (2.5.2) sowie der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien (2.5.3). Abschließend wird nur kurz über den Einsatz von Additiven gesprochen (2.5.4), da dieses Thema nicht Gegenstand des experimentellen Teils dieser Arbeit ist.

#### 2.5.1 Reaktionstemperatur und Aufheizraten

Wie in den vorigen Kapiteln beschrieben hat die Reaktionstemperatur den vermutlich größten Einfluss aller Parameter. Üblich sind Temperaturen zwischen 180 °C und 240 °C. Eine HTC-Reaktion bei hoher Temperatur und kurzer Reaktionszeit zeigt immer einen signifikant höheren Grad der Karbonisierung als eine bei niedriger Temperatur und langer Reaktionszeit.

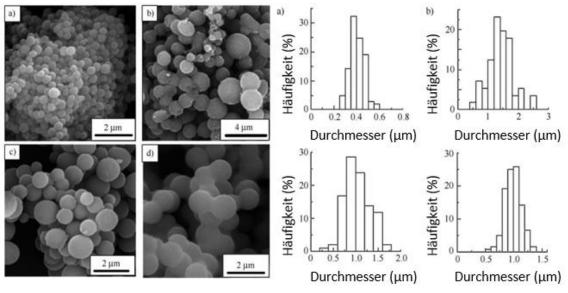
Der Grund dafür ist, dass bestimmte Reaktionsmechanismen der HTC erst bei höheren Temperaturen ablaufen. Auf diese Mechanismen wird in einem späteren Kapitel im Detail eingegangen (2.7). Bei der Hydrothermalen Karbonisierung von Glukose, einem Standard-Substrat in der HTC-Forschung<sup>[13, 20, 50, 58]</sup>, entstehen bereits ab 160 °C geringe Mengen an Hydrokohle. In dem Temperaturbereich von 160 °C bis 180 °C entsteht eine Kohle, welche hauptsächlich aus verknüpften Furan-Derivaten besteht. Bei Temperaturen bis zu 230 °C treten verstärkt kondensierte aromatische Bindungen auf<sup>[59]</sup>. Die zugrunde liegenden Reaktionen sind somit stark von der Temperatur abhängig.

Im Folgenden wird die Hydrothermale Carbonisierung von Glukose tiefer im Detail betrachtet. Im Jahr 2009 veröffentlichten M. Sevilla *et al.* eine Studie genau zu diesem Thema. Sie diskutierten die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Sacchariden in Abhängigkeit der Temperatur<sup>[60]</sup>. Neben Glukose wurden auch Stärke und Saccharose untersucht.

Tabelle	2	Kugeldurchmesser un	d Ausbeute	e von verschieder	nen HTC-\	Versuchen mit Glukose <sup>[60]</sup>
---------	---	---------------------	------------	-------------------	-----------	---------------------------------------

Probe	c	T	t	Kugeldurchmesser	Ausbeute
	$[\operatorname{mol} L^{-1}]$	[°C]	[h]	[µm]	[%]
HC-G1	0.50	170	4.5	$0.40 \ (\pm 0.06)$	1.5
HC-G2		180		$0.44 (\pm 0.09)$	5.1
HC-G3		190		$1.2 (\pm 0.3)$	9.4
HC-G4		210		$1.2 (\pm 0.3)$	28
HC-G5		230		$1.4 (\pm 0.4)$	36
HC-G6	0.50	170	15.0	$1.0 (\pm 0.3)$	6.0
HC-G7		180		$1.9 (\pm 0.8)$	15
HC-G8	1.00	190	4.5	$1.4 (\pm 0.3)$	26
HC-G9	1.00	230	1.0	$0.92 (\pm 0.08)$	31
HC-G11		240		$1.9 (\pm 0.2)$	43
HC-G10	1.00	240	0.5	$1.0 (\pm 0.1)$	37

Wie in Tabelle 2 zu sehen ist, steigt mit der Temperatur auch die Ausbeute an Hydrokohle. Es ist zu beachten, dass bei weiterer Erhöhung der Temperatur über 240 °C die Ausbeute wieder sinken würde, da der Bereich der HTC verlassen wird mit Übergang in die Hydrothermale Verflüssigung (HTL, Abbildung 6). Es bilden sich Partikel mit der Morphologie einer Kugel. Die Sphären weisen eine geringe Größenverteilung auf und sind im Gesamten sehr einheitlich aufgebaut. Sie haben keine hohe innere Oberfläche, da sie über kein Porensystem verfügen. Die BET-Oberflächen sind in allen Versuchen <3 m²/g. Der Durchmesser der Sphären ist manipulierbar durch Parameter wie der Temperatur, der Reaktionszeit und der Verdünnung der wässrigen Glukoselösung. In Abbildung 9 werden Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (REM) der Kugeln mit zugehöriger Größenverteilung im Histogramm dargestellt.



**Abbildung 9** REM-Aufnahmen und Größenverteilungs-Histogramme ausgewählter HTC-Versuche a) HC-G1, 0.5 M, 170 °C, 4.5 h; b) HC-G5, 0.5 M, 230 °C, 4.5 h; c) HC-G6, 0.5 M, 170 °C, 15 h; d) HC-G10, 1.0 M, 240 °C, 0.5 h

Die Kugeln sind in allen Aufnahmen gut zu erkennen. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur von 170 °C (Abbildung 9a) auf 230 °C (Abbildung 9b) erhöht sich die Durchschnittsgröße der Partikel um mehr als das Dreifache, nämlich von  $0.4~\mu m$  auf  $1.4~\mu m$ . In diesem Fall sorgt die Verlängerung der Reaktionszeit ebenfalls für eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser. Jedoch ist dieser Einfluss bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie jener der Temperatur. Bei konstanten 170 °C wurde die Reaktionszeit mehr als verdreifacht, von 4.5~h (Abbildung 9a) auf 15.0~h (Abbildung 9c). Dennoch sind die Partikel mit  $1.0~\mu m$  Durchmesser immer noch kleiner als bei erhöhter Temperatur. Zudem wurde die Konzentration der Glukose und damit das Biomasse zu Wasser Verhältnis verdoppelt (Abbildung 9d). Dies führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Kugeldurchmesser auf  $0.92~\mu m$ .

Es wurde gezeigt, dass die Temperatur sowohl auf molekularer Ebene als auch in der Morphologie der Hydrokohle entscheidenden Einfluss hat. Zuletzt soll nun das thermische Verhalten beim Aufheizen und Abkühlen diskutiert werden. Zuerst muss betont werden, dass Autoklaven aufgrund ihres Aufbaus und Materials thermisch träge Systeme sind und viel Wärmeenergie benötigen, um auf die Solltemperatur zu kommen. Wie zuvor beschrieben kann die Regelung der Temperatur über Heizmäntel erfolgen, welche über eine Mess- und Regeltechnik strominduziert betrieben werden. Andererseits können die Autoklaven in einem Ofen platziert werden, welcher bereits über ein eigenes Regelsystem verfügt. Die Temperatur kann sich jedoch, aufgrund der Trägheit des Systems, niemals auf einen konstanten Wert einstellen. Auch teure kommerzielle Systeme schaffen es nicht eine Temperatur von 200 °C exakt über mehrere Stunden zu halten. Schwankungen im Bereich von 3-4 °C sind hier nichts Ungewöhnliches. Noch sensibler ist die Temperatursteuerung beim Aufheizen und Abkühlen. Wird der Autoklave im Ofen platziert, ist die Temperatur im inneren des Autoklaven nicht direkt nachvollziehbar. Hier kann nur auf die im Ofen eingestellte Temperatur zurückgegriffen werden. Die Aufheizzeit ist daher ebenfalls stark abhängig von der Luftzirkulation im Ofen und der daraus resultierenden Wärmeübertragung. Es bietet sich der Vergleich zu einem Backofen an, welcher mit "Umluft" betrieben schneller backt als auf "Ober- und Unterhitze". Aufheizzeiten von über einer Stunde sind selbst im stark luftzirkulierenden Ofen keine Seltenheit und sollten daher immer bei der Wahl der Reaktionszeit mit bedacht werden. Moderne Autoklaven-Systeme mit Heizmänteln und Innenthermometer haben hier einen klaren Vorteil: Durch die Messung der Temperatur im Autoklaven selbst kann der Zeitpunkt des Erreichens der Solltemperatur abgelesen, oder bei gut geregelten Systemen sogar exakt prognostiziert und eingestellt werden.

Wäre der Autoklav lediglich mit Wasser befüllt und enthielte keine Biomasse, wäre nun das Ende dieser Problematik erreicht. Jedoch ist klar, dass die Biomasse, sobald sie anfängt sich aufzulösen oder zu reagieren, selbst Reaktionswärme erzeugt, welche sich wiederum auf die innere Temperatur auswirkt. A. Funke und F. Ziegler der Technischen Universität Berlin haben hierzu im Jahr 2011 eine interessante Vergleichsstudie angeführt<sup>[61]</sup>. Darin wurde in einem kalorimetrischen Setup die bei der HTC entstehende Wärme in Echtzeit gemessen. Zwar liegt die Standardabweichung bei diesem Verfahren bei bis zu 32%, jedoch werden die entstehenden Wärmemengen sichtbar.

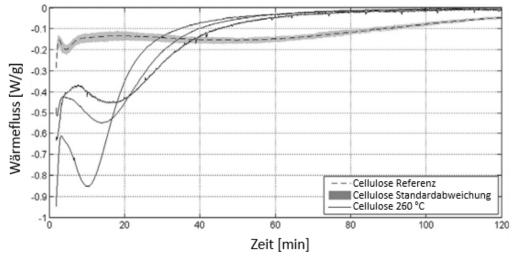


Abbildung 10 Kalorimetrische Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung von Cellulose<sup>[61]</sup>

In Abbildung 10 wird die Zersetzung von Cellulose in der HTC im kalorimetrischen Setup dargestellt. Das Experiment dauert 600 Minuten, es werden jedoch nur die ersten 120 Minuten dargestellt. Es ist zu sehen, dass in den ersten 20 Minuten eine große Menge an Wärme entsteht. Sie entspricht 1.08 MJ/kg für die 260 °C Probe. Dies zeigt eindeutig, dass während des Prozesses große Mengen an Energie freigesetzt werden. In diesem Beispiel wurde lediglich Cellulose eingesetzt. Biomassen mit hohen Lignin- oder Hemicellulose-Anteilen verhalten sich wiederum thermisch anders, so dass es auch hier schnell kompliziert werden kann. Dies wird im Ergebnisteil dieser Arbeit durch eigene Messungen mittels Thermogravimetrie (TGA) oder Kalorimetrie (DSC) bestätigt.

#### 2.5.2 Reaktionszeit

Als nächster wichtiger Parameter wird die Reaktionszeit diskutiert. Typische Reaktionszeiten in der HTC liegen zwischen 4 und 12 Stunden. Karbonisierungsreaktionen, die länger als einen Tag dauern sind selten und wenig untersucht. Einerseits ist der Aufwand, sowohl zeitlich als auch energetisch, ist bei derart langen Reaktionszeiten zu hoch. Viel entscheidender ist jedoch, dass es oftmals gar keinen wirklichen Unterschied macht, ob eine Hydrothermale Carbonisierung 12 oder 24 Stunden läuft. Die Produkte verändern sich bei langen Laufzeiten nur noch wenig. Typischerweise findet in den ersten 6 Stunden der HTC die größte Veränderung der Biomasse statt. Bis hin zu 12 Stunden Reaktionszeit werden die Effekte immer kleiner, ehe sie in Langzeitversuchen kaum mehr messbar sind. Y. Gao *et al.* führten 2013 Karbonisierungsversuche mit Hyazinthen durch, mit besonderem Augenmerk auf die Reaktionszeit von 30 Minuten sukzessive auf 24 Stunden erhöht wurde.

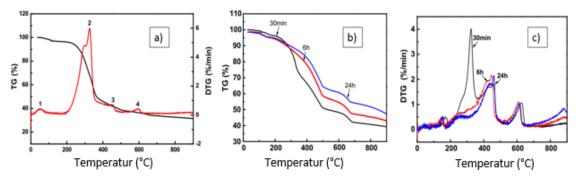
 Tabelle 3
 Eigenschaften der Hydrokohle aus HTC-Versuchen bei 240 °C mit Hyazinthen [62]

	vor	Reakti	Reaktionszeit (h)											
	Reaktion	0.5	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	24
C (%)	29.75	44.26	45.99	44.45	46.51	44.63	48.97	44.76	47.2	44.45	47.07	45.57	46.39	46.46
H (%)	5.41	4.29	4.22	4.05	4.09	4.12	4.63	4.29	4.3	4.11	4.46	3.75	3.6	3.98
O (%)	24.7	24.01	17.96	17.48	13.76	13.67	14.47	13.21	13.15	13.4	11.81	12.54	12.71	13.31
N (%)	2.03	2.5	2.89	2.78	2.8	2.86	2.77	3.05	2.9	3.02	2.98	3.11	2.93	3.07
Asche (%)	38.11	24.94	28.94	31.24	32.84	34.72	29.16	34.69	32.45	35.02	33.68	35.03	34.37	33.18
HHV (MJ/kg)	13.78	16.83	18.41	17.72	19.15	18.58	20.63	18.95	19.8	18.55	20.23	18.56	18.6	19.06
H/C	2.18	1.16	1.1	1.09	1.05	1.11	1.34	1.51	1.1	1.11	1.14	0.99	0.94	1.03
O/C	0.62	0.45	0.29	0.29	0.22	0.23	0.22	0.22	0.21	0.23	0.19	0.21	0.21	0.21
N/C	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Gao *et al.* Die Eigenschaften der Hydrokohle ändern sich nach 6 Stunden Reaktionszeit nur noch wenig. Nirgends sind klare Trends zu erkennen, welche nicht im normalen Messfehlerbereich liegen. Lediglich im Wasserstoffgehalt ist nach 18 Stunden ein minimaler Abwärtstrend erkennbar.

Deutlich ausgeprägt sind die Trends in den ersten Stunden der Reaktion. Der Kohlenstoffgehalt steigt bereits nach einer halben Stunde von knapp 30 % auf ca. 45 %. Der Sauerstoffgehalt sinkt in der ersten 6-8 Stunden von 24.7 % sukzessive auf 13.67 % und stagniert dann in Bereichen zwischen 12 % und 14 %. Der Brennwert steigt innerhalb von 8 Stunden von 13.78 MJ/kg auf 20.63 MJ/kg an und verändert sich danach ebenfalls kaum noch. Die molaren Verhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verhalten sich entsprechend. Stickstoff ist in geringem Maße in allen Proben zu finden.

Gao *et al.* führten auch Thermogravimetrische Analysen (TGA) mit den Hydrokohlen durch. Diese werden in der folgenden Abbildung 11 dargestellt.



**Abbildung 11** TG-Analysen von Hyazinthen (links, a) und karbonisierten Hyazinthen (mittig und rechts, b und c)<sup>[62]</sup>

Die ursprüngliche Pflanze (a) zeigt bei 300 °C eine starke Abbaustufe mit einem ausgeprägten Signal in der entsprechenden Ableitung. Dieses starke Signal ist in den karbonisierten Proben nur noch bei der 30 Minuten Probe (b + c) zu sehen. Nach 6 Stunden ist es vollkommen verschwunden. Zudem ist klar zu erkennen, dass sich der Verlauf der TGAs nach 6 und 24 Stunden ähnelt. Die 24 stündige Probe liegt zwar noch sichtbar über der 6 stündigen (b), die Ableitungen sind sich jedoch so ähnlich, dass sie einen nahezu identischen Verlauf zeigen (c).

In der Literatur herrscht weitestgehend Einigkeit darüber, dass Langzeitversuche in der HTC oft keine große Veränderung der Produkte mit sich bringen<sup>[7, 63]</sup>. Beispielsweise untersuchten Lei *et al.* die Karbonisierung von Maispflanzen mit Reaktionszeiten von bis zu 44 Stunden ohne nennenswerte Veränderungen in FT-IR-Spektren oder den elementaren Zusammensetzungen zu beobachten<sup>[64]</sup>. Lediglich an der Oberfläche konnten durch XPS-Auswertungen geringfügige Unterschiede aufgezeigt werden. Auch He *et al.* konnten keine Veränderungen in Ihren IR-Studien von karbonisierten Klärschlämmen nach einer Dauer von 6 Stunden mehr identifizieren<sup>[65]</sup>.

#### 2.5.3 Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien

Grundsätzlich kann so gut wie jede Biomasse in der HTC in Hydrokohle überführt werden. Von Klärschlämmen über Gärreste und Bioabfälle bis hin zu überschüssigem Agrargut ist alles denkbar. Welche Eigenschaften die entstehende Hydrokohle mit sich bringt ist sehr stark vom eingesetzten Biomaterial und seiner Zusammensetzung abhängig.

Die drei Grundsubstrate Lignin, Cellulose und Hemicellulose bilden zusammen mit Wasser die Basis für alle wachsenden Lignocellulose-Pflanzen. Ihr prozentualer Gewichtsanteil ist in jeder Pflanze unterschiedlich. Ihre Funktion ist jedoch in den meisten Pflanzen dieselbe. Vor allem Cellulose bildet das Grundgerüst, welches sich aus Fasern mit teilweise kristallinen Bereichen zusammensetzt. Sie bieten der Pflanze eine hohe Zug- und Biegefestigkeit. Hemicellulose liegt aufgrund seines molekularen Aufbaus weniger kristallin vor. Das Lignin lagert sich in das Grundgerüst der Cellulose und Hemicellulose ein und sorgt für Härte und Stabilität der Pflanze. Eine veranschaulichende Darstellung wird in Abbildung 12 gezeigt.

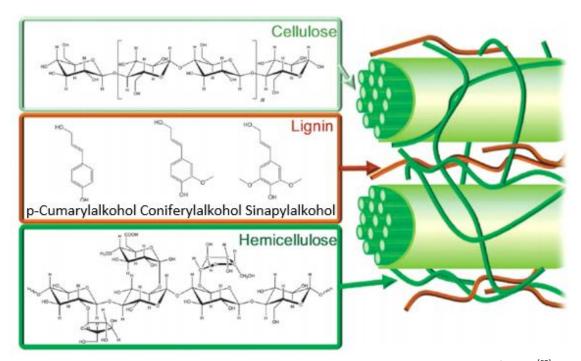


Abbildung 12 Strukturidee von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in Lignocellulose-Pflanzen [63]

Cellulose ist ein Vielfachzucker und das am häufigsten vorkommende biologische Molekül der Erde<sup>[66]</sup>. Es handelt sich um eine farb- und geruchlose pulvrige Substanz. Sie ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, auch im stark sauren pH-Bereich. Sie wird aus der linearen  $\beta$ -1,4-glycosidischen Verknüpfung tausender  $\beta$ -D-Glukose-Einheiten gebildet. Die langen Molekülketten drehen und falten sich zu höheren Strukturen.

Während Cellulose ausschließlich aus Glukose-Einheiten besteht, bildet eine Vielzahl verschiedener Monomere die Basis der Hemicellulose. Daher handelt es sich um ein organisches Heteropolymer. Hemicellulosen unterscheiden sich, abhängig davon welche Monomere miteinander verknüpft sind. Häufig vorkommende Monomere sind Pentosen wie beispielsweise Xylose, Arabinose, Mannose und Galaktose. Hemicellulose ist nicht ausschließlich  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpft, sondern kann beispielsweise auch  $\beta$ -1,2 verknüpft sein. Es handelt

sich ebenfalls um ein weiß-gräuliches geruchloses Pulver. Das Löslichkeitsverhalten ähnelt der Cellulose, jedoch ist Hemicellulose in heißer wässriger Säure löslich.

Lignin ist vom Aufbau und seinen Eigenschaften her eine völlig andere Grundsubstanz. Es setzt aus drei Monomeren zusammen: Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol<sup>[67]</sup>. Lignin kann in diversen Farben vorliegen, von dunkelgrau bis braun und schwarz. Es ist genau wie Cellulose und Hemicellulose absolut wasserunlöslich, jedoch kann es in heißen organischen Säuren gelöst werden. In Abbildung 13 wird eine Strukturidee von Lignin gegeben.

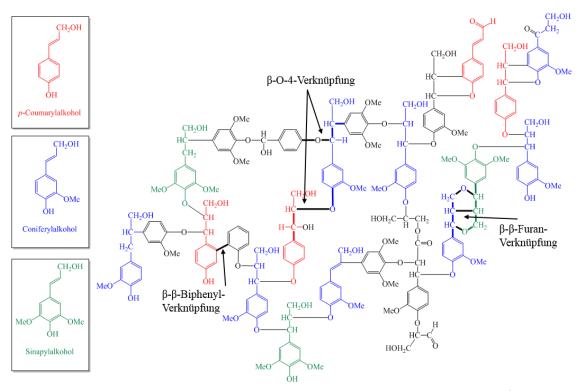
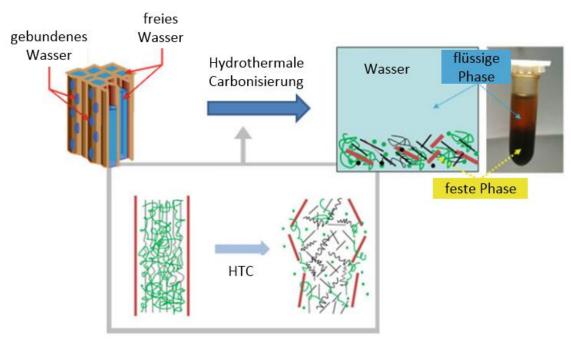


Abbildung 13 Strukturidee von Lignin mit Beispielen der intramolekularen Verknüpfung

Lignin ist ein aromatisches Bio-Polymer. Die drei Alkohole sind über verschiedene Bindungstypen miteinander verknüpft. Drei Beispiele sind in Abbildung 13 geben. Die Bindungen sind entsprechend fett markiert. Die am häufigsten auftretende Bindung ist die  $\beta$ -O-4-Verknüpfung, über dessen Spaltung bereits viel geforscht wurde [68-70]. Als weitere Beispiele sind die  $\beta$ - $\beta$ -Biphenyl- und  $\beta$ - $\beta$ -Furan-Verknüpfung dargestellt. Es gibt jedoch weitaus mehr Bindungstypen als hier dargestellt sind.

In der HTC werden die morphologischen Strukturen der Biomasse aufgebrochen. Wasserspeicher sowie chemisch gebundenes Wasser im Biomaterial werden frei und vermischen sind mit dem Reaktionswasser. Dies führt dazu, dass Lignin, Cellulose und Hemicellulose zunächst in kleinen Partikeln ungelöst vorliegen, bis sie sich schließlich im subkritischen Wasser lösen. Die folgende Abbildung 14 veranschaulicht dieses Prinzip.



**Abbildung 14** Änderung der morphologischen Struktur von Lignocellulose während des HTC-Prozesses<sup>[71]</sup>

Neben den drei Hauptbestandteilen liegen, abhängig von der gewählten Biomasse, viele weitere Verbindungen vor. Holz von Bäumen enthält hochviskose Harze, welche wiederum aus einer Vielzahl an Harzsäuren bestehen. Obst enthält meist große Mengen des Einfachzuckers Fruktose. Sonnenblumenkerne enthalten eine Vielzahl an ungesättigten Fettsäuren, dem Sonnenblumenöl. All diese Komponenten werden in der HTC mit mehr oder weniger Einfluss mitverarbeitet. Daher ist es immer problematisch Karbonisierungsversuche von verschiedenen Biomassen direkt miteinander zu vergleichen, selbst wenn die Lignin- Cellulose und Hemicellulose-Gehalte sehr nah beieinander liegen.

# 2.5.4 Einsatz von Struktur dirigierenden und katalytischen Additiven

Der Einsatz von Additiven in der Hydrothermalen Carbonisierung ist sehr vielseitig. Da der Fokus dieser Arbeit nicht auf Additiven liegt und in den Experimenten auf Additive weitestgehend verzichtet wurde, wird hier nur ein kleiner Überblick zu diesem umfangreichen Thema gegeben. Zunächst sollte unterschieden werden zwischen stöchiometrischen und katalytischen Additiven. Diese Begriffe sind in der Chemie eigentlich sehr weit voneinander entfernt, in der HTC können sie jedoch durchaus ineinander übergehen. In der klassischen Chemie sollte sich allein schon die Einwaage eines Katalysators von der Einwaage eines stöchiometrischen Additives um mehrere Größenordnungen unterscheiden. In der HTC werden große Mengen an Additiv manchmal noch "katalytisch" in der Literatur diskutiert.

Li *et al.* untersuchten den katalytischen Einfluss von Ameisensäure auf die Umwandlung von Fruktose in HTC-Reaktionen<sup>[72]</sup>. Sie bewegten sich in Bereichen von 2.5 bis 13.8 mg/l und damit in klassisch katalytischen Mengen. Die Ameisensäure konnte nach der Reaktion noch in geringen Mengen nachgewiesen werden, so dass sie nicht vollständig zersetzt wird. Hierbei handelt es sich um eine homogene Katalyse, da Ameisensäure in Wasser vollständig gelöst vorliegt. Andere Vertreter der homogenen katalytischen Additive in der HTC sind Schwefelsäure oder wasserlösliche Natriumsalze<sup>[73-75]</sup>.

Die Verwendung von heterogenen Katalysatoren in der HTC schließt wie zuvor beschrieben oft mit ein, dass in großen Mengen gearbeitet wird. Mumme *et al.* diskutierten im Jahr 2015 die katalytische Wirkung von verschiedenen Zeolithen auf den HTC Prozess<sup>[76]</sup>. Einfluss auf die Reaktion haben vor allem die sauren Zentren der Zeolithe. Sie arbeiteten mit 600 g Wasser, 50 g Biomasse (Gärreste) und 50 g Zeolith im Autoklaven und beschrieben die katalytischen Auswirkungen. Die Unterschiede waren von Probe zu Probe signifikant. Teilweise gab es hohe Verluste des Zeolithen während des Prozesses.

**Tabelle 4** Übersicht der HTC-Ergebnisse mit Zeolithen von Humme et al. [76]

Probe	Pro	zessparamo	eter	Elem	ente			Rück	gewinnu	ng (%)		Brenr	nwert
	dig. (g <sub>DM</sub> )	zeo. (g <sub>DM</sub> )	temp (°C)	C (% <sub>ODM</sub> )	Н	0 4	Asche(% <sub>DM</sub> )	DM	ODM	ash	$X_{\mathrm{Zeo}}$	J/kg <sub>DM</sub>	J/kg <sub>ODM</sub>
Zeolithe	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.27	9.77	88.96	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Gärrest	N.A.	N.A.	N.A.	47.60 (53.15)	7.07	32.62	10.45	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	21.8	24.4
MCC	N.A.	N.A.	N.A.	43.67 (43.67)	6.70	49.63	N.D.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	18.4	18.4
D-190	74.08	0	190	51.12 (55.87)	6.11	32.05	8.51	70.5	72.1	57.4	N.A.	21.7	23.8
D-230	74.08	0	230	61.68 (73.30)	5.43	13.94	15.85	45.7	43.0	69.4	N.A.	26.4	31.4
D-270	74.08	0	270	62.74 (74.95)	5.55	12.27	16.29	42.1	39.3	65.6	N.A.	27.2	32.5
DZ-190	46.30	50	190	22.06 (61.84)	3.08	16.05	57.88	78.7	65.2	88.9	0.59	9.5	26.4
DZ-230	46.30	50	230	22.89 (75.20)	2.90	10.56	62.58	73.7	52.1	90.1	0.63	10.3	33.1
DZ-270	46.30	50	270	21.28 (77.69)	2.57	9.63	65.33	71.3	45.3	90.9	0.66	9.4	33.6
C-190	76.60	0	190	42.40 (42.40)	6.85	50.58	N.D.	95.8	95.8	N.A.	N.A.	18.1	18.1
C-230	76.60	0	230	70.68 (70.68)	4.35	24.84	N.D.	47.8	47.8	N.A.	N.A.	26.6	26.6
C-270	76.60	0	270	70.88 (70.88)	4.24	24.72	N.D.	46.2	46.2	N.A.	N.A.	26.5	26.5
CZ-190	47.88	50	190	24.64 (48.29)	4.23	27.40	43.59	93.4	97.4	89.6	0.49	10.6	20.9
CZ-230	47.88	50	230	21.77 (71.00)	2.22	14.24	61.71	68.8	43.2	93.4	0.69	8.4	26.9
CZ-270	47.88	50	270	20.40 (68.41)	2.18	14.88	62.46	63.0	38.4	86.5	0.70	7.8	25.7

In Tabelle 4 sind die Resultate von Humme *et al.* zusammengefasst. Verschiedene Zeolithe wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (190 °C, 230 °C, 270 °C) getestet mit stark variierenden Brennwerten, Aschegehalten und elementaren Zusammensetzungen der Hydrokohle als Ergebnis. Zu betonen ist, dass bis zu 50 % der eingesetzten Katalysatormasse im Prozess verloren geht.

# 2.6 Aktivierungsmethoden in der HTC

Hydrokohle aus der Hydrothermalen Carbonisierung hat einen signifikant geringeren Grad der Verkohlung und weitaus geringere innere Oberflächen als Aktivkohle. Wäre es möglich, Hydrokohle ohne großen Aufwand zu aktivkohle-ähnlichem Material zu veredeln, wäre damit dem Prozess viel Gutes getan. Die veredelte Kohle hätte einen viel höheren Marktwert und ein breiteres Anwendungsgebiet, insbesondere für Filtermaterialien.

Um diesem Problem zu begegnen werden Hydrokohlen in einem zweiten Prozessschritt einer Aktivierungsreaktion unterzogen. Versuche, diesen zusätzlichen Aktivierungsschritt zu vermeiden, sind bisher nicht sehr vielversprechend, obwohl die Vorteile verlockend sind. Erst kürzlich im Jahr 2018 erforschten Ledesma *et al.* eine in-situ Aktivierung der Hydrokohle mit einem kontrollierten Strom aus synthetischer Luft als oxidierendes Gas, welche während der HTC-Reaktion in den Autoklaven geleitet wurde<sup>[55]</sup>. Auf diese Art konnte die innere Oberfläche auf 320 m²/g angehoben werden. Ungeachtet der Versuche einer in-situ Aktivierung, bleiben nachgeschaltete Aktivierungsreaktionen weiterhin Stand der Technik<sup>[7, 53]</sup>.

Nachgeschaltete Aktivierungsreaktionen werden thermisch<sup>[77]</sup> mit Wasserdampf<sup>[78]</sup> durchgeführt. Man spricht auch von einer physikalischen Aktivierung. Die Kohle wird in einem Ofen platziert, welcher sehr viel stärker beheizt wird als die HTC-Autoklaven. Typische Temperaturbereiche liegen zwischen 600 °C und 800 °C. Der Ofen wird zeitgleich mit heißem Wasserdampf geflutet. Außerdem ist es sinnvoll, die Hydrokohle vor der Aktivierung mit einem Additiv zu vermischen und fein zu mörsern. In diesem Fall wird dann nicht mehr von einer physikalischen, sondern einer chemischen Aktivierung gesprochen. Die verwendeten Additive sind beispielsweise Kaliumhydroxid<sup>[79-80]</sup>, Natriumhydroxid<sup>[81-82]</sup> oder Phosphorsäure<sup>[83]</sup>.

Bekannt ist, dass die Aktivierung mit Kaliumhydroxid die höchsten inneren Oberflächen generiert. Beispielsweise konnten Wei *et al.* nahezu 3000 m²/g nach nur einer Stunde Aktivierungszeit bei 800 °C erreichen<sup>[35]</sup>. Ihr Ziel war es, Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren herzustellen. Im Gegensatz zu den hohen Oberflächen von KOHaktivierten Hydrokohlen, erzeugen Aktivierungen mit Phosphorsäure die geringsten inneren Oberflächen. Anreize dafür gibt es trotzdem, da die Rückgewinnung des Phosphors und die Umweltverträglichkeit sehr viel besser gegenüber KOH sind<sup>[83]</sup>.

Eine besondere Stellung bei der chemischen Aktivierung nimmt das Zinkchlorid ein. Obgleich vieler Nachteile, wie Marktpreis und Korrosionskraft, ist Zinkchlorid ebenfalls in der Lage sowohl meso- als auch mikroporöse System mit hohen Oberflächen in den Hydrokohlen zu erschaffen<sup>[9]</sup>. Es kann sowohl in-situ als auch nachgeschaltet verwendet werden. Bei der in-situ Verwendung können die eingesetzten Mengen oftmals größer sein können als die eingesetzte Biomasse. Beispielsweise untersuchten Alatalo *et al.* die Karbonisierung von Fruktose in einer Mischung aus Wasser und Zinkchlorid<sup>[84]</sup>. Hier betrug der Wasseranteil der Reaktion aufgrund der enormen Mengen an Zinkchlorid lediglich 15.8 %. Es wurden 6 g Biomasse auf 9 g Zinkchlorid eingesetzt. Hier ist nur noch bedingt von einer wirklichen Hydrothermalen Carbonisierung zu sprechen, wenn fast gar kein Wasser, und mehr anorganisches Salz als Biomasse im System vorliegt. Auch H. Multhaupt beschäftigte sich an der Universität Oldenburg ausführlich mit der in-situ Aktivierung von Zinkchlorid und erzielte seine besten Ergebnisse mit großen Mengen an Salz<sup>[9]</sup>. Chen *et al.* untersuchten 2017 die nachgeschaltete Aktivierung mit Zinkchlorid im Wasserdampf gefluteten Ofen<sup>[85]</sup>. Sie erreichten 1347 m²/g bei 600 °C und einer Reaktionszeit von 90 Minuten. Ihr Ziel war die Veredelung von Bioabfällen von Tabakpflanzen.

# 2.7 HTC-Prozesswasser und seine Eigenschaften

In diesem Kapitel wird ausführlich auf das HTC-Prozesswasser mit all seinen Vor- und Nachteilen eingegangen. Für das Prozesswasser ist die alternative Bezeichnung des HTC-Abwassers auch durchaus üblich ist. In dieser Arbeit wird ausschließlich der Begriff Prozesswasser verwendet. Zunächst wird ein Überblick über die organische Belastung des Wassers im Gesamten gegeben (2.7.1). Grundlage sind hier die typischen TOC- und CSB-Werte von HTC-Prozesswasser. Danach werden in Kapitel 2.7.2 im Detail die organischen und anorganischen Zusammensetzungen des Wassers diskutiert. Es wird beschrieben, welche Verbindungen in großen Mengen entstehen und entscheidend für den HTC-Prozess sind und welche Verbindungen in kleinen Mengen zusätzlich gebildet werden. Schließlich werden sowohl aus wissenschaftlicher als auch industrieller Sicht, die Entsorgungsmöglichkeiten des Wassers angeführt (2.7.3).

Bevor in die Details der Grundbelastungen eingegangen wird, sollen zunächst die generellen prozessbedingten Probleme des Wassers angesprochen werden, um zu verdeutlichen wie schwerwiegend diese Thematik ist. Das Prozesswasser fällt in gewaltigen Mengen an. Typische Wasser zu Biomasse-Verhältnisse in der HTC liegen vor allem im industriellen Bereich bei 10:1. Dies bedeutet, dass auf jede Tonne Hydrokohle zehn Tonnen Prozesswasser entstehen. Versuche die eingesetzte Menge an Wasser zu reduzieren, sind in zweierlei Hinsicht problematisch. Einerseits wird die Durchmischbarkeit des Reaktionsvolumens schwierig. Andererseits ist, das Aufbrechen und Lösen der Biomasse in die wässrige Phase ein essenzieller Bestandteil der Hydrothermalen Karbonisierung. Bei sehr geringen Wasser-zu-Biomasse-Verhältnissen (bspw. 2:1 oder gar 1:1), ist der klassische Ablauf des Prozesses in höchstem Maße gestört. Andere Prozesse, wie beispielsweise die Vapothermale Carbonisierung (VTC) kommen mit deutlich weniger Wasser aus.

Das Prozesswasser kann leicht gepumpt und damit ohne größeren Aufwand bewegt werden. Diese Art der Beförderung ist sehr effizient und günstig. Ein weiterer unangenehmer, jedoch nicht entscheidender, Nachteil des Wassers ist sein Geruch. Dieser kann je nach eingesetzter Biomasse stark variieren und ist schwer zu beschreiben, da sich viele verschiedene Geruchsstoffe überlagern. Passende Adjektive wären faulig oder modrig bis hin zu stark aromatisch. Sind hohe Säureanteile im Wasser vorhanden wäre leicht beißend ebenfalls zutreffend.

# 2.7.1 Organische Belastung von HTC-Prozesswasser

Der gesamte organische Kohlenstoff, auch TOC-Wert (total organic carbon) genannt, ist ein Summenparameter der Umweltanalytik. Er ist ein Maß für die Verschmutzung von Wasser, Luft oder Böden. Stark organisch verschmutzte Wasser haben einen hohen TOC-Wert, saubere einen geringen. Carbonate oder andere gelöste anorganische Salze werden in wässrigen Proben nicht erfasst, da ausschließlich oxidierbarer Kohlenstoff gemessen wird. Daher ist er keinesfalls alleinstehend aussagekräftig, sondern sollte immer mit anderen Summenparametern, wie beispielsweise dem TIC (total inorganic carbon), verglichen werden. Der TOC-Wert wird üblicherweise in mg/l oder bei stark verschmutztem Wasser in g/l angegeben. Die Detektion ist heutzutage standardisiert und es gibt voll automatische kommerziell erhältlich Messgeräte, welche über nichtdispersive Infrarotsensoren (NDIR) die entstehende Menge Kohlenstoffdioxid detektieren. So ist eine einfache und schnelle Messung möglich.

Weitere wichtige Summenparameter sind der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) und der biologische Sauerstoffbedarf (BSB). Der CSB-Wert oxidiert nicht nur den Kohlenstoff, sondern alles was mit Hilfe von Oxidationsmitteln wie Kaliumdichromat oxidiert werden kann. Die CSB-Bestimmung ist jedoch für den Online-Einsatz ungeeignet, aufgrund der langen Bestimmungsdauer und gefährlicher Chemikalien.

Bei der Messung des BSB-Wertes werden Bakterien eingesetzt und hier gibt es mehrere Dinge zu beachten. Der biologische Sauerstoffbedarf beschreibt, wie viel Sauerstoff nach einer definierten Anzahl an Tagen von den Bakterien verwertet wurde. Gemessen wird bei Abwässern üblicherweise die entstehende Menge an Kohlenstoffdioxid und Stickstoffgasen, der sogenannte "ungehemmte BSB". Standardisiert ist der BSB-Wert nach 5 Tagen, der sogenannte BSB5-Wert. Dieser beinhaltet ca. 60-80 % des gesamten BSB-Wertes, dem BSB... Wie gut abbaubar ein Abwasser in der Natur ist, kann mit der Kombination von CSB- und BSB-Wert beschrieben werden. Gut biotisch abbaubare Wasser haben einen BSB5-Wert >60% des CSB-Wertes. Oftmals wird auch der Quotient aus BSB5- und CSB-Wert gebildet, welcher optimalerweise größer als 1.65 sein sollte. Die von Bakterien verwertete Menge an Sauerstoff wird so in Bezug gesetzt mit der durch Chemikalien maximal erreichbaren Menge. Ist der BSB5-Wert sehr klein gegenüber dem CSB-Wert, sind die Bakterien nicht in der Lage die schädlichen Substanzen effizient abzubauen und sie verbleiben lange in der Natur.

Nach dieser Einführung in die relevanten Summenparameter, wird nun auf die Belastung von Prozesswassern aus der Hydrothermalen Carbonisierung eingegangen. Die wichtigste Aussage soll hier vorweggenommen werden: Die organische Belastung ist grundsätzlich sehr hoch. TOC-Werte über 10.000 mg/l sind keine Seltenheit, sondern durchaus normal. Zusammen mit der Tatsache, dass immer signifikant mehr Wasser als Hydrokohle im Prozess anfällt, ist diese Thematik also wirklich ernst zu nehmen.

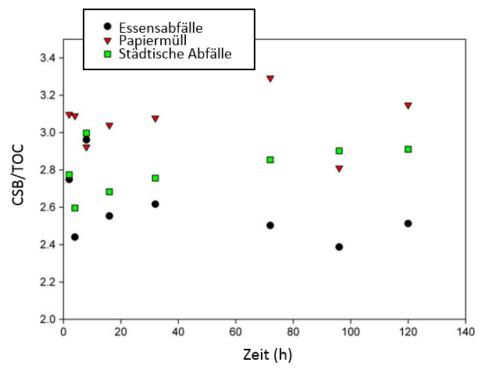
Welche Art von schädlichen Substanzen nach der HTC enthalten ist, hängt primär davon ab, welche Biomassen dem Prozess unterzogen wurden. Werden stark schwermetall-verschmutzte Materialien karbonisiert, kommen am Ende auch schwermetall-verschmutzte Abwässer heraus. Werden stark stickstoffhaltige Materialien wie Gülle verwertet, sind im Abwasser viele Stickstoffverbindungen zu erwarten. Die Karbonisierung von Klärschlämmen ist ein weit verbreitetes Thema in diesem Bereich und hier zeigt sich das angesprochene Problem. Klärschlämme sind mit Schwermetallen, Stickstoff, Phosphor und vielen weiteren Substanzen belastet. Wird dieser Schlamm in der HTC verwertet, finden sich diese Substanzen folglich auch im Prozesswasser wieder.

Tabelle 5 Zusammensetzung von HTC-Prozesswasser von Klärschlamm (4 h, 220 °C)<sup>[86]</sup>

Parameter	Messwert
CSB	30,8 g/l
$\mathrm{BSB}_5$	6,5 g/l
P	107 mg/l
N	4700 mg/l
Fe	72,5 mg/l
Ca	79,1 mg/l

J. Ohlert beschäftigte sich an der Universität Oldenburg ebenfalls mit der Karbonisierung von Klär- und Faulschlämmen<sup>[86]</sup>. In Tabelle 5 sind die Messergebnisse des Prozesswassers einer ausgewählten Klärschlammprobe dargestellt. Der CSB-Wert liegt bei 30.8 g/l. Es zeigt sich ein sehr schlechtes Verhältnis von CSB zu BSB $_5$  von ca. 4.7. Eine sehr schlechte Umweltverträglichkeit ist das Resultat.

Lu *et al.* untersuchten im Jahr 2012 die Karbonisierung von städtischem Müll, Essensabfällen und Papiermüll in Langzeitversuchen von bis zu 5 Tagen Reaktionszeit<sup>[87]</sup>. In Abbildung 15 sind in diesen Ergebnissen keine klaren Trends mit der Reaktionszeit zu erkennen. Allerdings ist eine klare Staffelung der drei untersuchten Messreihen zu sehen. Papiermüll hat das höchste und damit schlechteste CSB/TOC-Verhältnis, Essensabfälle haben das niedrigste und damit Beste. Auch hier ist anhand des hohen CSB/TOC-Verhältnissen zu erkennen, dass im städtischen Müll viele anorganische Vorbelastungen mit in den Prozess einfließen.



**Abbildung 15** CSB/TOC-Verhältnis von HTC-Prozesswasser von städtischen Abfällen<sup>[87]</sup>

Diese kritischen Ergebnisse sind jedoch größtenteils auf die hohe Vorbelastung des Biomaterials zurückzuführen. Das CSB/BSB5-Verhältnis von Prozesswasser von nicht vorbelasteten Biomaterialien ist üblicherweise deutlich niedriger und damit wesentlich verträglicher für die Umwelt. Typischerweise werden Abbauraten des BSB5 von über 65 % des CSB erreicht, was in etwa 1.5 CSB/BSB5 entspricht. Beispielsweise karbonisierten Poerschmann *et al.* im Jahr 2013 die organischen Abfälle einer Oliven verarbeitenden Fabrik<sup>[88]</sup> und erreichten reproduzierbar CSB/BSB5-Verhältnisse von etwa 1.5.

Tabelle 6 Ergebnisse der Karbonisierung von organischen Resten einer Olivenfabrik<sup>[88]</sup>

Probe	CSB (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	BSB <sub>5</sub> (g O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	TOC (g L <sup>-1</sup> )	CSB/BSB₅	BSB₅/CSB (%)
Abfälle aus Olivenfabrik	89	59	41.1	1.51	66
Karbonisierte Olivenabfälle (180°C)	66	43	32.2	1.53	65
Karbonisierte Olivenabfälle (220°C)	61	40	27.6	1.53	66

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse von Poerschmann *et al.* zusammengefasst dargestellt. Das sehr gute Verhältnis von CSB und BSB₅ sollte jedoch nicht zu stark davon ablenken, wie hoch die Grundbelastung des Wassers ist.

Auch Riedel *et al.* beschäftigten sich ausführlich mit dem Verhältnis von CSB zu BSB₅ nach der Karbonisierung von vier verschiedenen Biomassen (Cellulose, Saccharose, Holz und Getreide). Die Ergebnisse liegen in einem ähnlichen Bereich wie die von Poerschmann *et al.*, nämlich bei einer bakteriellen Abbaubarkeit von über 60 % des CSB-Wertes<sup>[89]</sup>.

Das Hauptproblem am Prozesswasser ist also nicht die biotische Abbaubarkeit der entstehenden organischen Substanzen. Nicht abbaubare Belastungen gehen im Wesentlichen schon vorher in den Prozess ein und finden sich danach lediglich wieder. Das Hauptproblem ist vielmehr die enorme Höhe der Belastung. In jeder hierfür angeführten Literatur bewegt sich die produzierte Menge an TOC im mittleren zweistelligen g/l Bereich (siehe Tabelle 6) Als Vergleich: Abwasser mit einem TOC-Wert über 100 mg/l gelten in der Regel als stark verschmutzt. HTC-Prozesswasser liegt mehrere Größenordnungen darüber.

Für diese Arbeit wurden fast ausschließlich TOC-Werte bestimmt. Für wenige ausgewählte wässrige Proben wurde mit Kaliumdichromat der CSB-Wert bestimmt, um den Grad der anorganischen Belastung abzuschätzen. Die Bestimmung eines TOC-Wertes dauert mit den zur Verfügung stehenden Gerätschaften 10-15 Minuten, die Bestimmung eines CSB-Wertes mindestens einen gesamten Arbeitstag. Gleichzeitig ist der Verbrauch an giftigen Chemikalien (u.a. Kaliumdichromat) bei der CSB-Bestimmung sehr hoch und die Methode aufgrund der Notwendigkeit der Titration aufwendig. In dieser Arbeit werden hauptsächlich nicht vorbelastete Biomaterialien eingesetzt; darunter u.a. Cellulose, Lignin, Holz oder Kokosnuss. Als einzige stark vorbelastete Proben, wurden Rinder- und Schweinegüllen karbonisiert. Hier ist mit einem hohen Anteil an Stickstoff in der wässrigen, und einem hohen Anteil Phosphor in der Hydrokohle zu rechnen. Von diesen Gülleproben wurden einige ausgewählt und zusätzlich zum TOC- ein CSB-Wert bestimmt.

# 2.7.2 Zusammensetzung von HTC-Prozesswasser

Im vorigen Kapitel dieser Arbeit wurde diskutiert, wie hoch die Belastung des Prozesswassers anhand von verschiedenen Summenparametern ist. Grundsätzlich ist sie sehr hoch, jedoch zeigen die organischen Anteile des Prozesswassers eine gute biotische Abbaubarkeit. Nun soll diskutiert werden, welche Verbindungsklassen überhaupt vorliegen. Es ist der Wechsel von der quantitativen zur qualitativen Bewertung. Auch werden Auszüge über grundlegende Reaktionsmechanismen der HTC gegeben, um die Ursprünge einiger zentraler Schlüsselkomponenten im Prozesswasser darzustellen.

Begonnen wird mit dem grundsätzlichen Ablauf einer Hydrothermalen Carbonisierung. Diesbezüglich hat A. Funke im Jahr 2012 ein sehr treffendes Schema erstellt<sup>[90]</sup> (Abbildung 16).

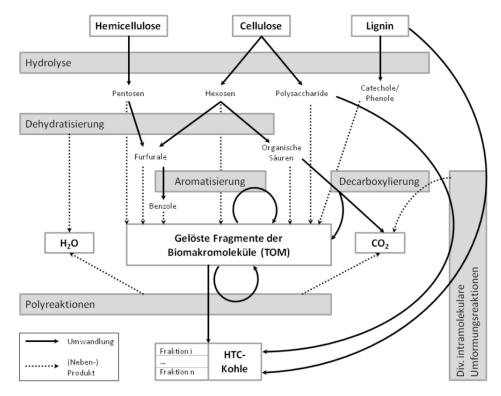


Abbildung 16 Übersicht relevanter Reaktionsmechanismen in der HTC<sup>[90]</sup>

Es wird sich auf die drei Basiskomponenten der Lignocellulose bezogen: Cellulose, Lignin und Hemicellulose. Diese werden zunächst in einer Hydrolyse in ihre Grundbausteine zerlegt. Dies geschieht bei unterschiedlichen Temperaturen. Während sich die Cellulose und Hemicellulose bereits komplett bei Temperaturen zwischen 160 °C und 180 °C zersetzen, benötigt Lignin Temperaturen oberhalb von 180 °C. Wie zuvor, in Kapitel 2.5.3 dieser Arbeit beschrieben, besteht Cellulose aus verknüpfter Glukose und somit entstehen ausschließlich C<sub>6</sub>-Folgezucker, sogenannte Hexosen. Hemicellulose bildet C<sub>5</sub>-Zucker, sogenannte Pentosen. Aufgrund der aromatischen Grundstruktur des Lignins, bildet es in der wässrigen Phase ebenfalls aromatische Verbindungen wie Phenole oder höhere aromatische Alkohole. Nach dem HTC-Prozess finden sich typischerweise all diese Verbindungen im Prozesswasser wieder, abhängig von der Reaktionszeit und Temperatur. Bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten ist die Wiederfindung von Pentosen und Hexosen unwahrscheinlich, da diese dem nächsten Schritt, der Dehydratisierung, unterliegen und in Furfurale und kurzkettige organische Säure

umgewandelt werden. Hierbei handelt sich in den meisten Fällen um die beiden Hauptbestandteile in HTC-Prozesswassern. Sie machen den Hauptbestandteil des TOC-Wertes aus. Die Dehydratisierung setzt zusätzliches Wasser frei, was jedoch keinen großen Einfluss auf die Verdünnung des Gemisches hat.

Organische Säuren haben eine oder mehrere Carboxylgruppen. Diese können in der HTC in einer Decarboxylierung Kohlenstoffdioxid freisetzen. Das CO<sub>2</sub> liegt danach entweder gasförmig über der Reaktionsmischung oder gelöst in der flüssigen Phase vor. Der Anteil des gelösten Kohlenstoffdioxids hängt stark von der Sättigung des Wassers ab. Dies lässt sich beim Filtrieren sehr gut optisch anhand der Schaum- und Bläschenbildung des Wassers erkennen. Grundsätzlich ist die Menge des gebildeten Reaktionsgases in der HTC jedoch sehr gering verglichen mit der Menge an Hydrokohle und TOC im Prozesswasser. Furfurale, Pentosen und vor allem Hexosen unterliegen in der HTC ebenfalls der Aromatisierung und bilden zusätzlich zu den Bausteinen des Lignins weitere aromatische Komponenten, wie beispielsweise Benzolderivate.

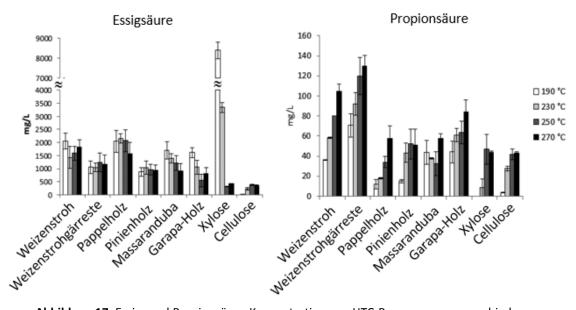
In der gezeigten Abbildung 16 findet sich am unteren Ende der Grafik ein letzter Reaktionsschritt: Die Polyreaktionen. Diese umfassen zwei Mechanismen: Einerseits die Polymerisationsreaktionen, welche aus allen im Prozesswasser befindlichen Einzelbausteinen die Hydrokohle formen, andererseits alle möglichen Nebenreaktionen zwischen allen in der Reaktionslösung vorliegenden Verbindungen.

Die Polymerisationsreaktionen sorgen zum größten Teil dafür, dass die Hydrokohle gebildet wird. Bausteine reihen sich aneinander bis zu einem Punkt, an dem sich nicht mehr löslich genug sind, um in Lösung zu bleiben. Sie fallen als Feststoff aus und formen zusammen mit den unlöslichen Resten der ursprünglichen Biomasse die Hydrokohle. Bei den Resten handelt es sich vor allem um Rückstände von Lignin, welches bei weitem nicht so gut zersetzt wird wie Cellulose oder Hemicellulose. Auch unlösliche pflanzliche Polysaccharide wie Glykogen oder Callose tragen hier ihren Teil bei. Diese Rückstände unterliegen ebenfalls den harschen Bedingungen der HTC. Dies führt dazu, dass verschiedenste intramolekulare Umformungsreaktionen stattfinden, auch wenn sie nicht in Lösung gehen. Wie groß der Anteil dieser Rückstände in der HTC-Kohle ist, ist schwierig nachzuweisen oder abzuschätzen. Klar ist jedoch, dass er bei klassischen HTC-Bedingungen geringer ist als der Anteil aus der gelösten Phase. Es bleibt jedoch ein Wechselspiel und solange sich die Biomasse nicht vollständig im subkritischen Wasser löst, finden beide Prozesse parallel statt.

Was eine vollständige Beschreibung des HTC-Prozesses unmöglich macht, sind die bereits angesprochenen Reaktionsmöglichkeiten aller im Prozesswasser vorliegenden Substanzen. Hier ist der Begriff "Polyreaktionen" wesentlich passender. Neben den bereits diskutierten Hauptkomponenten, entsteht nämlich eine Vielzahl an Nebenkomponenten. Schließlich könnten prinzipiell alle Bestandteile des Prozesswassers miteinander reagieren. Ein gigantisches Reaktionsnetzwerk ist die Folge. Zwar liegen all diese Nebenkomponenten in signifikant kleineren Mengen als die Hauptkomponenten vor, sie können jedoch potenziell sehr giftig oder umweltschädlich sein. Tiefere Einblicke in die Thematik dieser Nebenkomponenten sind in der Literatur sehr rar und ein Ziel dieser Arbeit ist es, diesem Gebiet näher zu kommen. Um nur einige Kombinationsbeispiele zu geben, können Carbonsäuren mit Alkoholen zu Carbonsäureestern reagieren, Aldolkondensationen ablaufen oder sogar die gelösten Bestandteile intramolekulare Umwandlungen vollziehen. Es ist ebenfalls bekannt, dass während des HTC-

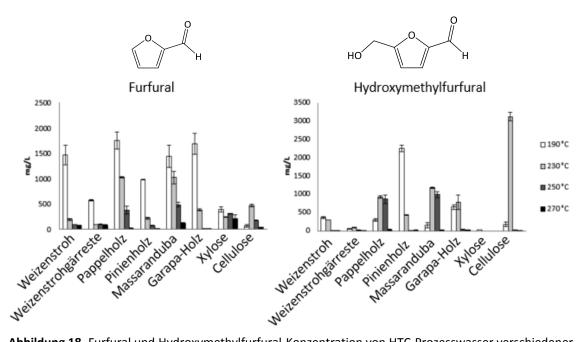
Prozesses keine signifikanten Mengen an Dioxinen gebildet werden, jedoch ändern sich die natürlichen Substitutionsmuster der Chloratome der vorhandenen Spezies<sup>[91]</sup>

Im Folgenden wird ein tieferer Einblick in die Hauptkomponenten des HTC-Prozesswassers gegeben. Becker *et al.* karbonisierten im Jahr 2013 verschiedene Biomassen bei vier verschiedenen Temperaturen und analysierten die Zusammensetzung des Prozesswassers<sup>[92]</sup>. Sie untersuchten Weizenstroh, Weizenstrohgärreste, verschiedene Hölzer sowie Xylose als C<sub>5</sub>-Zucker und Cellulose als C<sub>6</sub>-Baustein. Die gemessenen TOC-Werte liegen mit 4 bis 15 mg/l je nach Ausgangsmaterial am unteren Ende von dem, was die HTC üblicherweise hervorbringt.



**Abbildung 17** Essig- und Propionsäure-Konzentration von HTC-Prozesswasser verschiedener Biomassen<sup>[92]</sup>

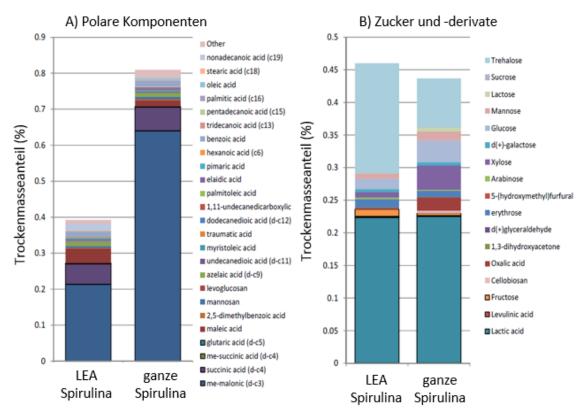
In Abbildung 17 sind die Ergebnisse von Essig- und Propionsäure dargestellt. Diese beiden Komponenten sind die mit Abstand am üppigsten vorkommenden Carbonsäuren und spielen eine tragende Rolle im HTC-Prozess, jedoch bleibt Essigsäure in der Regel der unangefochtene Erstplatzierte. Hierfür ist in Abbildung 17 die unterschiedliche Skalierung der Ordinate zu beachten. Essigsäure liegt beinahe zwei Größenordnungen über der Propionsäure. Während es mit steigender Temperatur bei der Essigsäure keinen sichtbare Trend gibt, scheint die Konzentration der Propionsäure in den meisten Fällen zuzunehmen.



**Abbildung 18** Furfural und Hydroxymethylfurfural-Konzentration von HTC-Prozesswasser verschiedener Biomassen<sup>[92]</sup>

Während Essig- und Propionsäure keine Verbindungen von hohem Wert darstellen, gibt es andere Produkte im Prozesswasser, welche am internationalen Markt sehr begehrt sind: Hydroxymethylfurfural (HMF, oder auch 5-HMF) hat es im Jahr 2018 sogar in die "Top 10" Liste der biobasierten Plattformchemikalien geschafft und kann daher in der Zukunft möglicherweise hohe Marktpreise erzielen<sup>[93-95]</sup>. In Abbildung 18 sind die Konzentrationen von Furfural und HMF von Becker et al. gezeigt. Diese Komponenten sind, wie Essigsäure, essenzielle Zwischenprodukte der Hydrothermalen Carbonisierung und sind ebenfalls in größeren Mengen im Prozesswasser enthalten. Die Konzentration von Furfural als C₅-Baustein ist dabei vorrangig abhängig von der Menge an Hemicellulose im Ausgangsmaterial, während HMF als C6-Baustein zum größten Teil aus der Cellulose stammt. Es ist bekannt, dass diese beiden Verbindungen maßgeblich an den Polymerisationsreaktionen zur Bildung der Hydrokohle beteiligt sind. A. Jung et al. aus der Arbeitsgruppe von Andrea Kruse veröffentlichten dazu im Jahr 2018 eine Studie, welche zeigte, dass die Bildung von Kohlepartikeln im HTC-Prozess stark abhängig von der Konzentration an HMF in der flüssigen Phase ist<sup>[96]</sup>. Prozesswasser mit einer hohen Konzentration an HMF bilden sehr schnell große Mengen an Hydrokohle. Die Bildung von HMF ist nach heutigem Wissensstand recht gut verstanden und daher können HTC-Prozesse so gefahren werden, dass die HMF-Ausbeute maximiert wird<sup>[97-98]</sup>.

Neben diesen essenziellen Zwischenprodukten gibt es viele weitere Produkte, welche in moderaten Mengen im Prozesswasser zu finden sind. Diese Liste ist lang und umfasst unter anderem diverse organische Säuren, Zucker- oder Phenolderivate.



**Abbildung 19** GC-MS-Analyse von HTC-Prozesswasser karbonisierter Algen (Spirulina)<sup>[99]</sup>

Broch *et al.* führten im Jahr 2013 ausführliche Analysen von HTC-Prozesswasser karbonisierter Algen (*Spirulina*) durch<sup>[99]</sup>. Sie untersuchten unter anderem die Unterschiede zwischen der Karbonisierung der kompletten Alge (Abbildung 19 – ganze Spirulina) und einem Lipid-Extrakt der Alge (Abbildung 19 – LEA "lipid-extracted algae") bei 175 °C Reaktionstemperatur. Die Analytik erfolgte via GC-MS und HPLC-RI (Brechungsindex-Detektor, refraction index). In Abbildung 19 sind die Ergebnisse der GC-MS Analyse dargestellt. Sie wurden unterteilt in polare Komponenten (links) und Zucker (rechts). Daran wird schnell ersichtlich wie Komplex die Mischung im Prozesswasser werden kann. Obendrein handelt es sich hierbei auch nur um eine Auswahl detektierbaren Verbindungen. Die Ergebnisse der HPLC-RI Untersuchungen von weiteren Biomassen sind in Abbildung 20 dargestellt.

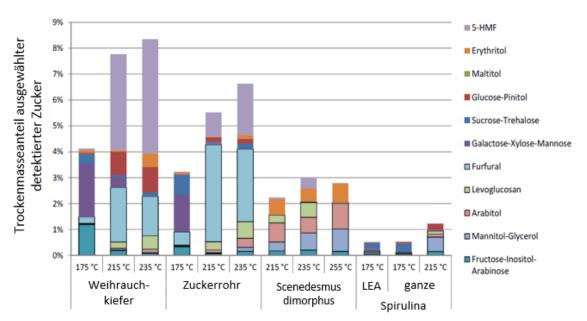


Abbildung 20 HPLC-RI-Analyse von HTC-Prozesswasser verschiedener Biomassen<sup>[99]</sup>

Auch hier sind oftmals die hohen Mengen an Furfural und HMF sichtbar. Viele Versuchsreihen bei den drei Reaktionstemperaturen zeigen keine klaren Trends. Die Weihrauchkiefer zeigt die höchsten Anteile an HMF bei Temperaturen oberhalb von 200 °C. Zuckerrohr hat in diesem Bereich einen hohen Anteil an Furfural. Die beiden Algenstämme (*Dimorphus* und *Spirulina*) bringen wenig bis gar keine dieser Verbindungen mit sich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich nicht um Lignocellulose basierte Pflanzen, sondern um Mikroorganismen handelt, welche viel geringere Anteile an Cellulose und Hemicellulose haben.

Dieser Einblick in die Bestandteile und etwaigen Zusammensetzungen von HTC-Prozesswassern sollen im Rahmen der Einführung in dieser Arbeit genügen. Es sei in diesem Zusammenhang auf weitere Literatur verwiesen, die sich allesamt mit der Thematik der messbaren Hauptkomponenten beschäftigen<sup>[100-111]</sup>. Es sei erneut betont, dass das große Reaktionsnetzwerk noch zahlreiche weitere Verbindungen hervorbringt, dessen Detektion schwierig und bisher wenig erforscht ist. Ein Ziel dieser Arbeit ist der tiefere Einblick in diesen "Zoo" an chemischen Verbindungen.

# 2.7.3 Entsorgungsmethoden von HTC-Prozesswasser

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, Methoden zu entwickeln, welche den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser signifikant senken. Wie bereits diskutiert, fällt das Prozesswasser in der Hydrothermalen Carbonisierung in sehr großen Mengen mit starken Verunreinigungen an. Die aus dem Prozess entstehende organische Belastung ist biotisch gut abbaubar, während Prozesswasser von stark vorbelasteten Biomassen eine schlechte Abbaubarkeit zeigen. Dennoch liegen auch die gut abbaubaren Bestandteile in so großen Mengen vor, dass in einer industriellen Anwendung eine Aufreinigung des Wassers unverzichtbar ist. Hier kommen, abhängig davon in welchem Land der Erde eine HTC-Anlage steht, andere Gesetze und Auflagen zur Geltung. In Deutschland ist eine Freigabe von Prozesswasser in die Umwelt im Industriemaßstab von der gesetzlichen Lage her undenkbar. Entscheidend dabei ist nicht nur das Verhältnis von BSB<sub>5</sub> zu CSB, sondern ebenfalls die täglich freigesetzte Gesamtmenge an TOC. In anderen Ländern der Erde kann dies ganz anders sein, so dass das Problem mit dem Prozesswasser von rechtlicher Seite her nicht annähernd so groß ist.

Kosteneffiziente Lösungen in der Industrie für die Aufreinigung des Prozesswassers gibt es derzeit nicht. Im akademischen Bereich gibt es Forschungen, auch im Technikumsmaßstab, welche aber noch nicht ihren Weg in die Industrie gefunden haben. Derzeit behelfen sich die Firmen in Ländern mit scharfen Gesetzen zur Abwasserbehandlung damit ihre Anlagen an andere Anlagen zu koppeln, welche ohnehin eine Abwasserreinigung einschließen. In Frage kommen vor allem Kläranlagen oder auch Fabriken der papierverarbeitenden Industrie. Das Prozesswasser aus der Hydrothermalen Carbonisierung wird dem Abwasserstrom der Fabriken beigemischt und auf diese Art entsorgt.

Eine vielversprechende Methode, um die produzierte Menge an Prozesswasser zu verringern ist die Zirkulation. Die Grundidee ist, das Prozesswasser der HTC erneut zu verwendet, es also einige Male im Kreis zu führen, bevor es final entsorgt werden muss. Catalkopru *et al.* studierten im Jahr 2016 die Zirkulation von Prozesswasser von der Karbonisierung von ausgepressten Weintrauben, Orangen und Geflügelstreu. Sie verwendeten das Prozesswasser bis zu viermal wieder und verfolgten die Veränderungen sowohl vom Wasser als auch der Kohle<sup>[112]</sup>. Sie beobachteten, dass die Ausbeuten an Hydrokohle leicht anstiegen (ca. 5-10 % nach der vierten Zirkulation), was vermutlich auf die bereits im Wasser vorliegende Menge an TOC zurückzuführen ist, welche dem HTC-Prozess dann erneut zur Verfügung steht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Die physikalischen und energetischen Eigenschaften der Hydrokohle ändern sich kaum während der Versuchsreihen. Es gibt geringere Schwankungen zwischen den Ergebnisse, welche jedoch selten Trends zeigen, sondern vermutlich auf Gerätefehler zurückzuführen sind. Es sind minimale Anstiege im Stickstoffanteil zu erkennen, bei den gepressten Weintrauben und Orangen auch im Aschegehalt. Somit bringt die Zirkulation des Prozesswassers für die energetische Verwertung der Hydrokohle keine Nachteile mit sich.

**Tabelle 7** Eigenschaften der Hydrokohle aus Zirkulations-Versuchen von gepressten Weintrauben (GP), Orangen (OP) und Hühnerstreu (PL)<sup>[112]</sup>

			Elementa	Elementaranalyse (%)					
	Asche (%)	VM (%)	С	Н	N	S	0		
GP-S1	2.93	41.9	61.61	5.86	1.8	0.12	27.68	25.47	
GP-S2	2.37	43.3	61.89	6.09	2.12	0.09	27.44	25.87	
GP-S3	3.98	41.1	61.3	5.82	2.01	0.09	26.80	25.38	
GP-S4	3.75	45.1	61.28	5.89	2.2	0.1	26.78	25.46	
OP-S1	5.50	38.0	56.59	5.42	2.44	0.76	29.29	24.00	
OP-S2	6.22	39.2	56.76	5.16	2.65	0.78	28.43	23.69	
OP-S3	6.68	40.9	56.22	5.4	2.74	0.65	28.31	23.29	
OP-S4	7.06	41.0	58.31	5.14	2.8	0.62	26.07	23.23	
PL-S1	11.32	39.2	51.75	5.36	3.94	0.08	27.55	21.24	
PL-S2	11.68	38.1	50.96	5.26	4.19	0.05	27.86	20.80	
PL-S3	11.73	39.3	50.11	5.38	4.5	0.18	28.10	20.63	
PL-S4	11.66	39.7	49.96	5.22	4.45	0.07	28.64	20.33	

**Tabelle 8** Prozesswasser-Eigenschaften aus Zirkulations-Versuchen von gepressten Weintrauben (GP),
Orangen (OP) und Hühnerstreu (PL)<sup>[112]</sup>

	pH	Leitfähigkeit (mS/cm)	TOC, g/L	Anorganisch	e lonenkonzentra	tionen (mg/L)	
				Ca	Mg	Na	K
GP-S1	3.9	161.8	12.13	15.5	117.4	122.3	2549.7
GP-S2	4.1	151.9	22.49	17.3	195.7	70.1	5827.8
GP-S3	4.1	150.2	28.43	15.5	181.2	68.7	6821.2
GP-S4	4.1	147.9	26.28	16.4	172.5	60.4	8079.5
OP-S1	3.8	4.02	32.11	986.1	289.9	75.5	2682.1
OP-S2	3.9	3.88	44.30	1618.1	471.0	145.6	4536.4
OP-S3	3.9	4.99	54.31	1840.3	581.2	107.1	5695.4
OP-S4	3.9	6.57	57.88	2222.2	679.7	105.8	6821.2
PL-S1	5.5	3.9	27.43	176.4	529.0	916.2	5562.9
PL-S2	5.5	18.5	38.52	103.6	787.0	1535.0	9817.5
PL-S3	5.5	18.6	43.47	171.8	949.3	2021.3	12992.
PL-S4	5.7	20.4	49.71	263.6	1046.4	2264.4	14635.0

Anders sieht es bei dem Prozesswasser aus, wie es in Tabelle 8 ersichtlich ist. Hier bleibt lediglich der pH-Wert konstant, während sich viele andere Bestandeile akkumulieren. Der TOC-Wert steigt mit jeder Zirkulation signifikant an. Mehr als verdoppelt werden die Werte vom Prozesswasser der karbonisierten Weintrauben und dem Hühnerstreu, dicht gefolgt von einem Anstieg von ca. 80 % der Orangen. Auch die anorganischen Komponenten wie Kalzium, Magnesium, Natrium und Kalium akkumulieren sich im Prozesswasser. Das Kalium findet sich nahezu komplett wieder und wird daher nur zu sehr geringen Mengen in die Hydrokohle eingelagert.

Trotz des Anstiegs des TOC-Wertes, wird durch die Zirkulation eine signifikante Menge an TOC eingespart. Eine Verdopplung des TOC-Wertes ist bei 4-facher Zirkulation letztlich eine Halbierung. Zudem kommt, dass nur ein Viertel Frischwasser benötigt wird. Ob diese TOC-Einsparungen den Aufwand der Zirkulation rechtfertigen bleibt fraglich, da dieses Verfahren bis heute noch nicht den Weg in die industrielle Anwendung gefunden hat. Schlussendlich ist dies jedoch ein vielversprechender Ansatz, welcher in Zukunft eventuell verwirklicht werden könnte.

# 3 Methoden, Materialien und verwendete Setups

Dieses Kapitel bezieht sich auf den experimentellen Teil dieser Arbeit. Zunächst wird eine Übersicht aller verwendeten Chemikalien und Materialien gegeben. Von den Chemikalien werden Reinheit und Lieferant angegeben, von den Materialien wie beispielsweise Filterpapier oder Extraktionshülsen zusätzlich Eigenschaften wie die Porengröße (3.1).

Anschließend folgt der Hauptteil dieses Kapitels, die Beschreibung der entwickelten Methoden an den zugehörigen experimentellen Setups. Es werden zunächst die Funktionalitäten und Eigenschaften des Setups dargestellt. Danach wird beschrieben welche Art von Experimenten durchgeführt wurden und auf welche Weise.

Was nicht in diesem Kapitel dieser Arbeit erfolgt, ist die Beschreibung der Analysemethoden, wie beispielsweise der HPLC, des FT-ICR-MS oder des TOC-Messgeräts. Die dafür nötigen Geräte und Arbeitsabläufe werden in Kapitel 4 dieser Arbeit beschrieben. Ebenfalls entfällt die gesamte Diskussion der resultierenden Ergebnisse auf Kapitel 5 dieser Arbeit, zusammen mit der Beschreibung der nötigen Nomenklatur der Proben.

# 3.1 Verwendete Materialien

Sämtliche verwendeten Materialien wurden kommerziell von Chemikalien-Großhändlern erworben. Es wurden keine Chemikalien als Edukte selbst synthetisiert. Lediglich einige Biomassen, welche als Substrat in der Hydrothermalen Carbonisierung dienten, wurden auf nicht kommerzielle Weise erworben. Diese wurden eigens in der Natur gesammelt und verarbeitet, oder von Projektpartnern der "Grünen Kaskade" geliefert. Es folgt eine Darstellung aller kommerziell erworbenen Chemikalien mit Verwendungszweck in Tabelle 9.

Tabelle 0	Lista allar	kommerziell	arworhanar	Chemikalien
Tabelle 3	Liste allei	KOHIHHEI /IEH	erwonnener	i Chennkanen

Chemikalie	Lieferant	Reinheit	Verwendungszweck
Aceton	VWR Chemicals	99.9 %	Reinigung Autoklaven
Hexan	VWR Chemicals	99 %	Reinigung Autoklaven
Ameisensäure	VWR Chemicals	>99 %	Trennung Lignin-Cellulose
Essigsäure	VWR Chemicals	>99 %	Trennung Lignin-Cellulose
Wasserstoffperoxid	Carl Roth GmbH	29.85 %	Trennung Lignin-Cellulose
Dichlormethan	Fischer Scientific	100 %	Fraktionierung
Methanol	Carl Roth	99.9 %	Fraktionierung
Natriumsulfat	Carl Roth	n.a.	Fraktionierung, FS-Analytik
Hexan	VWR Chemicals	>99.9 %	Fraktionierung
Kieselgel	VWR Chemicals	n.a.	Fraktionierung
Harnstoff	Aldrich Chemistry	100 %	Fraktionierung
Natriumhydrogen-	Merck	99.5 %	CT-Medium
phosphat			
Calciumchlorid	Fischer Scientific	>93 %	CT-Medium
Magnesiumchlorid	VWR Chemicals	n.a.	CT-Medium
Borsäure	Normapur	100 %	CT-Medium
EDTA Natriumsalz	VWR Chemicals	n.a.	CT-Medium

Eisenchlorid	ABCR	97 %	CT-Medium
Kupfersulfat	Aldrich Chemistry	>98 %	CT-Medium
Zinksulfat	VWR Chemicals	n.a.	CT-Medium
Kaliumnitrat	Carl Roth	>99 %	CT-Medium
Schwefelsäure	Fischer Scientific	>95 %	Photo-Abbau
Eisen(II)sulfat	Riedel de Haen Ag	>99 %	Photo-Abbau
Wasserstoffperoxid	Carl Roth GmbH	29.85 %	Photo-Abbau
P25 Titandioxid	Aldrich Chemistry	>99.5 %	Photo-Abbau
Terephthalsäure	Aldrich Chemicals	98 %	TOC-Bestimmung
Kaliumdichromat	Merck	99.95 %	CSB-Bestimmung
Schwefelsäure	Fischer Scientific	>95 %	CSB-Bestimmung
Quecksilbersulfat	Fischer Scientific	>99 %	CSB-Bestimmung
Silbersulfat	Fischer Scientific	>99 %	CSB-Bestimmung
Ferroin-Indikator	Merck	n.a.	CSB-Bestimmung
Ammoniumeisen(II)- sulfat	Aldrich Chemistry	99 %	CSB-Bestimmung
Kaliumhydrogen-	Agros Organics	99.99 %	CSB-Bestimmung
phthalat	Agros Organics	33.33 /6	C3B-Bestillilliding
Dichlormethan	Vom GFZ Potsdam	>99.9 %	FT-Probenvorbereitung
Toluol	Vom GFZ Potsdam	>99.9 %	FT-Probenvorbereitung
Methanol	Vom GFZ Potsdam	>99.9 %	FT-Probenvorbereitung
Ammoniak	Vom GFZ Potsdam	25 %	FT-Probenvorbereitung
Acetonitril, isocratic grade	VWR Chemicals	HPLC	Detektion von HMF
Deuteriertes Wasser	n.a.	99.9 %	Detektion von HMF
Lignin-Alkali	Aldrich Chemistry	>99.9 %	Klassifizierung Lignin, Substrat
Lignin-Alkali (entschwefelt)	Aldrich Chemistry	>99.9 %	Klassifizierung Lignin, Substrat
Hexan	Vom ICBM (Oldb.)	nanograd e	Fettsäure-Analytik
Dichlormethan	Vom ICBM (Oldb.)	nanograd e	Fettsäure-Analytik
Methanol	Vom ICBM (Oldb.)	nanograd e	Fettsäure-Analytik
Cellulose, mikrokristallin	Alfa Aesar	100 %	HTC-Substrat
D(-)-Fruktose	VWR Chemicals	100 %	HTC-Substrat
D(+)-Glukose	VWR Chemicals	>99.9 %	HTC-Substrat
			·

Es folgt eine Darstellung aller kommerziell erworbenen Materialien mit Verwendungszweck in Tabelle 10.

Tabelle 10 Liste aller kommerziell erworbenen Materialien

Material	Lieferant	Beschreibung	Verwendungszweck
Kupferpaste	Dursol	Autosil	Autoklaven-Schrauben
Faltenfilterpa	Carl Roth	Тур 600Р	Trennung Kohle-Prozesswasser
pier			
Rundfilter	Carl Roth	Typ 113A	Trennung Kohle-Prozesswasser
Scheuerpulver	Reinex	Citrus-Frisch	Reinigung Autoklaven
Spritzenfilter	Sartorius	Minisart 0.2 μm	Trennung Kohle-Prozesswasser
Rundfilter	Carl Roth	Typ 113A	Trennung Lignin-Cellulose
Extraktions-	VWR Chem.	Cellulose	Fraktionierung
hülsen			
Watte	Isana	Baumwolle	Fraktionierung
Mikroalgen	Interaquaristik	Chlorella Vulgaris	Algenzucht
Spritzenfilter	Sartorius	Minisart 0.2 μm	Algenzucht
Siedesteine	Carl Roth	Sorte B	CSB-Bestimmung
Glukosekit	Megazyme	GOPOD Format	Glukose-Bestimmung
Essigsäurekit	Megazyme	ACS Manual Format	Essigsäure-Bestimmung
UV-Vis	Hellma	10 mm Quartz	Enzymatische Bestimmung
Küvetten			
HPLC-Säule	Hamilton	250 x 2.1 mm, 5 μm	Detektion von HMF
(PRP-C18)			
NMR-	Deutero	5 mm Boro 5.1 Typ 1	Detektion von HMF
Röhrchen			
DSC-Tiegel	Thepro	Tzero Pans Hermetic	Lignin-Charakterisierung

Es folgt eine Darstellung aller nicht kommerziell erworbenen Materialien mit Verwendungszweck und Ursprung in Tabelle 11.

Tabelle 11 Liste aller nicht kommerziell erworbenen Materialien

Material	Ursprung	Verwendungszweck
Ananas (getrocknet)	Regionaler Einkauf	HMF-Produktion
Rosinen	Regionaler Einkauf	HMF-Produktion
Feigen (getrocknet)	Regionaler Einkauf	HMF-Produktion
Rindergülle	Grüne Kaskade Partner	HTC-Substrat
Schweinegülle	Grüne Kaskade Partner	HTC-Substrat
Kokosnussschalenpulver	Neubauer-Friedrich Geffers GmbH	HTC-Substrat
Teakholz	Regionaler Einkauf	Substrat

# 3.2 Experimentelle Setups

Die verwendeten experimentellen Setups bestehen größtenteils aus kommerziell erworbenen Geräten und Einzelteilen, welche zum eigentlichen Setup zusammengesetzt sind. Sie wurden regelmäßig geprüft und gesäubert. Im Folgenden werden die Setups dargestellt, sowie deren Verwendungszweck und die damit verwendeten Methoden.

# 3.2.1 HTC-Autoklaven und Öfen

#### Funktion:

Mit den gezeigten Autoklaven und Öfen wurden sämtliche HTC-Reaktionen durchgeführt, welche das nötige Basismaterial dieser Arbeit lieferten.

#### Setup:

Die Autoklaven, welche für die meisten HTC-Versuche verwendet wurden, bestehen aus einem Stahlmantel mit Teflon<sup>©</sup>-Inlet. Sie fassen entweder 200 ml oder 400 ml Volumen. Die Inlets bestehen aus drei Teilen: Dem Teflon<sup>©</sup>-Liner und -Deckel, sowie einem Dichtungsring, welcher zwischen Liner und Deckel platziert wird. Der Dichtungsring ist entscheidend für den reibungslosen Ablauf der Karbonisierung, da nur ein wirklich geschlossenes System die benötigten Drücke aufbauen kann. Daher waren die regelmäßige Prüfung und ein gelegentlicher Austausch der Dichtungsringe unverzichtbar. Die Inlets sind von ca. 0.6 cm dicken Stahl ummantelt. Dieser besteht wiederum aus Deckel und Mantel. Der Deckel wird mit acht Stahlschrauben auf dem Mantel fixiert. Beim Festziehen dieser Schrauben entsteht der nötige Anpressdruck auf den Dichtungsring, welcher das System geschlossen hält. Sehr hilfreich dafür ist Kupferpaste, welche die Reibung verringert und gleichzeitig temperaturstabil ist, daher wurden die Schrauben regelmäßig geschmiert.





Abbildung 21 Für die HTC verwendete Autoklaven und Öfen

Die Öfen, in welchen die befüllten Autoklaven temperiert wurden, waren kommerziell erwerbliche Geräte der Firmen VWR International (Venti-Line, Abbildung 21), Heraeus und Memmert. Diese können flexibel auf die gewünschten Temperaturen eingestellt werden. Ebenfalls sind sie zeitlich steuerbar, so dass auch nachts eine automatische Abschaltung und damit eine Unterbrechung der Reaktion erfolgen kann. Es ist zu betonen, dass der Venti-Line als einziger verwendeter Ofen über eine Umluft-Funktion verfügt, welcher eine bessere Wärmeübertragung gewährleistet.

#### Arbeitsablauf:

Die Biomasse wurde in den Teflon<sup>©</sup>-Liner vorgelegt und die benötige Menge Wasser zugegeben. Danach wurde die Reaktionslösung mit einem Stab von Hand gerührt bis die Mischung homogen war. Manche Biomassen ließen sich aufgrund ihrer Beschaffenheit nur schwer im Autoklaven vermengen. In diesen Fällen wurde die Biomasse zunächst in einem Becherglas mit etwa ¾ des Wassers vorgelegt und per Hand mit einem Stab und danach mit einem Magnetrührer ca. 10 Minuten homogenisiert. Dann wurde die Reaktionslösung in den Liner überführt und die im Kolben zurückbleibenden Biomassereste mit dem verbleibenden Viertel des Wassers nachgespült. Für alle Experimente wurde ausschließlich destilliertes Wasser verwendet.

Nach der Überführung der Reaktionslösung wurden die Autoklaven versiegelt. Die Öfen wurden auf die Soll-Temperatur vorgeheizt und die Autoklaven auf einem Rost mittig darin platziert. Die Verweilzeit des Autoklaven im Ofen beträgt immer die Aufheizzeit zusammen mit der Reaktionszeit. An diesem Punkt ist eine gewisse Unsicherheit unvermeidbar. Da die Temperatur im inneren der Autoklaven nicht gemessen wird, sondern nur die Temperatur im Ofen, ist es unmöglich eine auf die Minute genaue Aufheizzeit abzuschätzen. Erfahrungswerte zeigen, dass je nach Füllstand der Autoklaven, der Zieltemperatur, der Stärke der Luftzirkulation des jeweiligen Ofens etwa zwei Stunden Aufheizzeit passend sind. Um einheitlich vorzugehen, wurde sich daher bei jedem Experiment an diesen zwei Stunden orientiert. Wenn eine Reaktionszeit von 12 Stunden angegeben ist, befand sich der Autoklave 14 Stunden lang bei der entsprechenden Soll-Temperatur im Ofen.

Nach der Reaktion wurde der Autoklav aus dem Ofen entfernt und zum Abkühlen in einem belüfteten Laborabzug platziert. Der Prozess des Abkühlens muss nicht so stark determiniert werden wie die Aufheizzeit, da die Reaktion aufhört, sobald die Temperatur einen gewissen Punkt unterschritten hat. Ca. 2-3 Stunden sind nötig damit der Autoklave auf nahezu Raumtemperatur abkühlt und geöffnet werden kann. Der Autoklave sollte keinesfalls zu früh geöffnet werden, da im Inneren noch Druck vorhanden sein kann, welcher zu einer schlagartigen Entleerung des Autoklaven führt.

Nach der Öffnung der Autoklaven liegt am Boden des Liners die Hydrokohle vor, von oben her überschwemmt mit dem HTC-Prozesswasser. Die Reaktionslösung wird erneut durch Rühren per Hand mit einem Stab homogenisiert und anschließend in ein Becherglas überführt. Falls möglich, konnte die Reaktionslösung auch direkt in den Filter gegeben werden. Es folgt die Filtration, um die Hydrokohle vom Prozesswasser zu trennen. Diese erfolgt bei gut trennbaren Gemischen mit einem Glastrichter und Faltenfilterpapier, bei schwer zu trennenden Mischungen mittels Vakuumfiltration an einer Wasserstrahlpumpe. Hierfür werden Rundfilter auf Cellulose-Basis verwendet. Die Porengröße der verwendeten Filter ist stark von der Partikelgröße der

Hydrokohle abhängig und daher ebenfalls flexibel zu handhaben. In den meisten Fällen reichen jedoch Filter mit hohen Fließgeschwindigkeiten für eine saubere Trennung aus.

Da der Fokus dieser Arbeit primär auf dem Prozesswasser liegt, wurde dieses in Klarglas- oder PET-Gefäße überführt und entweder im Kühl- oder Gefrierschrank eingelagert. Nur wenige ausgewählte Kohleproben wurden zur weiteren Analyse präpariert. Diese wurden mehrfach mit Wasser gewaschen, 24 Stunden lang bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und in Glasgefäße eingelagert.

Zuletzt folgt die Reinigung der Autoklaven. Diese kann je nach eingesetzter Biomasse sehr aufwendig sein. Die Liner werden mit Bürsten und groben Schwämmen per Hand gereinigt. Optimalerweise sollte dabei nur Wasser verwendet werden, um Kontamination zu vermeiden. Falls dies nicht möglich ist, helfen Scheuerpulver und gegebenenfalls Lösungsmittel wie Aceton oder Hexan.

# 3.2.2 Multi Autoklaven-Setup

#### Funktion:

Mit dem Multi-Autoklaven-Setup wurden Versuche für eine der HTC vorgeschalteten Hydrolyse durchgeführt. Die Idee ist es durch diesen zusätzlichen Prozessschritt die mögliche Ausbeute an HMF zu maximieren.

#### Setup:

Das Multi-Autoklaven-Setup wurde von der niederländischen Firma "Biodys" gebaut und im Rahmen des deutsch-niederländischen Interreg Projektes "Grüne Kaskade", der Universität Oldenburg zur Verfügung gestellt. Es besteht aus 8 Autoklaven, welche genau wie die zuvor beschriebenen Autoklaven aus einem Teflon<sup>©</sup>-Inlet und einem Stahlmantel bestehen. Das Volumen der Einheiten fasst jedoch nur jeweils 10 ml. Die Versuche finden dementsprechend in sehr kleinem Maßstab statt. Aufgrund der Kompaktheit der Autoklaven reicht für die Versiegelung ein einfaches Gewinde, welches den Stahldeckel auf den Mantel presst. Es sind keine Stahlschrauben oder Kupferpaste notwendig. Ebenfalls entfällt der Dichtungsring, da das Teflon<sup>©</sup>-Inlet entlang eines Überlapps mit einer Metallscheibe so gepresst wird, dass es trotzdem dichthält.

Die Autoklaven werden auf einer Heizplatte platziert, welche die nötige Energie zum temperieren des Systems liefert. Jeder Autoklav ist am Kopf mit einem Temperatursensor ausgestattet, welcher das gemessene Signal an einen eigens programmierten Controller weitergibt. Dieser verarbeitet das Signal und schickt es per USB an einen Computer oder Laptop, wo das Monitoring und Abspeichern erfolgten. Sowohl die Heizplatte als auch die Autoklaven sind mit Isoliermaterial verkleidet, welches einerseits für eine bessere Wärmeverteilung und gleichzeitig weniger Wärmeverlust sorgt. Das Isoliermaterial der Autoklaven ist in Aluminiumdosen eingeklebt und wird mittels zusätzlichen Gewichten auf das Setup festgedrückt.

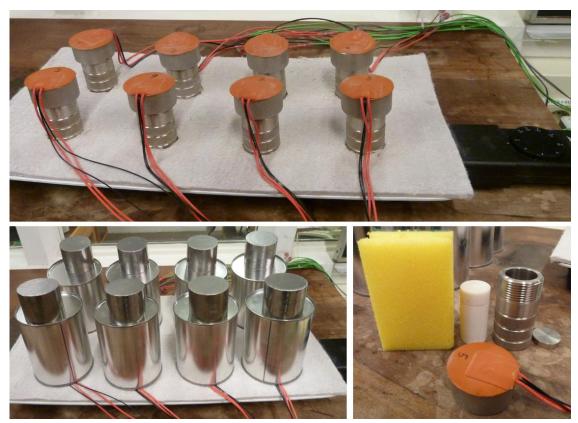


Abbildung 22 Multi-Autoklaven-Setup der Firma Biodys

Der große Vorteil dieses Setups, verglichen mit den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen, ist das täglich ohne großen Aufwand 8 Versuche durchgeführt werden können. Dies wäre mit 200 ml Autoklaven aufgrund des enormen Verarbeitungs- und Reinigungsaufwands undenkbar. Nachteil ist, dass nur sehr kleine Mengen an Produkt entstehen. Mit diesem Setup können alle Temperaturen von Raumtemperatur bis 220 °C eingestellt werden.

#### Arbeitsablauf:

Aufgrund der sehr leichten und kleinen Einheiten konnte die Einwaage der Edukte direkt in die Inlets erfolgen. Dafür wurde das Inlet auf einer Laborwaage eingewogen, diese wurde tariert und die Edukte wurden gravimetrisch zugegeben. Das benötigte Wasser wurde ebenfalls tropfenweise über eine Spritze eingewogen und nicht volumetrisch zugegeben. Oftmals musste das Reaktionsgemisch nicht einmal homogenisiert werden, da die Edukte entweder wasserlöslich (Glukose, Fruktose) oder von sehr geringer Dichte waren (Cellulose).

Die Autoklaven wurden zugeschraubt und auf der Heizplatte platziert. Diese wurde nicht wie die zuvor beschriebenen Öfen vortemperiert, da ansonsten der Hautkontakt sicherheitstechnisch riskant gewesen wäre. Es folgt die Fixierung des Isoliermaterials mit den Stahlgewichten. Nun wird die Heizplatte eingeschaltet und das Aufheizen am Monitor beobachtet und aufgezeichnet. Hier ist aufgrund der Temperatursensoren ein exaktes Aufheizverhalten berechenbar. Auch sind die Autoklaven wesentlich kleiner, so dass das Aufheizen durchschnittlich nur 60 Minuten dauert.

Nach Abschluss der Reaktion werden die Autoklaven von der Heizplatte entfernt und unmittelbar runtergekühlt. Dazu wird ein Bad aus Eiswasser vorbereitet, in dem Stahlklötze platziert werden. Die Autoklaven werden dann auf diese Stahlklötze gestellt, ohne dabei Kontakt zum Wasser selbst zu haben. Aufgrund der guten Wärmeleitung des Metalls, ist ein Autoklav auf diese Art bereits nach ca. 15 Minuten auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Dies verkürzt einerseits den zeitlichen Ablauf des gesamten Experiments um mehr als eine Stunde und unterdrückt gleichzeitig die in der Abkühlzeit undefinierbar lang fortschreitende HTC-Reaktion. Die Hydrokohlen aus diesen Experimenten wurden allesamt verworfen und nur die Prozesswasser zur weiteren Analyse präpariert. Die Trennung von Hydrokohle und Prozesswasser erfolgte entweder über eine Vakuumfiltration an der Wasserstrahlpumpe mit Rundfiltern oder mit Spritzenfiltern direkt aus den Autoklaven. Die Prozesswasser wurden in Rollrandgläser überführt und eingefroren.

# 3.2.3 Setup zur Trennung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose Funktion:

In Biomasse auf Basis von Lignocellulose liegen Lignin, Cellulose und Hemicellulose ineinander verwachsen vor. Eine Methode zur effektiven Trennung dieser drei Basissubstanzen gibt Information über deren Mengenverhältnisse in der Probe preis. So konnten aus der Natur gesammelte Biomassen auf ihren Lignin- und Cellulosegehalt hin untersucht werden. Die Methode orientiert sich an D. Watkins  $et\ al^{[113]}$ . In der Diskussion dieser Arbeit (Kapitel 5) verwendete Vergleichswerte stammen von A. Lourenco  $et\ al^{[114]}$ .

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Ausbeute an HMF mittels einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse zu maximieren. Diese wird bei Temperaturen weit unterhalb der HTC durchgeführt. Da aus dem Lignin keinesfalls HMF entstehen kann, ist es aus wissenschaftlicher Sicht natürlich sinnvoll dieses zunächst abzutrennen und mit der Cellulose weiterzuarbeiten.

#### Setup:

Für die Trennung werden ein Magnetrührer mit temperierbaren Ölbad, ein Rundkolben mit Rückflusskühler, sowie eine Vakuumfiltrationsvorrichtung benötigt. Eine Wasserstrahlpumpe reicht hier normalerweise nicht mehr aus, um die Gemische zu trennen. Ebenfalls wird ein Becherglas oder Erlenmeyerkolben benötigt, der mindestens das 6-fache des Volumens des eingesetzten Rundkolbens hat.

#### Arbeitsablauf:

Die Biomasse wird in einen Rundkolben mit Magnetrührer vorgelegt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Biomasse ausreichend zerkleinert vorliegt und damit in flüssiger Suspension gut rührbar ist. Nun wird eine Mischung aus Ameisensäure und Essigsäure in den Kolben gegeben und ca. 10 Minuten lang gerührt. Das Volumenverhältnis von Ameisensäure zu Essigsäure wurde durch ein Parameterscreening optimiert und beträgt 7:3. Das Verhältnis von Biomasse zu Säure ist sehr variabel und hängt hauptsächlich von der Rührbarkeit der Mischung ab. Die Reaktionslösung wird nun mit dem Ölbad auf 115 °C erhitzt und 2 Stunden stark gerührt. Danach wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das verwendete Filterpapier muss stabil gegenüber konzentrierten organischen Säuren sein, daher empfehlen sich solche auf Cellulose-Basis. Das Filtrat enthält sowohl Lignin als auch Hemicellulose, während

die unlösliche Cellulose als Filterkuchen zurückbleibt. Das Filtrat wird in einem Becherglas oder Erlenmeyerkolben des 6-fachen Volumens des Rundkolbens gesammelt und der Filterkuchen wird erneut in den Rundkolben gegeben. Es erfolgen weitere identische Extraktionsschritte, solange bis die Trennung vollständig ist. Die vollständige Trennung ist optisch anhand der Reinheit der Cellulose gut erkennbar.

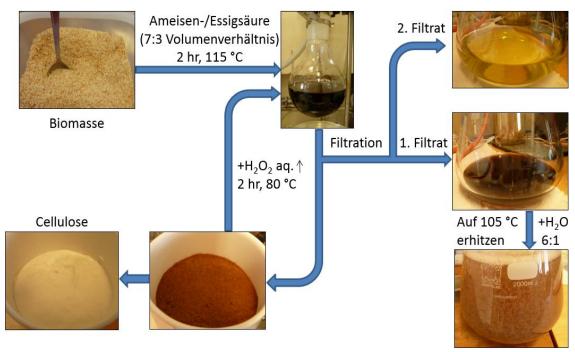


Abbildung 23 Ablaufschema der Trennung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose

Bei jedem folgenden Extraktionsschritt wird eine geringe Menge an 29 %iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung zur Mischung von Ameisen- und Essigsäure zugegeben, um die Reaktionsfähigkeit der Lösung zu steigern. Bei der ersten Wiederholung wird ein Volumenprozent der Säure zugegeben, bei der zweiten Wiederholung zwei Volumenprozent und so weiter fortlaufend. Auch wird die Reaktionstemperatur auf 80 °C reduziert. Die Reaktionsdauer und die Trennung von Filtrat und Filterkuchen bleiben identisch. Üblicherweise sind 3-4 Extraktionen notwendig, damit eine vollständige Trennung erfolgt.

Schließlich bleibt im Filterkuchen reine Cellulose zurück. Die gesammelten Filtrate werden noch einmal auf 105 °C erhitzt, um sicher zu gehen, dass nicht schon vorher geringe Mengen an Lignin oder Hemicellulose aus der Lösung ausgefallen sind. Nun wird die Lösung auf ca. 60 °C abgekühlt und es wird ein Überschuss (6:1) an Wasser zugegeben. Das Wasser wurde zuvor auf 60 °C vorgewärmt. Die Temperatur hat hierbei einen entscheidenden Einfluss, da sie dafür sorgt, dass die Hemicellulose in Lösung bleibt. Das Lignin hingegen fällt nun als Feststoff aus der Lösung aus und muss rasch filtriert werden, ebenfalls an der Vakuumfiltrationsanlage. Nun liegen die drei Substrate getrennt voneinander vor. Es folgen die abschließenden Aufarbeitungsschritte.

Die Cellulose, sowie das Lignin werden mehrfach und gründlich mit Wasser gewaschen, um sämtliche Säurerückstände zu entfernen. Danach werden sie über Nacht bei 40 °C getrocknet und eingelagert. Die noch in Lösung befindliche Hemicellulose wird auf nahezu 0 °C herabgekühlt und fällt dann größtenteils als Feststoff aus. Dieser wird erneut durch Filtration

getrennt und ebenfalls mit Wasser gewaschen und getrocknet. Am Folgetag können die Ausbeuten an Lignin und Cellulose gravimetrisch bestimmt werden.

Es ist zu betonen, dass eine quantitative Aussage über die Mengenverhältnisse nur vom Lignin und der Cellulose möglich ist. Die Hemicellulose liegt zwar vollständig getrennt vor, jedoch wird diese in der reaktiven Lösung teilweise zersetzt und fällt auch nicht vollständig durch Temperatursenkung aus.

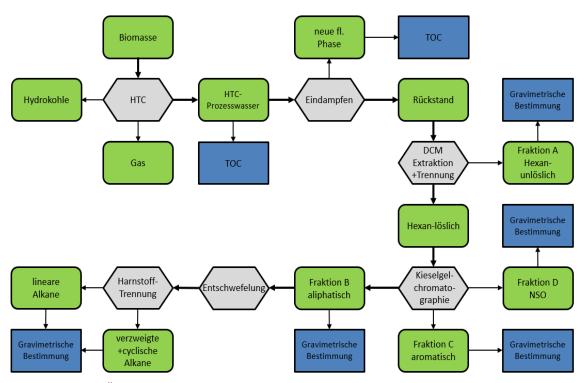
# 3.2.4 Fraktionierungsgang

#### Funktion:

Der Fraktionierungsgang zerlegt HTC- Prozesswasser in vier verschiedene Fraktionen:

- A Hexan-unlösliche Fraktion
- B Aliphatische Fraktion
- C Aromatische Fraktion
- D NSO-Fraktion

Welche Komponenten in welchen Fraktionen enthalten sind, wird im Ergebnisteil in Kapitel 5 dieser Arbeit diskutiert. NSO steht in diesem Fall für die Heteroatome Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Fraktionen getrennt behandelt werden können. Sie werden als Nährmedium in der Algenzucht verwendet. Die Algen sind in der Lage den TOC-Wert der Fraktionen signifikant zu senken.



**Abbildung 24** Übersicht des Fraktionierungsgangs (grün: Produkte/Edukte, grau: Methoden, blau: Messungen)

Die Unterscheidung zwischen Setup und Arbeitsablauf ist in diesem Fall für den besseren Lesefluss nicht geeignet, sondern wird in den folgenden Unterkapiteln 3.2.4.1 bis 3.2.4.5 gemeinsam beschrieben.

#### 3.2.4.1 Soxhlet-Extraktion

Die zu fraktionierenden Prozesswasser müssen zunächst für eine Extraktion in Dichlormethan präpariert werden. Dafür muss das gesamte Wasser aus der Probe entfernt werden, so dass mit dem verbleibenden Rückstand weitergearbeitet werden kann. Dies kann auf zweierlei Wegen passieren. Einerseits kann die Probe 48 Stunden bei 45 °C getrocknet werden. Vorteil ist hier der geringere Arbeitsaufwand und ein leicht zu verarbeitender Rückstand. Nachteil ist, dass leichtflüchtige Komponenten verloren gehen. Diese sind dann für die weitere Analytik nicht mehr zugänglich. Andererseits kann das Prozesswasser per Vakuumdestillation mit Kühlfalle entfernt werden. Mit dieser Methode können die flüchtigen Substanzen für die Analytik zugänglich gemacht werden. Sie ist allerdings auch wesentlich aufwendiger.





Abbildung 25 HTC-Prozesswasser vor und nach dem Eintrocknen

Abbildung 25 zeigt eine Darstellung vom Prozesswasser karbonisierter Rindergülle vor und nach dem Eintrocknen. Der Rückstand entspricht in der Regel etwa einem Gewichtsprozent des eingesetzten Prozesswassers. Das in der Kühlfalle aufgefangene Wasser ist in der Regel klar und farblos. Vereinzelte Proben zeigen bei sehr genauem Hingucken einen schwachen Gelbstich. Die festen Rückstände haben verschiedenste Farben je nach eingesetzter Biomasse und Reaktionsparametern. Tierische Proben wie Schweine- und Rindergüllen sind meist tiefbraun. Rückstände von Standardsubstraten wie Cellulose sind gelb bis orange.

Die Rückstände werden nun per Soxhlet in Dichlormethan mit Methanol (1 Vol.%) extrahiert. Dieses Gemisch wird im Folgenden als "Dichlormethan-Methanol" bezeichnet. Die Probe wird in eine Extraktionshülse auf Cellulose-Basis eingewogen. Von oben wird die Probe mit Watte abgedeckt, so dass das Material nicht entweichen kann. Wichtig ist, dass sowohl die Extraktionshülsen als auch die Watte 24 Stunden im selben Soxhlet-Aufbau und demselben Extraktionsmittel vorextrahiert wurden. Ohne die Vorextraktion könnten die Ergebnisse durch sich aus dem Material selbst lösende Bestandteile verfälscht werden. Die Extraktionshülse wird vorsichtig in den Extraktor eingesetzt und der Rückflusskühler von oben befestigt. In einem Rundkolben wird das Extraktionsmittel mit Magnetrührerkern vorgelegt und von unten an den Extraktor fixiert. Schließlich wird das Ölbad zur Temperierung über einen Laborboy<sup>©</sup> hochgefahren. Die Menge an benötigtem Extraktionsmittel hängt von der Größe des Extraktors ab und wieviel Watte verwendet wurde. In der Regel reichen jedoch ca. 200 ml aus. Dichlormethan siedet bei 40 °C, daher wurde das Ölbad auf 70 °C temperiert. Die Dauer der Extraktion beträgt 48 Stunden. Oftmals kann anhand der Färbung des Extraktionsmittels bereits abgeschätzt werden, ob die Extraktion verkürzt werden kann.



**Abbildung 26** Soxhlet-Extraktionsaufbau (links), das Extrakt einer Teakholz-Probe (oben rechts) sowie nach dem Entfernen des Lösungsmitteln (unten rechts)

Nach der Extraktion wird das Lösungsmittel mit einem Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt ein Feststoff, welcher oftmals leicht kristalline Strukturen bildet. Die Färbung entspricht oftmals der ursprünglichen Farbe des HTC-Prozesswassers. Das Extrakt wird in so wenig Dichlormethan-Methanol wie möglich erneut gelöst und in einen kleineren Kolben überführt. Hier bietet sich zumeist ein Spitzkolben gegenüber einen Rundkolben an, da die Mengen oftmals sehr gering waren. Das Extrakt wird vorsichtig in einem Stickstoffstrom getrocknet und dann gewogen. Das Extrakt ist nun bereit, um die erste Fraktion abzutrennen: Die Hexan-unlösliche Fraktion.

#### 3.2.4.2 Isolierung der Hexan-unlöslichen Fraktion

Um eine saubere Trennung der Fraktionen in einer Säulenchromatographie mit Kieselgel ansteigender Eluentenpolarität zu ermöglichen, muss zunächst sichergestellt werden, dass alle Komponenten des Extrakts in Hexan löslich sind. Daher erfolgt die Trennung des Extrakts in eine Hexan-lösliche und eine Hexan-unlösliche Fraktion. Dies ist ein entscheidender Arbeitsschritt, da die in Kapitel 3.2.4.3 beschriebene chromatographische Trennung an der Kieselgelsäule sonst nicht funktionieren würde.

Das Extrakt wird hierfür zunächst in so wenig Dichlormethan-Methanol wie möglich gelöst und anschließend mit einem ca. 50-fachem Überschuss an Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird 30 Minuten lang im Ultraschallbad suspendiert. Ein Glastrichter wird mit extrahierter Watte verstopft und mit einer ca. 1 cm dicken Schicht an wasserfreiem Natriumsulfat überschichtet. Die Reaktionsmischung wird dann vorsichtig und gleichmäßig in den Trichter dekantiert und das

durchlaufende Filtrat in einem Rundkolben aufgefangen. Sollten die Watte oder das Natriumsulfat noch sichtbare Färbungen des Extraktes enthalten, empfiehlt es sich mit Hexan nachzuspülen bis die Färbung verschwunden ist. Ist dies durch Spülen nicht möglich, handelt es sich hierbei um Komponenten der Hexan-unlöslichen Fraktion.

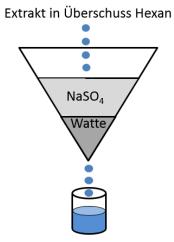


Abbildung 27 Schematische Darstellung der Abtrennung der Hexan-unlöslichen Fraktion

Im Filtrat befindet sich die Hexan-lösliche Fraktion. Das Hexan wird im Rotationsverdampfer entfernt. Im Natriumsulfat, sowie in der Watte befindet sich die Hexan-unlösliche Fraktion. Der Trichter wird vom Natriumsulfat befreit mit seinem verbleibenden Inhalt über Nacht bei 40 °C im Trockenschrank gelagert, so dass ein Großteil des Hexans entfernt wird. Anschließend wird er mit einem Überschuss an Dichlormethan-Methanol gespült, so dass in diesem Filtrat die Hexan-unlösliche Fraktion vorliegt. Das Lösungsmittel wird ebenfalls im Rotationsverdampfer entfernt. Nach der vollständigen Trocknung kann diese Fraktion gewogen werden. Es ist zu betonen, dass auf diese Weise nicht die vollständige Hexan-unlösliche Fraktion erhalten wird, da das Natriumsulfat verworfen wird. Für den echten Wert wird die Differenz vom eingesetzten Extrakt zur Hexan-löslichen Fraktion gebildet.

#### 3.2.4.3 Chromatographische Trennung an der Kieselgelsäule

Nach der Abtrennung der Hexan-unlöslichen Fraktion liegt das Extrakt nun vollständig in Hexan gelöst vor. Dies ermöglicht die systematische Auftrennung des Gemisches in Fraktionen unterschiedlicher Polarität, begonnen bei der unpolarsten Gruppe.

Zunächst wird eine Kieselgelsäule vorbereitet. Höhe und Durchmesser sollten der Menge des Extraktes angepasst werden. Nachdem die Säule fest gepackt ist, wird noch eine ca. 2-3 cm dicke Schicht Natriumsulfat darüber gegeben. Eine fest und gleichmäßig gepackte Säule liefert die besten Trennungen. Das Natriumsulfat sollte genauso fest gepackt sein wie das Kieselgel. Es werden drei Tropftrichter bereitgestellt und jeweils mit folgenden Eluenten befüllt:

- 100 ml Hexan
- 100 ml Hexan mit 10 Volumenprozent Dichlormethan
- 120 ml Dichlormethan mit 10 Volumenprozent Methanol

Diese dienen der Elution der drei Fraktionen. Das Extrakt wird nun in 3-5 ml Hexan erneut gelöst und vorsichtig auf die Säule gegeben. Das Extrakt sickert in das Natriumsulfat ein. Der erste Tropftrichter (100 ml Hexan) wird über der Säule fixiert und der Eluent langsam zugegeben. Es

erfolgt die Elution der aliphatischen Fraktion. Das Eluat wird in einem Rundkolben aufgefangen. Sobald die erste Fraktion eluiert ist, wird der Tropftrichter zügig gewechselt, so dass die zweite Elution der aromatischen Fraktion erfolgen kann. Genauso wird mit der dritten Elution verfahren, welche die NSO-Fraktion eluiert. Falls ersichtlich ist, dass die einzelnen Fraktionen bereits vollständig eluiert sind, kann die Zugabe des Lösungsmittels vorzeitig gestoppt und zum Nächsten gewechselt werden. Die aromatischen und NSO-Fraktionen werden ebenfalls in Rundkolben aufgefangen.

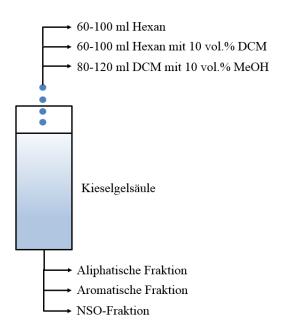


Abbildung 28 Schematische Darstellung der Kiesegelsäulenchromatographie

Die aufgefangenen Fraktionen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und erneut in so wenig Lösungsmittel wie möglich gelöst und in kleinere Kolben überführt. Erneut empfehlen sich an dieser Stelle Spitzkolben. Nun können sie final getrocknet und eingewogen werden.

#### 3.2.4.4 Entschwefelung der aliphatischen und aromatischen Fraktion

In diesem Kapitel wird eine Methode der Entschwefelung für die aliphatische und aromatische Fraktion beschrieben. Diese Entschwefelung ist optional und in den meisten Fällen nicht notwendig. Für Biomassen mit hohen Schwefelanteilen ist die Entschwefelung als Schnelltest jedoch durchaus zu empfehlen. Kommerziell erhältliches Lignin enthält aufgrund seines Gewinnungsverfahrens oft große Mengen an Schwefel (Kraftprozess, Sulfitverfahren). Für derartige Biomassen empfiehlt sich aufgrund des geringen Arbeitsaufwands ein Entschwefelungs-Test, um zu überprüfen ob die Trennung erfolgreich war und der gesamte Schwefel auch wirklich in die NSO-Fraktion überführt werden konnte. Ebenfalls sinnvoll ist die Entschwefelung, falls die Proben via GC-MS untersucht werden sollen. Schwefel verunreinigt diese Geräte und eine Entfernung ist daher absolut notwendig. GC-MS-Analysen standen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zur Verfügung, daher wurde diese Methode lediglich für schwefelhaltige Biomassen verwendet.

Ein kleines Stück Kupferdraht (ca. 250 mg) wird in ein Becherglas mit verdünnter Salzsäure gelegt und 10 Minuten im Ultraschallbad aktiviert. Mit einer Pinzette wird der Draht vorsichtig herausgenommen und mit Wasser, Aceton und Hexan gewaschen. Zuvor wurde die Fraktion, welche entschwefelt werden soll, in 10 ml des entsprechenden Eluents erneut gelöst und der Kupferdraht wird in die Lösung gehalten. Färbt sich der Draht schwarz, entsteht Kupfer(II)sulfid, und die Fraktion ist kontaminiert. Die Trennung war in diesem Fall fehlerhaft.

## 3.2.4.5 Harnstoff-Zugabe

Die aliphatische Fraktion enthält sowohl lineare als auch verzweigte Alkane. Harnstoff komplexiert lineare Alkane und bildet weiße, hexagonal orientierte Kristalle. So lassen sich die linearen von den verzweigten Alkanen separieren. Die exakten Bindungswinkel in den Kristallen sind abhängig von der Länge und Beschaffenheit der Moleküle, sowie der Temperatur.

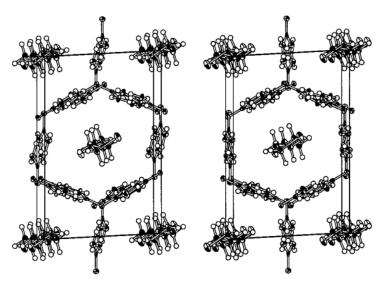


Abbildung 29 Einschlusskristalle von zwei verschiedenen linearen Molekülen in Harnstoff<sup>[115]</sup>

Zunächst wird eine gesättigte Harnstofflösung angesetzt. In ein Becherglas werden 200 ml Methanol vorgelegt und anschließend 25 g Harnstoff zugegeben und bis zur vollständigen Lösung gerührt. Es wird so lange portionsweise Harnstoff per Spatelspitze zugegeben, bis es sich nicht mehr löst und sich ein Bodensatz gebildet hat. Die Lösung wird auf ca. 50 °C erwärmt und 5 Minuten lang gerührt. Optimalerweise sind immer noch kleine unlösliche Harnstoffpartikel erkennbar. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei fällt wiederum weiterer Harnstoff aus. Es liegt nun eine vollständig gesättigte Lösung vor.

Die zu behandelnde Probe wird nun in einem Becherglas vorgelegt und die Harnstofflösung darüber gegeben. Es ist darauf zu achten, dass keine unlöslichen Partikel übertragen werden. Das zugegebene Volumen hängt von der Probenmenge ab. Es wurden je 10 mg Probe etwa 3 ml Harnstofflösung verwendet. Bei der Zugabe fällt direkt Harnstoff aus. Die Lösung wird erneut auf 50 °C erwärmt, 20 Minuten lang gerührt und der Harnstoff geht wieder in Lösung. Die Lösung wird nun über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen, so dass eine langsame Kristallisation erfolgen kann. Die Kristalle werden durch Filtration in vorextrahierter Watte von der Harnstofflösung getrennt. Nun liegen in der Watte die Harnstoffkristalle mit den linearen

Alkanen vor, während sich in der Harnstofflösung die nicht linearen Alkane befinden. Es folgt die Aufarbeitung dieser beiden Fraktionen.

Die Watte wird in ein Becherglas oder Erlenmeyerkolben überführt und mit ca. 50 ml Wasser versetzt. Die Mischung wird intensiv geschüttelt und 10 Minuten lang im Ultraschallbad behandelt. Der Harnstoff geht in Lösung und die Kristalle lösen sich auf. Nun wird die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter überführt. Die Watte wird gründlich mit Aceton und Hexan gewaschen. Die Waschlösung wird auch in den Scheidetrichter überführt. Es folgt die Zugabe von 5 x 10 ml Hexan und damit die flüssig-flüssig Extraktion der Lösung. Das Extraktionsprodukt wird am Rotationsverdampfer von Hexan befreit und erneut in so wenig Hexan wie möglich gelöst. Es wird in einen Spitzkolben überführt, final getrocknet und gewogen.

Die verzweigten Alkane liegen in der Harnstofflösung vor. Diese wird in einen Scheidetrichter überführt und ebenfalls 5-mal mit 10 ml Hexan extrahiert. Die Extrakte werden gesammelt und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Sie werden in so wenig Hexan wie möglich gelöst und in einen Spitzkolben überführt. Dort werden sie final getrocknet und gewogen.

# 3.2.5 Aquarium zur Algenkultivierung

#### Funktion:

Im vorigen Kapitel 3.2.4 dieser Arbeit wurde beschrieben wie aus HTC-Prozesswasser vier unterschiedliche Fraktionen isoliert werden können. Unter anderem sollen diese vier Fraktionen als Zuchtmedium für eine Algenkultur genutzt werden. Die Algen sollen dabei den TOC der Fraktionen abbauen und in Algenmasse umwandeln. Auch reine Prozesswasser oder Referenzsubstanzen wie Terephthalsäure wurden hiermit untersucht. Auf diese Weise wird einerseits das Prozesswasser gereinigt und gleichzeitig höherwertige Biomasse gewonnen. Algen enthalten wertvolle Fettsäuren und sind mittlerweile in der Lebensmittel- und Kosmetikbranche fest etabliert.

#### Setup:

In einem Aquarium sind 20 Reagenzgläser von jeweils 500 ml Volumen platziert. Diese sind mit einem Stopfen aus Gummi oben verschlossen. Durch diesen Stopfen führen ein kurzes und ein langes Glasrohr. Das lange Rohr reicht bis fast an den Boden des Reagenzglases und dient als Luftzufuhr. Das kurze Rohr ragt nur einige Zentimeter weit in das Reagenzglas hinein und dient als Luftabfuhr. Beide Rohre sind über Gummischläuche an Partikelfilter angeschlossen, welche das System vor einer Verunreinigung von außen schützen. Die Luftzufuhr wird über eine Ventilanlage gesteuert. Sie kann für jedes der 20 Reagenzgläser individuell eingestellt werden. Es ist darauf zu achten, dass die Luft nicht zu stark eingestellt wird, da aufgrund der Filter die Fließgeschwindigkeit der Luft begrenzt ist. Es käme zu Drücken im System und dieses ist dafür nicht ausgelegt. Die Ventilanlage ist über Swagelok<sup>©</sup>-Verbindungen an die zentrale Druckluftanlage der Universität angeschlossen. Ein Hauptventil ist zusätzlich zwischengeschaltet, damit der Druck, bevor er an die Ventilanlage geht, vorreguliert werden kann.



Abbildung 30 Setup zur Kultivierung von Mikroalgen in HTC-Prozesswasser

An den Innenseiten des Aquariums wurden LED-Bänder fixiert, welche in drei Wellenlängenbereichen Licht ausstrahlen. Sie können blaues (467-470 nm), grünes (570-575 nm) und rotes Licht (620-625 nm) emittieren. Die Verteilung der LEDs ist entlang eines Bandes gleichmäßig. Es wurden in allen Versuchen lediglich die blaue und rote LED verwendet.

## Arbeitsablauf:

Der Arbeitsablauf wird aufgrund des Umfanges in drei Bereiche gegliedert: (i) Vorbereitungen und Ansetzen der Zuchtmedien, (ii) Arbeitsabläufe während der Zucht, sowie (iii) dem Ernten der Algen.

#### (i) Vorbereitungen und Ansetzen des Zuchtmediums:

Zunächst wird eine Nährlösung nach C. Torschl angesetzt, das sogenannte CT-Medium<sup>[116]</sup>. Dieses setzt sich aus drei Stammlösungen zusammen. Für die erste, sogenannte Phosphatstammlösung, werden 47.6 g Natriumhydrogensulfat (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) in einem 1-L Messkolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Für die zweite, sogenannte Calcium- und Magnesiumstammlösung, werden 2.94 g Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O) und 20.3 g Magnesiumchlorid (MgCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O) in einen 1-L Messkolben vorgelegt und ebenfalls mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Die dritte Stammlösung besteht ebenfalls aus verschiedenen Salzen. Es wurden 0.01 g Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 15.0 g Natrium-EDTA (Na<sub>2</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 4.0 g Eisenchlorid (FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O), 0.01 g Kupfersulfat (CuSO<sub>4</sub>\*4H<sub>2</sub>O) und 0.01 g Zinksulfat (ZnSO<sub>4</sub>) in einen 1-L Messkolben vorgelegt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Das CT-Medium wird angesetzt indem in einen 2-L Messkolben 4 g Kaliumnitrat (KNO<sub>3</sub>) und je 20 ml der zuvor angesetzten Stammlösungen vorgelegt werden. Dieser wird mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Auf diese Art können aus den Stammlösungen mit wenig Aufwand CT-Medien angesetzt werden.

Als nächstes müssen die zu untersuchen HTC-Prozesswasser und Fraktionen mit Wasser vermengt und auf einen definierten TOC-Wert eingestellt werden. Dafür wurde bei festen Proben ein Rundkolben mit Wasser befüllt und etwas Probe zugegeben. Der TOC-Wert wurde bestimmt und es wurde erneut Probe zugegeben, gefolgt von einer weiteren TOC-Bestimmung. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt bis der TOC-Wert der Lösung etwa 1 g/l betrug. Gegeben falls musste mit Wasser wieder verdünnt werden. Bei bereits flüssig vorliegenden Prozesswasserproben wurde lediglich der TOC-Wert einmalig bestimmt und für die Experimente die entsprechende TOC-Menge volumetrisch entnommen.

Es folgt das Befüllen der Reagenzgläser im Aquarium. Hierfür werden die Mikroalgen (*Chlorella Vulgaris*) durch starkes Rühren homogenisiert. In das zu füllende Reagenzglas wurden zunächst 200 ml CT-Medium vorgelegt. Anschließend wurde das benötigte Volumen an HTC kontaminiertem Prozesswasser zugegeben, welcher die Lösung auf einen definierten TOC-Wert einstellt. Es folgt die Zugabe von 8 ml der Algensuspension. Schließlich wird das Reagenzglas mit destilliertem Wasser auf 400 ml Volumen aufgefüllt und in das Setup eingebaut. Die LEDs, sowie die Druckluft werden eingeschaltet. Die Algen können nun wachsen und den TOC im Wasser abbauen.



**Abbildung 31** Beleuchtetes Setup zur Kultivierung von Mikroalgen

#### (ii) Arbeitsablauf während der Zucht:

Während der Wachstumszeit wurden Routinearbeiten verrichtet. Der Luftstrom sorgt bereits für eine gute Durchmischung der Algen, jedoch bleibt es nicht aus, dass sich an einigen Stelle Algen absetzen und an der Glaswand haften. Daher wurde jedes Reagenzglas täglich, exklusive der Wochenendtage, einmal per Hand mit einem Stab homogenisiert. Ebenfalls kommt es über Wochen hinweg zu minimalen Verdunstungen des Wassers, daher wurde gegebenenfalls destilliertes Wasser nachgegeben, damit das Gesamtvolumen konstant bei 400 ml bleibt.

Für die Bestimmung des TOC-Wertes wurde zwei Stunden vor der Probenentnahme die Druckluft abgeschaltet, damit sich ein Großteil der Algen am Boden absetzen kann. Die Probe wurde dann mit einer Spritze mit vorgeschaltetem Spritzenfilter entnommen. Der TOC-Wert wird bestimmt. Es folgt ein entscheidender Schritt, damit die Ergebnisse auf Dauer nicht verfälscht werden. Dieselbe Menge TOC muss aus den Vorratskolben auch wieder zurück in die Lösung gegeben und auf 400 ml aufgefüllt werden. Geschieht dies nicht, würde allein durch die Probenentnahme und das Auffüllen mit Wasser der TOC-Wert abgesenkt werden. Es ist zu beachten, dass genau genommen der DOC (dissolved organic carbon) bestimmt. Dies ist jedoch in der Algenzucht durchaus üblich und die beiden Begriffe meinen in diesem Zusammenhang meist dasselbe: Eine gefilterte Probe.

#### (iii) Das Ernten der Algen:

Nach vier Wochen Wachstum wurden die Belüftung und das Licht abgeschaltet. Über Nacht stand die Anlage still, so dass sich die Algen am Boden der Reagenzgläser absetzen konnten. Der Großteil des algenfreien Wassers wurde dekantiert. Danach wurden die Algen mit so wenig Wasser wie möglich in Zentrifugenröhrchen überführt und bei 5400 U/min sechs Minuten lang zentrifugiert. Zum Entfernen der letzten Wasserreste wurden die Algen gefriergetrocknet und gewogen. In der Algenzucht wird in diesem Fall von der Bestimmung der Trockenmasse gesprochen.

## 3.2.6 Setup für den photokatalytischen Abbau

#### Funktion:

Ein weiterer Weg den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser zu senken, ist der photokatalytische Abbau. Hierfür wird das Prozesswasser mit einem Katalysator versetzt und mit Licht bestrahlt, während die Lösung gerührt wird.

#### Setup:

Es wurde mit zwei verschiedenen Setups gearbeitet. Einerseits (i) ein Setup mit 50 ml Volumen und einer 280 W Xenonlampe als Lichtquelle, andererseits (ii) ein Setup mit 700 ml Volumen und einer in ihrer Leistung variablen Quecksilberdampflampe. Diese wurde auf 500 W eingestellt. Dies entspricht in etwa 70 % ihrer maximalen Leistung.

#### (i) Kleines Setup mit Xenonlampe:

Auf einer Hebebühne befindet sich ein Magnetrührer. Auf diesem steht ein doppelwandiger offener Glasreaktor von 50 ml Volumen. Dessen Temperatur wird durch einen Kryostaten reguliert. Temperaturen zwischen 10 °C und 45 °C sind hierbei gut realisierbar. Die Xenonlampe befindet sich neben dem Reaktor und strahlt horizontal über die Reaktionslösung. Ein Spiegel

lenkt das Licht senkrecht auf den Reaktor. Der Abstand vom Spiegel zur Reaktionslösung beträgt etwa 5 cm, der gesamte Lichtweg etwa 20 cm. Die Leistung der Xenonlampe beträgt 300 W. Das gesamte Setup befindet sich in einem Laborabzug, welcher mit Aluminiumfolie an den Scheiben isoliert ist.



Abbildung 32 Kleines Setup für den photokatalytischen Abbau

#### (ii) Großes Setup mit Quecksilberdampflampe:

Ein doppelwandiger Glasreaktor von 700 ml Volumen steht auf einem Magnetrührer. Genau wie beim kleinen Setup wird er durch einen Kryostaten von außen mit Wasser gekühlt. Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass die Lampe von außen verglast ist und direkt in die Reaktionslösung eingetaucht wird. Mit dem Einsetzen der Lampe wird der Reaktor von oben her verschlossen und eine Ventilöffnung an der oberen Seite sorgt für einen Druckausgleich des Systems.



Abbildung 33 Großes Setup für den photokatalytischen Abbau mit Quecksilberdampflampe

#### Arbeitsabläufe:

Die für den photokatalytischen Abbau benötigten HTC-Prozesswasser wurden, wie im Kapitel 3.2.1 dieser Arbeit beschrieben, hergestellt. Es erfolgt eine Bestimmung des TOC-Wertes, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die Prozesswasser wurden portionsweise in Rollrandgläser überführt und eingefroren. Für die Messung wurde eine Portion in einem handwarmen Wasserbad aufgetaut und tagsüber verwendet. In dieser Arbeit wird sowohl der Abbau mit dem Photo-Fenton-Reagenz (i) als auch mit Titandioxid Nanopartikeln (ii) beschrieben.

#### (i) Abbau mit dem Photo-Fenton Reagenz:

Eine wässrige Eisen(II)sulfat-Stammlösung wird alle 2 Tage frisch angesetzt (10 mg/ml  $Fe^{2+}$ ). Dazu werden 320.4 mg Eisensulfat ( $FeSO_4*1.5H_2O$ ) in einen 10 ml Messkolben vorgelegt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Zunächst wird eine verdünnte wässrige Schwefelsäure (pH  $\approx$  3, c  $\approx$  0.5 mmol/l) im Reaktor vorgelegt. Dann erfolgt die Zugabe des HTC-Prozesswassers. Die jeweiligen benötigten Mengen müssen vorher ausgerechnet werden, so dass der gewünschte TOC-Wert erreicht wird. Die Lösung wird gerührt und der Kryostat eingeschaltet. Sobald die Soll-Temperatur erreicht ist, erfolgt die Zugabe von wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung. Sofort danach wird die Reaktion gestartet, indem das Licht auf die Lösung gestrahlt und der Abzug von außen verdunkelt wird. Im Falle des großen Setups wird die Lampe in die Reaktionslösung eingetaucht. Nach dem Beenden der Reaktion wird erneut der TOC-Wert der Reaktionslösung bestimmt und das Setup gereinigt.

#### (ii) Abbau mit Titandioxid Nanopartikeln:

Die Experimente mit P25 Titandioxid-Nanopartikeln fanden ausschließlich im kleinen Setup mit der Xenonlampe statt. Hierfür wurden zunächst die HTC-Prozesswasser mit destilliertem Wasser verdünnt. In den Reaktor wurde die benötigte Menge Katalysator vorgelegt. Vorsichtig wurde das verdünnte Prozesswasser zugegeben. Die Lösung wurde gerührt und die Temperatur mit dem Kryostaten eingestellt. Nachdem die Soll-Temperatur erreicht war, wurde die Reaktionslösung mit Licht bestrahlt und der Abzug verdunkelt. Ist die Reaktion abgeschlossen, wird das Prozesswasser in Zentrifugenröhrchen überführt und bei 5400 U/min zehn Minuten lang zentrifugiert. So setzt sich ein Teil der Titandioxid-Nanopartikel ab. Es erfolgt die Messung des TOC-Wertes, sowie die Reinigung des Setups.

# 4 Analysemethoden

Das folgende Kapitel 4 dieser Arbeit beschreibt die verwendeten Analysemethoden. Es wird zunächst kurz beschrieben welche Messgröße bestimmt wird und warum dies notwendig ist. Daran angeschlossen wird das Messgerät mit dem Gerätehersteller angegeben. Zusätzlich werden wichtige Geräteeinstellungen, Messprogramme oder Kalibrierungen angegeben. Zum Schluss werden die Arbeitsabläufe der Probenvor- und Aufbereitung beschrieben.

# 4.1 Analyse des HTC-Prozesswassers

In diesem Kapitel 4.1 werden direkte Messmethoden beschrieben von HTC-Prozesswasser beschrieben. Sie dienen dazu wichtige Basisinformationen des Prozesswassers (TOC- und CSB-Werte, Glukose- und Essigsäure-Gehalte), sowie tiefe Einblicke in die Vielfalt der Verbindungen (FT-ICR-MS) zu erhalten. Die Bestimmung von Hydroxymethylfurfural (HMF) wird nicht in diesem Kapitel beschrieben, sondern im Folgenden Kapitel 4.2, da es sich in diesem Fall nicht um HTC-Prozesswasser, sondern um Wasser einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse handelt.

# 4.1.1 Bestimmung des TOC-Wertes

Der TOC-Wert ist der wichtigste Parameter bei der Klassifizierung von HTC-Prozesswassern. Die Bestimmung ist daher notwendig, um Informationen über das Ausmaß der organischen Kontamination zu erhalten.

Für die Analyse wurde ein TOC-V<sub>CPH</sub> der Firma SHIMADZU verwendet. Eine katalytische Oxidation in einem Verbrennungsrohr mit Platinkatalysator sorgt für den vollständigen Kohlenstoffumsatz. Die Verbrennung findet in sauerstoffreicher Umgebung statt. Ein Nichtdispersiver Infrarotsensor (NDIR) erfasst das entstehende Kohlenstoffdioxid. Der TOC-Wert setzt sich aus der Subtraktion von TC (total carbon) und TIC (total inorganic carbon) zusammen.



Abbildung 34 Verwendetes TOC-Messgerät der Firma Shimadzu

Für jede Messung werden 20 μL in das Gerät injiziert. Da die Probenleitung zweimal gespült wird, werden pro Messung ca. 2 mL der Probenlösung verbraucht. Die Oxidationstemperatur des Ofens beträgt 680 °C. Die Kalibrierung erfolgte mit Terephthalsäure verschiedener Konzentration in einem Bereich 1000 mg/l bis 50 mg/l. Daher musste stehts darauf geachtet werden,

dass die zu messenden Proben in den entsprechenden Konzentrationsbereich verdünnt wurden. Die Probe wird mehrfach gemessen, was durchschnittlich 20 Minuten dauert und vollautomatisch abläuft. Sollten die Ergebnisse in guter Übereinstimmung liegen, endet die Messung nach der dritten Wiederholung. Der TOC-Wert wird dann aus dem Mittelwert der Resultate gebildet.

### 4.1.2 Bestimmung des CSB-Wertes

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein weiterer Summenparameter für die Bewertung von Abwasser. Der Aufwand für die CSB-Messung einer Probe ist signifikant höher als bei der TOC-Bestimmung und erhöht sich von einigen Minuten auf mindestens einen Tag pro Probe. Die Bestimmung erfolgte nach DIN 38 409 Teil H41.

Die zu analysierende Probe muss einen CSB-Wert zwischen 15 und 300 mg/l aufweisen. Zu stark konzentrierte Proben müssen vorab verdünnt werden. HTC-Prozesswasser liegen mindestens eine Größenordnung über dem Zielkonzentrationsbereich, daher empfiehlt sich eine Verdünnung von 1:10 für die erste Bestimmung.

Es folgt der Arbeitsablauf einer CSB-Bestimmung. Zunächst werden die notwendigen Stammlösungen angesetzt: Eine wässrige quecksilberhaltige Kaliumdichromatlösung sowie eine wässrige silbersulfathaltige Schwefelsäurelösung. Für die Kaliumdichromatlösung werden 20 g Quecksilbersulfat (HgSO<sub>4</sub>) in einen 250 ml Messkolben vorgelegt. Es werden 200 ml destilliertes Wasser sowie 25 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und die Lösung solange vorsichtig per Hand geschüttelt, bis das Salz vollständig gelöst ist. Nun werden 1.471 g wasserfreies Kaliumdichromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) zugegeben und der Messkolben aufgefüllt. Für die Schwefelsäurelösung werden 5 g Silbersulfat (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in einen 500 ml Messkolben vorgelegt. Es erfolgt die Zugabe von 17.5 ml destilliertem Wasser. Der Kolben wird in einem Eisbad fixiert, damit die Wärme besser abgeführt werden kann. Es erfolgt die langsame und vorsichtige Zugabe ca. 400 ml konzentrierter Schwefelsäure. Es ist mit einer starken Wärmeentwicklung zu rechnen. Nach der vollständigen Durchmischung wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht. Der Messkolben wird mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.



Abbildung 35 Verwendete Stammlösungen zur Bestimmung des CSB-Wertes

Für die Probenvorbereitung werden 20 ml des verdünnten Prozesswassers in einen 250 ml Rundkolben vorgelegt. Es werden 20 ml der Kaliumdichromat-Stammlösung, sowie 30 ml der Schwefelsäurelösung zugegeben. Es werden einige Siedesteine zugegeben und das Gemisch zwei Stunden lang bei 148 °C unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Rückflusskühler vorsichtig von oben mit etwas destilliertem Wasser nachgespült. Das Gemisch wird in einen 100 ml Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Es erfolgt die Zugabe von Ferroin-Indikator, welcher essenziell für die bevorstehende Redoxtitration ist.

Es werden 47.10 g Ammoniumeisen(II)sulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O)) in einen 1-L Messkolben vorgelegt und mit ca. 200 ml destilliertem Wasser versetzt. Vorsichtig werden 20 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und der Kolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Dies ist die Titrationslösung. Sie wird in eine Bürette überführt und zur Titration fixiert. Die Probe wird in einen Erlenmeyerkolben mit Magnetrührkern überführt und unter der Bürette platziert. Unter ständigem Rühren wird zu einem Farbumschlag von blaugrün nach rotbraun titriert.

Für die Blindwert-Bestimmung wird anstelle der Probe destilliertes Wasser verwendet. Als Referenzlösung dient wässrige Kaliumhydrogenphthalat-Lösung. Hierfür werden 0.170 g Kaliumhydrogenphthalat (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>KO<sub>4</sub>) in einen 1-L Messkloben vorgelegt und in ca. 200 ml destilliertem Wasser gelöst. Es folgt die vorsichtige Zugabe von 5 ml konzentrierter Schwefelsäure. Danach wird der Kolben mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Der CSB-Wert dieser Lösung beträgt exakt 200 mg/l und kann als Referenzwert dienen. Als Titerlösung dienen 20 ml der Kaliumdichromat-Stammlösung. Diese wird auf ca. 100 ml verdünnt und mit 30 ml konzentrierter Schwefelsäure und Ferroin-Indikator versetzt. Die Titerbestimmung erfolgt dreimal und das Ergebnis wird gemittelt. Die Berechnung des CSB-Wertes erfolgt schließlich mit dieser Formel:

$$CSB\left[\frac{mg}{l}\right] = (Blindwert[ml] - Analysenwert[ml]) * \frac{Titerkonzentration\left[\frac{mol}{l}\right] * 8000\frac{mg}{mol}}{Probenvolumen[ml]}$$

Die in dieser Formel verwendeten 8000 mg/mol haben ihren Ursprung in der Herleitung der DIN-Norm und beziehen sich auf die verbrauchte Menge an Sauerstoff pro Mol Dichromat. Auf eine ausführlichere Herleitung wird auf Grund des enormen theoretischen Umfangs in diesem Fall verzichtet und auf die DIN-Norm verwiesen.

### 4.1.3 FT-ICR-Massenspektrometrie

Im Zuge dieser Arbeit bestand die Möglichkeit Prozesswasserproben in einem Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) zu messen. Hierbei handelt es sich um Massenspektrometrie mit bisher unschlagbar hoher Massenauflösung. Mit diesem Gerät lassen sich Einblicke in die Vielfalt der Zusammensetzung von HTC-Prozesswasser ermöglichen. Dies wird in Kapitel 5.3 ausführlich diskutiert.

Es handelt sich um ein Solarix-FT-ICR-MS Gerät der Firma Bruker mit einem gekühlten superleitenden 12 T Magneten. Dieses befindet sich am deutschen GeoForschungsZentrum (GFZ) in Potsdam. Die Probenvorbereitung der HTC-Prozesswasser erfolgte wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die Prozesswasser wurden 24 Stunden lang bei 45 °C getrocknet, analog zum Fraktionierungsgang aus Kapitel 3.2.4. Der verbleibende Rückstand wird ebenfalls analog zum Fraktionierungsgang im Soxhlet extrahiert (Kapitel 3.2.4.1). Der einzige Unterschied ist, dass die Extraktionszeit 72 Stunden und nicht 48 Stunden betrug. Die Extrakte wurden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und in einem Stickstoffstrom final getrocknet. Bis hierher ist die Probenvorbereitung nahezu identisch mit dem Fraktionierungsgang. Die zuvor gezeigte Abbildung 24 kann daher für die Probenvorbereitung im FT-ICR-MS modifiziert werden, wie es in Abbildung 36 dargestellt ist. Die weitere Probenpräparation wird im folgenden Kapital 4.1.3.1 beschrieben. Extrahierte und getrocknete Proben wurden bei 4 °C im Kühlschrank gelagert.

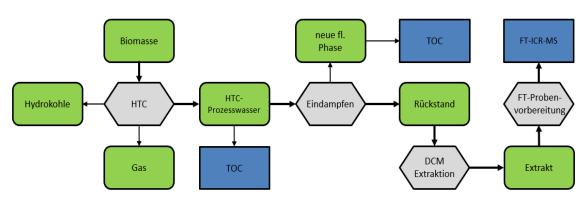


Abbildung 36 Schema zur Probenvorbereitung im FT-ICR-MS

#### 4.1.3.1 FT-ICR-MS Analyse

Das Extrakt wird in GC-Vials eingewogen. Nun wird so viel Dichlormethan zugegeben, dass eine 50 mg/ml Lösung vorliegt. Diese Lösung wird mit einer 1:1 Mischung aus Toluol und Methanol auf 1 mg/ml verdünnt. Es erfolgt die Zugabe von 4  $\mu$ l einer wässrigen Ammoniaklösung (25 % NH<sub>3</sub>). Der Ammoniak verstärkt die Ionisierbarkeit der Probe. Diese ist entscheidend, da als Ionisierungsmethode die Elektrospray-Ionisation im negativ Modus (ESI negativ) verwendet wird. Diese Lösung wird in das Messgerät mit einer Spritzenpumpe injiziert. Es folgen einige Geräteeinstellungen:

- Fließgeschwindigkeit der Spritzenpumpe im ESI: 150 μl/h
- Spannung am Kapillaren Eingang der ESI-Quelle: 3 kV
- Kollisionsspannung: 1.5 V
- Ionen-Akkumulationszeit: 0.05 s
- Fließgeschwindigkeit des Trocknungsgases: 4 l/min
- Temperatur des Trocknungsgases: 220 °C

Mit einem 4 megaword Datensatz wurden die FT-Spektren im Breitband Modus aufgenommen. Das abgefahrene Spektrum startete bei einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 150 und endete bei 1000. Für jede Probe wurden 100 Messungen durchgeführt und die Spektren akkumuliert. Es sei vorweggenommen, dass keine Verbindungen mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis größer als 800 detektiert wurden. Prinzipiell hätte also gar nicht bis 1000 gemessen werden müssen.



Abbildung 37 Verwendetes FT-ICR-MS-Gerät der Firma Bruker

#### 4.1.3.2 Kalibrierung der Datensätze

Die externe Kalibrierung des Gerätes wird am GFZ Potsdam regelmäßig mit einer dafür vorgesehenen Kalibrierlösung durchgeführt. Sie enthält verschiedene Fettsäuren und Polyethylenglycolsulfonate nach P. A. Shipkova<sup>[117]</sup>. Die interne Kalibrierung wurde mit einer homologen Reihe von ungesättigten Fettsäuren der Summenformel C<sub>n</sub>H<sub>2n-5</sub>O<sub>2</sub> durchgeführt. Für die Kalibrierung wurde die Methode der quadratischen Mittelwerte gewählt. Die Standardabweichung lag zwischen 0.012 und 0.051 ppm. Ausschließlich Signale mit einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis größer als sechs wurden für die Auswertung verwendet. Die Zuordnung der Summenformeln wurde mit den Isotopen <sup>1</sup>H, <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>16</sup>O, und <sup>32</sup>S durchgeführt. Bei dieser Zuordnung gab es keine Beschränkungen für die Anzahl an Kohlenstoffund Wasserstoffisotope. Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff waren limitiert. Ihre Zuordnung erfolgte durch schrittweise Erhöhung ihrer Anzahl in der Summenformel. Die Fehlertoleranz für jedes Signal durfte 0.05 ppm nicht überschreiten. Die Datenverarbeitung erfolgte mit der Software Data Analysis 4.0 SP5 (Bruker Daltonik GmbH, Deutschland), sowie Microsoft Excel 2016 (Microsoft Corp., Redmond, WA). Die Berechnung der Doppelbindungsäquivalente (DBE) erfolgte mit der folgenden Formel:

$$DBE = Anzahl\ C - \frac{Anzahl\ H}{2} - \frac{Anzahl\ N}{2} + 1$$

Der Wert des Doppelbindungsäquivalents enthält die Summe aus Doppelbindungen und Ringen in einem Molekül und ist für organische Moleküle direkt über die angegebene Formel berechenbar. Der Fragmentierungsgrad aller Proben ist kleiner als 10 %. Daher und durch die Tatsache, dass eine sehr weiche Ionisierungsmethode verwendet wird, werden alle nicht fragmentierten Signale als Molekülionen betrachtet. Somit sind über 90 % der Signale jeder Probe für die Auswertung verwendet worden. Fragmente sind von der Auswertung ausgeschlossen.

# 4.1.4 Enzymatische Bestimmung von Glukose und Essigsäure

Die selektive Bestimmung einzelner Bestandteile von Abwasser ist heutzutage mit enzymatischen Abbaureaktionen möglich. Viele Firmen bieten kommerziell erhältliche Laborkits an, welche die nötigen Chemikalien und Enzyme bereits portioniert und sehr anwenderfreundlich verpackt haben. Für diese Arbeit wurden Enzymkits zur Bestimmung von Glukose und Essigsäure der Firma Megazyme kommerziell erworben und verwendet. Auf die exakten Arbeitsabläufe, Besonderheiten und Konzentrationsbereiche wird in den folgenden Beschreibungen der Methoden verzichtet und auf die Handbücher des Herstellers verwiesen. Diese enthalten sämtliche Information und Details. Im Folgenden wird ein Einblick in die Funktion der Enzyme, die wichtigsten Arbeitsabläufe und die Detektion des Extinktion gegeben. Das verwendete Spektrometer ist ein Cary 4000 der Firma Varian. Zur Bestimmung der Extinktion wurden UV-Vis Küvetten der Firma Hellma Analytics (10 mm, Quartz, Suprasil) verwendet.



Abbildung 38 Verwendetes UV-Vis Spektrometer der Firma Varian

### 4.1.4.1 Enzymatische Bestimmung von Glukose

Zunächst werden die ablaufenden Reaktionen beschrieben. Glukose reagiert in wässriger Umgebung mit Sauerstoff in Anwesenheit von Glukose-Oxidase zu Gluconlacton und Wasserstoffperoxid<sup>[118]</sup>. Das entstehende Wasserstoffperoxid reagiert mit 4-Hydroxybenzoesäure und 4-Aminophenazon in Anwesenheit von Peroxidase unter Wasserabspaltung zu einem Chinonimin-Farbstoff.

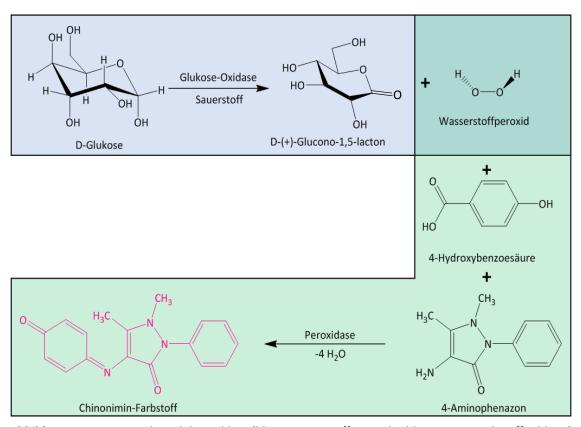


Abbildung 39 Enzymatischer Glukoseabbau (blau: Wasserstoffperoxid-Bildung, grün: Farbstoff-Bildung)

Der so entstehende Chinonimin-Farbstoff kann mittels UV-Vis-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden. Im Folgenden werden die Arbeitsabläufe kurz beschrieben. Bei erstmaliger Verwendung des Kits muss die Stammlösung gemäß des Handbuches angesetzt werden, welche alle nötigen Enzyme und Stabilisatoren enthalten. Diese wird in Aluminiumfolie lichtdicht verpackt und bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Zur Versuchsdurchführung werden 3 ml der Stammlösung in einen 5 ml Rundkolben überführt und mit 0.1 ml der zu analysierenden Probe versetzt. Die Reaktionslösung wird 20 Minuten lang bei 40-50 °C ohne zu Rühren im Wasserbad erwärmt. Ist Glukose in der Probe vorhanden, entsteht der Chinonimin-Farbstoff und die Lösung beginnt sich rosa bis tiefrot zu färben.







**Abbildung 40** Entstehung des Chinonimin-Farbstoffs einer glukosehaltigen Probe (links: vor Probenzugabe, mittig: 1 Minute nach Probenzugabe, rechts: 20 Minuten nach Probenzugabe)

Nach Abschluss der Reaktion wird 1 ml der Lösung in eine Küvette überführt und in einem UV-Vis-Spektrometer vermessen. Gemessen wird die Extinktion im Zweistrahlverfahren bei 510 nm gegen eine Küvette gefüllt mit destilliertem Wasser. Genau genommen müsste als Referenz die Stammlösung selbst verwendet werden. Erfahrungsgemäß macht dies jedoch keinen messbaren Unterschied aus. Die Glukose-Konzentration verhält sich linear zur Extinktion und wird mit einer Kalibrierfunktion berechnet.

$$Glukose\left[\frac{g}{l}\right] = \frac{Extinktion}{0.1047}$$

Das Bestimmheitsmaß der Kalibrierfunktion beträgt 99.84 %. Es wurden 8 Messwerten zwischen 1 g/l und 12 g/l jeweils zweimal gemessen und der Mittelwert verwendet.

#### 4.1.4.2 Enzymatische Bestimmung von Essigsäure

Der Grundsätzliche Ablauf der enzymatischen Bestimmung von Essigsäure ähnelt sehr dem von Glukose. Daher wird auch hier nur eine verkürzte Darstellung der wichtigsten Funktionen und Arbeitsabläufe dargestellt. Es wurde erneut ein Kit der Firma Megazyme verwendet.

Essigsäure reagiert mit Adenosintriphosphat (ATP) und Coenzym A in der Gegenwart von Acetyl-Coenzym-A-Synthase zu Acetyl-Coenzym A, Adenosinmonophosphat (AMP) und Diphosphat. Das Acetyl-Coenzym A reagiert weiter mit Oxalessigsäure und Wasser unter Anwesenheit von Citrat-Synthase zu Isocitronensäure und Coenzym A. Die dafür benötigte Oxalessigsäure wird durch die Reaktion von Äpfelsäure mit NAD+ (Nicotinamidadenindinukleotid) generiert. Hierbei entsteht NADH. In diesem Fall findet die Bestimmung im UV-Vis Spektrometer bei 310 nm statt. Die Extinktion von NADH wird gemessen, welche auf die Essigsäure Konzentration korreliert werden kann. Es gibt mehrere Stammlösungen und die Reihenfolge der Zugabe ist entscheidend, da mehrere Reaktionen ineinandergreifen.

Abbildung 41 Enzymatischer Essigsäureabbau

# 4.2 Qualitative und quantitative Bestimmung von HMF

Die in Kapitel 3.2.2 beschriebene und der Hydrothermalen Carbonisierung vorgeschaltete Hydrolyse dient der Maximierung der HMF-Ausbeute. Dafür muss eine quantitative Bestimmungsmethode des Gehaltes an HMF in den entstehenden wässrigen Proben vorhanden sein. In dieser Arbeit wurde sich für die Detektion mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Dioden-Array-Detektor (DAD) entschieden. Es wurde sich an die Methoden von C. Truzzi et al.[119] und S. Barwe et al.[120] angelehnt. Ein Dioden-Array-Detektor gibt generell keine Auskunft über die detektierte Verbindung, außer dem jeweiligen Wellenlängenbereich der Absorption. Die Bestimmung mit Hilfe des Reinstoffes über die Retentionszeit ist üblich, kann jedoch bei komplexen Gemischen zu Problemen führen, da niemals mit Gewissheit davon ausgegangen werden kann, dass sich ähnliche Produkte im selbigen Signal überlagern. Daher wurde, um die Methode zu verifizieren, die Elutionsfraktion, welche der Retentionszeit von HMF entspricht, isoliert. Diese isolierte Fraktion wurde vom Eluenten befreit, in deuteriertem Wasser gelöst und mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Dies wurde stichprobenartig durchgeführt und jedes Mal zeigte sich, dass die Fraktion reines HMF enthält. Die Bestimmung mittels HPLC-DAD ist daher möglich. In den folgenden Unterkapiteln 4.2.1 (HPLC-DAD) und 4.2.2 (NMR) werden die genaue Abläufe, Methoden und Geräte beschrieben.

### 4.2.1 Quantitative Bestimmung mittels HPLC

Das verwendete HPLC-System setzt sich aus mehreren Geräten zusammen. Es handelt sich um ein System der Firma Hitachi der Serie Primaide, bestehend aus einem System-Controller, zwei HPLC-Pumpen, einem Dioden-Array-Detektor, einem Säulenofen, einem Autosampler, sowie einer Entgasungsvorrichtung. Das System ist für die Steuerung und das Monitoring mit einem Computer verbunden.

Die zur Trennung verwendete Chromatographiesäule ist eine Umkehrphasensäule (PRP-C18, 250 x 2.1 mm, 5  $\mu$ m) der Firma Hamilton. Eine entsprechende Vorsäule wurde vor die HPLC-Säule gebaut, um die Säule vor Verunreinigungen zu schützen. Als Eluent wurden destilliertes Wasser und Acetonitril verwendet. Die Trennung erfolgte im Gradientenmodus mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.7 ml/min. Der Gradient startete bei 100 % Wasser, wurde über ca. 15 Minuten sukzessive auf 100 % Acetonitril erhöht und dort ca. 5 Minuten gehalten. Schließlich wurde innerhalb von ca. 10 Minuten der Gradient wieder auf 100 % Wasser erhöht. Die Dauer der Methode, sowie die Gradienten wurden probenabhängig angepasst, so dass immer eine optimale Trennung erreicht wurde.

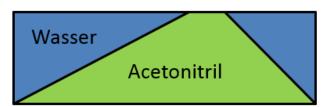


Abbildung 42 HPLC-Gradient für die Detektion von HMF

Die zur Auswertung verwendete Wellenlänge ist 254 nm. HMF eluiert frühestens nach ca. 5.8 Minuten, je nach verwendeter Einstellung des Gradienten.

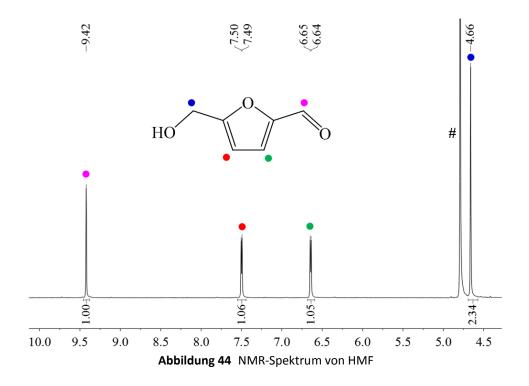
Im Folgenden werden die Arbeitsabläufe beschrieben. Die wässrige Probe wird falls nötig mit Spritzenfiltern von jeglichen Feststoffpartikeln befreit. Nicht filterbare Partikel werden von der Vorsäule aufgefangen. Die Probe wird je nach Konzentration der darin vorliegenden Substanzen mit Eppendorf-Pipetten und destilliertem Wasser verdünnt. Meist empfahl sich eine 1:100 Verdünnung. Die verdünnten Proben wurden in HPLC-Vials überführt und im Autosampler platziert. Die Proben wurden dann der Reihe nach vermessen. Zwischen jeder Probe wurde die Säule 20 Minuten lang mit destilliertem Wasser gespült. Vor einer Messserie wurden sowohl die Injektionsspritze als auch das 6-Wege-Ventil mehrfach mit destilliertem Wasser gespült. Sämtliche verwendeten Eluenten wurden vor der Verwendung gefiltert und im Vakuum entgast.



Abbildung 43 Verwendetes HPLC-DAD-System zur Detektion von HMF

## 4.2.2 Qualitative Bestimmung mit Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Wie zuvor beschrieben erfolgte eine Verifizierung der HPLC-Methode mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR). Die Eluentenfraktion vom HMF wurde mit einem HPLC-Fraktionssammler aufgefangen. Die Fraktion wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in deuteriertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde in kommerziell erworbene NMR-Röhrchen der Firma Deuteron überführt. Dann erfolgte die Messung in einem Avance 300 Spektrometer ( $^1$ H-NMR: 300.1 MHz) der Firma Bruker. Das Signal der Restprotonen ( $^1$ H-NMR) des verwendeten deuterierten Lösungsmittels wurde als interner Standard verwendet. Die Normierung der Signale erfolgte auf Tetramethylsilan ( $\delta$  = 0 ppm).



In Abbildung 44 ist das NMR-Spektrum von HMF dargestellt. Die Zuordnung der Signale ist sehr einfach. Die aromatischen Signale des Fünfrings finden sich als Dupletts bei 7.50 und 6.65 ppm. Das aliphatische Signal der zwei Wasserstoffatome nahe der OH-Gruppe liegt bei 4.66 ppm aufgrund der freien Drehbarkeit der Bindung als Singulett vor. Schließlich liegt das Signal des Wasserstoffatoms nahe der Carbonylgruppe ebenfalls als Singulett bei 9.42 ppm. Das Lösungsmittelsignal des Wassers ist noch deutlich sichtbar und hat ein signifikant höheres Integral als die Signale vom HMF. Es finden sich auch noch Lösungsmittelsignale vom Acetonitril bei 1.93 ppm, welche hier aus Anschaulichkeitsgründen nicht gezeigt sind. Diese stören allerdings keineswegs bei der Evaluierung der Reinheit der Fraktion.

# 4.3 Klassifizierung von Lignin

Das in Kapitel 3.2.3 extrahierte Lignin wurde weitergehend klassifiziert, damit die Methode validiert werden konnte. Die Analyse beruht auf der Zersetzung von Lignin nach M. Brebu *et al*<sup>[121]</sup>. In dieser Arbeit wurde Lignin mittels Differential Scanning Calorimetrie (DSC) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) zersetzt. Zusätzlich wurden Infrarot-Spektren zum Vergleich mit kommerziell erhältlichem Lignin aufgenommen.

# 4.3.1 Differential Scanning Calorimetrie (DSC)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) erlaubt das präzise Aufheizen oder Abkühlen von Lignin in einem geschlossenen System. Damit zählt das Verfahren zu den thermischen Analysen. Gemessen wird die dabei aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge.

Die Probe wird in einen Tiegel eingewogen, welcher mit einem Deckel zugepresst wird. Es ist darauf zu achten, dass die Probe möglichst flach am Boden des Tiegels liegt, um eine optimale Wärmeübertragung zu ermöglichen. Nötigenfalls muss die Probe ebenfalls auf den Tiegelboden gepresst werden. Eine gut gemörserte und ausreichend getrocknete Probe lässt sich wesentlich leichter einwiegen als eine unbehandelte Probe. Der verschlossene Tiegel wird im Kalorimeter zusammen mit einem leeren Referenztiegel gleichen Gewichtes platziert und das Gerät verschlossen. Es handelt sich um ein DSC Q100 der Firma TA Instruments. Zur Temperierung dient flüssiger Stickstoff, sowie elektrisch betriebene Heizdrähte. Die Messung erfolgte von 0 °C bis 500 °C bei einer Aufheizrate von 5 °C/min. Vor der Messung wurde die Starttemperatur auf 0 °C geregelt und zwei Minuten lang gehalten.

# 4.3.2 Infrarot-Spektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (IR)

Die erzeugten Ligninproben wurden zur weiteren Validierung der Methode mittels Infrarot-Spektroskopie mit kommerziell erhältlichem Lignin verglichen. Die getrockneten Proben wurden gemörsert und das Pulver vorsichtig auf den Diamanten ins Gerät gegeben. Es handelt sich um ein Tensor 27 Gerät der Firma Bruker, ausgestattet mit einem MKII Golden Gate Single Reflection Diamant ATR-System.

Zunächst findet eine 8-malige Hintergrund-Messung statt, dessen gemitteltes Spektrum wird vom Probenspektrum abgezogen. Dann erfolgt die Probenmessung. Jede Probe wird 64-mal gemessen und das gemittelten Spektrum bestimmt. Der Wellenlängenbereich reicht von 500 bis 4000 reziproken Centimetern. Gemessen wird in abgeschwächter Totalreflexion.

# 4.3.3 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Tiegel wurde vor jeder Analyse in einer offenen Bunsenbrennerflamme drei Minuten lang erhitzt und damit ausgebrannt. Nach dem Abkühlen wurde die Probe vorsichtig in den Tiegel gegeben und im Gerät platziert. Unter einem Stickstoffstrom von 40 ml/min startete der Prozess bei 30 °C und wurde mit 7 °C/min auf 800 °C aufgeheizt. Die Genauigkeit beim Aufheizen beträgt ± 1 °C. Die Endtemperatur wurde noch fünf Minuten lang gehalten. Nach der Messung wurde die Probe aus dem Tiegel entfernt und dieser wurde erneut ausgebrannt.

# 4.4 Fettsäure-Analytik der Algenkultivierung

Die Kultivierung von Algen wird in Kapitel 3.2.5 beschrieben. Von den getrockneten Mikroorganismen wurde der Fettsäuregehalt bestimmt und eine qualitative und quantitative Zuordnung der Fettsäuren durchgeführt. Für die Zuordnung der Fettsäure wurde die Massenspektrometrische Gaschromatographie verwendet (GC-MS, 4.4.1) und für die quantitative Zuordnung die Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID, 4.4.2). Zunächst werden jedoch die nötigen Arbeitsschritte beschrieben, die notwendig sind für die Herstellung des geeigneten Extraktes.

Alle hierzu verwendeten Glasgeräte wurden vor der Verwendung mit Hexan und Dichlormethan gespült, um Kontaminationen vorzubeugen. Schon einfache Fingerabdrücke enthalten Fettsäuren, welche die Ergebnisse verfälschen könnten. Die getrockneten Algen werden gemörsert und mit 5 ml Extraktionsmittel 1 (Dichlormethan 9:1 Methanol) 15 Minuten lang im Ultraschallbad homogenisiert. Das Extrakt wird mit vorextrahierter Watte gefiltert. Das Lösungsmittel wird bis auf etwa 1 ml entzogen und in ein Probenröhrchen überführt. Es wird noch dreimal mit Extraktionsmittel 1 nachgespült. Das Probenröhrchen wird im Stickstoffstrom über Nacht vom Lösungsmittel befreit und gewogen. Das Gewicht des getrockneten Extrakts ist nun bekannt. Dieses wird mit 1 ml Extraktionsmittel 1 ca. 15 Minuten lang im Ultraschallbad homogenisiert. Es werden 0.5 ml der Probe in ein gläsernes Zentrifugenröhrchen überführt. Als interner Standard werden 100 µl Squalan, sowie ein C23-Standard für jede 0.014 g trockenes Probenextrakt hinzugegeben. Über Nacht wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Für die Detektion mittels Gaschromatographie müssen die Fettsäuren verestert werden, da ihr Dampfdruck sonst nicht für eine saubere Trennung ausreicht. Dies geschieht über eine saure Veresterung in einem Zentrifugenröhrchen mit Magnetrührer. Zur Probe werden 2.5 ml Methanol, 0.25 ml 2N Salzsäure und 0.25 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wird zwei Stunden lang unter Rückfluss in einer Stickstoffatmosphäre bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Rückflusskühler mit 1 ml Reinstwasser nachgespült. Es entstehen Fettsäuremethylester (FAME), welche dreimal mit 2 ml Extraktionsmittel 2 (Hexan 4:1 Dichlormethan) extrahiert werden. Die Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und in ein Probenglas eingewogen. Das Natriumsulfat wird noch dreimal mit 1 ml Hexan nachgespült. Schließlich wird das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt.

Um die getrockneten Extrakte zur Analyse mittels Gaschromatographie vorzubereiten, werden sie in 1 ml Hexan im Ultraschallbad gelöst. Es folgt eine 1:10 Verdünnung mit Hexan. Die Proben sind nun bereit zur Injektion.

## 4.4.1 Massenspektrometrische Gaschromatographie (GC-MS)

Die Untersuchung mittels massenspektrometrischer Gaschromatographie erfolgte mit einem Thermo Scientific Trace GC Ultra mit PVT Injektor. Dieser ist gekoppelt an einen Thermo Scientific ISQ QD Massendetektor. Die Auftragung der Probe erfolgt splitless. Es handelt sich um eine 30 Meter lange DB5HT-Säule. Ihr Innendurchmesser beträgt 0.25 mm mit einer Filmdicke von 0.25 μm. Helium dient als Trägergas mit einer Fließgeschwindigkeit von 1.2 ml/min. Der Säulenofen wird auf 60 °C temperiert. Nach der Injektion wird diese Temperatur 90 Sekunden lang gehalten und dann mit einer Heizrate von 3 °C/min auf 320 °C langsam erhört. Die Endtemperatur wird weitere 22 Minuten lang gehalten. Die MS-Einheit wird auf 240 °C temperiert und die Ionisationsspannung beträgt 70 Elektronenvolt.

### 4.4.2 Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Die quantitative Analyse erfolgt via GC-FID. Dieser ist aufgrund seines Funktionsprinzips sehr robust und weist gleichzeitig eine hohe Signalempfindlichkeit auf. Das verwendete Gerät ist ein GC 7890 der Firma Agilent. Die verwendete Säule ist eine 30 Meter lange DB5HT-Säule mit 0.25 mm Innendurchmesser und 0.1 µm Filmdicke. Erneut dient Helium als Trägergas mit einer Fließgeschwindigkeit von 1.3 ml/min. Die Probe wird splitless auf die Säule gegeben. Der Säulenofen wird auf 60 °C temperiert. Nach der Injektion wird diese Temperatur 120 Sekunden lang gehalten und dann mit einer Heizrate von 3 °C/min auf 350 °C langsam erhört. Die Endtemperatur wird 5 Minuten lang gehalten. Der Flammenionisationsdetektor (FID) wird auf 300 °C temperiert. Der Wasserstoffstrom beträgt 40 ml/min, der Strom der synthetischen Luft 280 ml/min. Ein Stickstoffstrom von 30 ml/min bildet den Make-up-Gas-Fluss.

# 4.5 Elementaranalyse zur Klassifizierung von Hydrokohlen

Einige ausgewählte Hydrokohlen wurden via Elementaranalyse charakterisiert. Diese Messungen wurden durchgeführt, um sicherzustellen, dass in dem Prozess Hydrokohle entstanden ist und die elementaren Zusammensetzungen passend sind. Gemessen wurde sowohl die getrocknete Biomasse als auch die Hydrokohle. Das verwendete Gerät ist ein Euro EA 3000 CHNS-Analyzer der Firma Heka Tech. Die Proben wurden in Zinntiegel überführt und durch Pressen luftdicht verschlossen. Diese werden dann mitsamt der Probe im Analysator verbrannt. Das Gerät gibt Auskunft über den Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalt, wobei der Anteil an Sauerstoff in der Probe über die Differenz der detektierten Elemente C, H und N und des Aschegehalts der Probe zu 100 % ermittelt wird.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel beinhaltet die Präsentation der Ergebnisse mit zugehöriger Diskussion und Vergleichen mit der Literatur. Zunächst wird in Kapitel 5.1 der strukturelle Aufbau der Diskussion angeführt. Es wird erläutert in welcher Reihenfolge die Experimente vorgestellt werden und in welchem Bezug sie zueinander stehen. Ebenfalls werden Berührungspunkte der Methoden für mögliche Vergleiche herausgestellt.

## 5.1 Struktureller Aufbau der Diskussion

In diesem Kapitel wird die gedankliche Struktur der Diskussion detailliert beschrieben. Hierzu dient im Wesentlichen das in Abbildung 45 dargestellte Schema, welches die wichtigsten Methoden und Analysen enthält. Zu sehen sind fünf Bereiche, welche sich ebenfalls an den Kapiteln der Diskussion orientieren: Hydrothermale Carbonisierung, Prozesswasser-Analyse, TOC-Abbau, Produktgewinnung und Hydrolyse. Diese sind in entsprechend farbigen Bereichen hervorgehoben. Graue Kästen sind symbolisch für stattfindende Methoden und Prozesse. Grüne Kästen stellen Edukte und Produkte dar. Orange Kästen stehen für die verwendeten Analyse-Methoden. Durchgezogene Pfeile stellen direkte Bezüge oder Verbindungen dar, während gestrichelte Pfeile sich anbietende Ergebnis- und Methodenvergleiche symbolisieren.

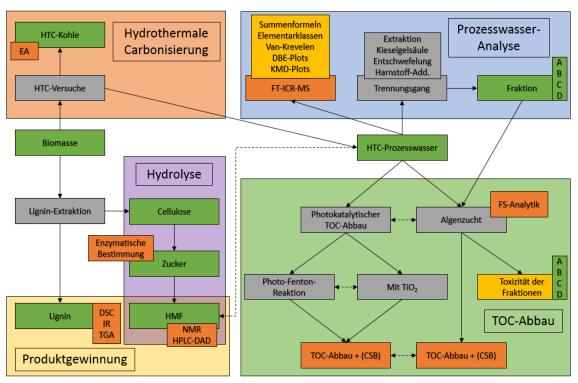


Abbildung 45 Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus der Diskussion

Die Diskussion beginnt mit den HTC-Versuchen (5.2). Hier entsteht das wichtigste Produkt dieser Arbeit: Das HTC-Prozesswasser. Ebenfalls entsteht die Hydrokohle, welche nicht im Fokus dieser Arbeit steht. Dennoch wird sie in den wichtigsten Grundzügen charakterisiert und mit Literaturwerten verglichen, um sicherzustellten, dass eine echte HTC-Reaktion stattgefunden hat. Verglichen werden die Ergebnisse der Elementaranalysen (EA) und die Kohleausbeuten.

Weiterhin wurden die Hydrokohlen im Hinblick auf ihre generelle Beschaffenheit, wie Farbe und Struktur, bewertet. Ebenfalls findet in diesem Abschnitt die Deklaration der Probennamen mit zugehörigen Abkürzungen und Kennzahlen statt.

Es folgt die Analyse des HTC-Prozesswassers mittels zwei in der Literatur bisher nicht verwendeten Methoden (5.3 und 5.4). Ein direkter Literaturvergleich ist daher in diesen beiden Kapiteln problematisch und wird soweit es möglich ist mit Sekundärliteratur oder internen Vergleichen abgedeckt. Zunächst wird in Kapitel 5.3 die Analyse mittels ultrahochauflösender Massenspektrometrie in einem FT-ICR-Massenspektrometer diskutiert. Die analysierten Proben generieren umfangreiche Datensätze und große Mengen an Informationen, welche grafisch visualisiert werden müssen. Eine schriftliche Darstellung der Ergebnisse würde zu viel Platz einnehmen, da jede Probe mehr als 1000 auszuwertende Signale generiert. Hilfreich hierfür sind Zusammenfassungen der Elementarklassen, Van-Krevelen Diagramme, DBE- oder KMD-Plots. Ebenfalls zur HTC-Prozesswasser-Analyse gehört die Zerlegung des Prozesswassers in Fraktionen unterschiedlicher Polarität. Dieser Trennungsgang ergibt die vier Fraktionen A, B, C und D (5.4). Die erzeugten HTC-Prozesswasser sowie die vier separierten Fraktionen wurden als Zuchtmedium für Mikroalgen eingesetzt, welche die schädlichen Verbindungen abbauen (5.5). Daher besteht der Hauptteil dieses Kapitels in der Diskussion des TOC-Abbaus. Als weitere Information wird die Verträglichkeit des Wassers oder der Fraktion mit den Mikroalgen erhalten. Diese schlägt sich vor allem im Wachstum und der optischen Beschaffenheit (Farbe, Partikel) nieder. Daher können ebenfalls indirekt Rückschlüsse auf die Umweltverträglichkeit geschlossen werden. Weiterhin sind Algen heutzutage ein fester Bestandteil der Nahrungs-, Medizin- und Kosmetikindustrie. Sie bilden Fettsäuren und Proteine, welche den Branchen als wertvolle Basissubstanzen dienen. Daher bietet sich an dieser Stelle eine Analyse der entstandenen Fettsäuren an.

Eine weitere Methode des TOC-Abbaus ist der photokatalytische Weg. Dieser wurde sowohl heterogen mit Titandioxid-Nanopartikeln (5.6.1) als auch homogen mit dem Photo-Fenton-Reagenz durchgeführt (5.6.2). Die Ergebnisse werden vergleichend dargestellt und mit Literaturwerten diskutiert. Ebenfalls bietet sich ein Vergleich der Algenkultivierung als "grüne Methode" mit der Photokatalyse als "chemische Methode" an (5.7).

Kapitel 5.8 dieser Arbeit behandelt die Produktgewinnung. Das primäre Ziel ist die Maximierung der Ausbeute an HMF mit einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse. Diese wird in Kapitel 5.8.2 diskutiert. Da HMF nur aus Cellulose oder anderen  $C_6$ -Zuckern entstehen kann, bietet sich eine vorige Abtrennung des Lignins an (5.8.1). Auf diese Weise kann das Lignin ebenfalls als Wertprodukt in Reinform gewonnen werden. Das Lignin wird zur Validierung der gewählten Methode zunächst ausführlich charakterisiert. Die erhaltene Cellulose wird dann der Hydrolyse unterzogen und es entsteht HMF. Ebenfalls als Substrate dienen Basissubstanzen wie Glukose oder Fruktose. Auch komplexe Fruktose-haltige Biomassen wurden untersucht. Nicht umgesetzte Glukose wurde enzymatisch bestimmt und in Relation zur entstandenen Menge an HMF gesetzt. Die Analyse des HMFs erfolgte quantitativ mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) und qualitativ mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).

Schließlich können die entstandenen Mengen an HMF mit typischen HMF-Konzentrationen von HTC-Prozesswassern verglichen werden, so dass eine Beurteilung hinsichtlich der Effektivität und Rentabilität des Mehraufwandes der vorgeschalteten Hydrolyse gemacht werden kann.

### 5.2 HTC-Versuche

Sämtliche HTC-Versuche wurden gemäß der Beschreibung von Kapitel 3.2.1 durchgeführt. Im Folgenden wird eine Einführung in die Nomenklatur der Proben mit den zugehörigen Abkürzungen und Prozessparametern gegeben. Probennamen setzen sich wie folgt zusammen: "Kürzel der Biomasse"\_Reaktionstemperatur\_Reaktionszeit

Beispielsweise ist das Kürzel für die Karbonisierung von Kokosnussschalenpulver "Coco". Wenn diese Probe bei 180 °C für 6 Stunden karbonisiert wurde, würde der Probenname Coco\_180\_6 lauten. Zur vergleichenden Darstellung sind diese Informationen im Probenname völlig ausreichend.

Die meisten HTC-Reaktionen dieser Arbeit wurden ohne Additive durchgeführt und hatten ein Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis von 6:1. Weicht die diskutierte Probe von diesen beiden Bedingungen ab, wird sie am Ende mit zusätzlichen Informationen versehen. Wurde Coco\_180\_6 beispielsweise bei einem Wasser zu Biomasse Verhältnis von 10:1 anstatt 6:1 karbonisiert, so lautet der Probenname Coco\_180\_6\_10:1. Weiterhin können mehrere Proben einer diskutierten Versuchsreihe zusammengefasst werden. Beispielsweise können Coco\_180\_6, Coco\_200\_6 und Coco\_220\_6 zu Coco\_180-220\_6 zusammengefasst werden. Die zusätzlichen Informationen sind immer sehr intuitiv gehalten und werden falls nötig an passender Stelle im Text erläutert. In der folgenden Tabelle 12 werden die Kürzel der Biomassen vorgestellt.

Tabelle 12 Biomassen mit entsprechenden Kürzeln für die Probennomenklatur

Biomasse	Kürzel			
Kokosnuss	Coco			
Cellulose	Cell			
Lignin	Lig			
Rindergülle	RGül			
Schweinegülle	SGül			
Teakholz	Teak			
Glukose	Gluk			
Fruktose	Fruk			
Reishülsen	Reis			
Gras	Gras			

Genau wie die Probennomenklatur ist auch die Wahl der Kürzel möglichst intuitiv gehalten, so dass eine einfache Zuordnung zur Biomasse möglich ist. Diese Auswahl wird konsistent entlang der gesamten Diskussion zur Überschaubarkeit beibehalten und findet sich in allen Abbildungen, Tabellen und Grafiken wieder. Lediglich im folgenden Kapitel 5.2.1 werden Hydrokohlen diskutiert und mit diesen Probennamen beschrieben. In allen anderen Kapiteln meint die Probenbezeichnung immer und ausschließlich das aus diesem HTC-Versuch entstandene Prozesswasser und niemals die Hydrokohle.

## 5.2.1 Ausbeuten der Hydrokohle und Ergebnisse der Elementaranalytik

Um sicherzustellen, dass die HTC-Versuche korrekt abgelaufen sind, wurden ausgewählte Hydrokohlen in ihren Grundzügen charakterisiert. Auch gehört die grundlegende Klassifizierung der Kohlen zum Gesamtkomplex dazu und wird deshalb in diesem Kapitel kompakt behandelt. Die Ergebnisse folgender karbonisierter Biomassen werden vorgestellt: Reishülsen, Cellulose und Lignin. Reishülsen wurden bei 180 °C, 200 °C und 220 °C karbonisiert, für jeweils 6 oder 12 Stunden. So ergibt sich ein Satz von 6 Proben, dessen elementare Zusammensetzung und die Kohleausbeuten in der folgenden Tabelle 13 beschrieben sind.

Tabelle 13 Übersicht der Ergebnisse der Hydrokohle-Charakterisierung von Reishülsen

Probe	C [%]	H [%]	0 [%]	N [%]	S [%]	Ausbeute [%]
Reis_180_6	36.8	5.2	41.1	0.2	0.0	62.4
Reis_180_12	37.5	4.9	39.8	0.2	0.0	62.7
Reis_200_6	39.7	4.5	38.6	0.4	0.0	61.7
Reis_200_12	40.2	4.4	38.4	0.5	0.0	61.4
Reis_220_6	44.1	3.9	36.3	0.5	0.0	60.8
Reis_220_12	44.5	4.0	34.2	0.6	0.0	60.1

Die Ergebnisse zeigen zu erwartende Trends einer Hydrothermalen Carbonisierung. Bei Erhöhung der Temperatur und Reaktionszeit steigt der Kohlenstoffgehalt der Proben an, während Sauer- und Wasserstoffanteil sinken. Beispielsweise hat Reis\_220\_6 einen knapp 10 % höheren Kohlenstoffanteil als Reis\_180\_6, während der Wasserstoffanteil ein Prozent und der Sauerstoffanteil ca. 7 % geringer ausfallen. Der Stickstoffanteil steigt etwas an entlang der Probenreihe, während der Schwefelanteil so gering ist, dass er außerhalb des gewählten Signifikanzbereiches liegt. In der Literatur ist es durchaus üblich die Ergebnisse von Elementaranalysen auf die zweite Nachkommastelle genau anzugeben. Erfahrungswerte verschiedener Messungen derselben Probe haben jedoch ergeben, dass die Fehlertoleranz des verwendeten Gerätes für eine Angabe von zwei Nachkommastellen zu groß ist.

Die Ausbeuten an Hydrokohle zeigen einen leichten Abwärtstrend mit harscher werdenden Reaktionsbedingungen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei steigenden Reaktionstemperaturen eine Verlagerung der Produktverteilung zu Flüssigprodukten stattfindet. Die Ergebnisse stehen daher in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten Mechanismen der HTC und werden im Folgenden mit den Ergebnissen von D. Kalderis *et al.* verglichen<sup>[122]</sup>. Es wurden ebenfalls Reishülsen bei zwei verschiedenen Temperaturen (200 °C und 300 °C) karbonisiert. Zum Vergleich werden jedoch nur die Ergebnisse der Karbonisierung bei 200 °C herangezogen, da 300 °C für den HTC-Prozess eine zu hohe Temperatur darstellen.

	pН	EC	$C^2$	Н	N	S	H/C	_	80							
		(mS)	(%)	(%)	(%)	(%)		e (%)	70		_		200°C			
1-200-2	4.42	0.98	37.82	4.82	0.34	0.05	1.53	Hydrokohle	60							<b>—</b>
H-200-4	4.34	1.01	39.83	4.51	0.40	0.04	1.36	폿	50	_						
I-200-6 <sup>1</sup>	4.19	1.02	40.81	4.31	0.44	0.04	1.27	౼				_	30	00°C		
1-200-8	4.22	1.01	42.6	4.17	0.50	0.08	1.17	>	40							
H-200-12	4.33	0.99	44.08	4.06	0.53	0.01	1.11									
H-200-16	4.35	0.98	43.13	3.83	0.53	0.02	1.07	an	30							
I-300-2	3.41	1.18	41.87	2.97	0.62	0.01	0.85		20							
I-300-4	3.43	1.23	42.43	3.55	0.64	0.06	0.84	풀	20							
I-300-6 <sup>1</sup>	3.41	1.35	45.56	3.2	0.69	0.04	0.84	Ausbeute	10							
I-300-8	3.41	1.17	46.01	3.26	0.75	0.03	0.85	ns								
H-300-12	3.46	1.34	46.19	3.26	0.75	0.03	0.85	Ø	0							
H-300-16	3.43	1.36	47.32	3.13	0.74	0.04	0.79		2	4	6	8	10	12	14	16
								Reaktionszeit (h)								

Abbildung 46 Ergebnisse der Karbonisierung von Reishülsen von Kalderis et al. [122]

Die Ergebnisse von Kalderis *et al.* werden in Abbildung 46 dargestellt. Zunächst muss gesagt werden, dass das Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis von Kalderis *et al.* 5:1 und nicht wie in den eigenen Experimenten 6:1 ist. Dennoch stehen die Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung miteinander. Die Probennomenklatur ist nahezu identisch mit der dieser Arbeit. H-200-2 steht für Reishülse (engl. Rice Husk) bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C und einer Reaktionszeit von 2 Stunden. Die Ergebnisse zeigen dieselben, mit den in der Literatur bekannten Mechanismen der HTC zu erwartenden, Trends in den Elementaranalysen. Je harscher die Bedingungen, desto höher ist der Kohlenstoffanteil und desto geringer der Wasserstoffanteil. Der Stickstoffanteil steigt hier stärker als bei den eigenen Proben. Der Schwefelanteil ist in zwei Nachkommastellen angegeben und somit noch sichtbar. Er folgt jedoch keinem erkennbaren Trend und variiert zwischen 0.01 % und 0.08 %. Die besten Vergleichswerte sind H-200-6 und H-200-12, da diese Proben unter denselben Bedingungen wie in dieser Arbeit karbonisiert wurden. Ein direkter Vergleich dieser beiden Proben ist in der folgenden Tabelle 14 dargestellt.

**Tabelle 14** Vergleich der Ergebnisse von Kalderis et al. von der Karbonisierung von Reishülsen<sup>[122]</sup>

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Ausbeute [%]
Reis_200_6	39.7	4.5	0.4	0.0	61.7
H-200-6 <sup>[122]</sup>	40.81	4.31	0.44	0.04	ca. 66
Differenz	-1.11	0.19			-4.3
Reis_200_12	40.2	4.4	0.5	0.0	61.4
H-200-12 <sup>[122]</sup>	44.08	4.06	0.53	0.01	ca. 64
Differenz	3.88	-0.34			-4.6

Ein direkter Vergleich der einzelnen Proben zeigt, dass obwohl die Trends so gut miteinander übereinstimmen, es doch signifikante Unterschiede gibt. Der Kohlenstoffgehalt der eigenen Proben ist bei 6 Stunden Reaktionszeit um 1.11 % niedriger und bei 12 Stunden Reaktionszeit 3.88 % höher. Sehr gut überein stimmen die Ergebnisse der Wasserstoffgehalte. Die Abweichungen von 0.34 % der 12 Stunden Proben fallen sehr gering aus. Eine Diskussion der Unterschiede vom Stickstoff- und Schwefelgehalt ist hier nicht sinnvoll, da die Mengen zu gering sind und eine unterschiedliche Signifikanz vorliegt. Die eigenen Ausbeuten der Hydrokohle sind in beiden Fällen ca. 4 % niedriger als bei Kalderis *et al.* Dieser Unterschied ist eventuell damit zu

erklären, dass die eigenen Kohlen lediglich mit Wasser gewaschen und getrocknet wurden. Die Kohlen von Kalderis et al. wurden zusätzlich mit Aceton gewaschen und dies kann bereits eine Menge Substanzen aus der Kohle herauslösen, welche dann im Endgewicht fehlen. Auch das abweichende Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis von 5:1 im Vergleich zu den eigenen 6:1 kann Einfluss auf die Ausbeute der Hydrokohle haben. Ist mehr Wasser vorhanden, können auch mehr Substanzen in Lösung bleiben.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die eigenen Experimente mit Reishülsen erfolgreich Hydrokohle produziert haben und diese auch weitestgehend im Einklang mit der Literatur stehen.

Es folgt die Diskussion der Karbonisierung von Cellulose und Lignin, um die Methode der Karbonisierung zu validieren. Als Vergleichsgrundlage hierzu dient die Arbeit von Kang *et al*<sup>[58]</sup>. Die Arbeitsgruppe karbonisierte Lignin, Cellulose, Xylose und Holzmehl im Temperaturbereich zwischen 225 °C und 265 °C in einem 250 ml Autoklaven. Das Wasser zu Biomasse Verhältnis ist hier mit 3:1 deutlich geringer als das in dieser Arbeit verwendete von 6:1. Es sind also Unterschiede in den Ergebnissen zu erwarten. Die Reaktionszeit beträgt 20 Stunden. Hier werden als Vergleichsbasis die Proben Lignin\_220\_24 und Cell\_220\_24 verwendet, da die Prozessparameter am ehesten der Literatur entsprechen. Die Vergleichsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15 Vergleich der Ergebnisse von Kang et al. von karbonisierter Cellulose und Lignin<sup>[58]</sup>

	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	S [%]	Ausbeute [%]
Cell_220_24	64.9	5.3	29.8	0.0	0.0	56
C225 (20 h) <sup>[58]</sup>	66.40	5.11	28.49	0.0	0.0	54
Differenz	-1.5	0.19	1.31	0.0	0.0	2
Lig_220_24	61.3	5.4	28.7	0.1	3.5	60
L225 (20 h) <sup>[58]</sup>	63.95	5.21	27.30	0.57	1.51	59
Differenz	-2.65	0.19	1.4	-0.47	1.99	1

Der Unterschied zur Vergleichsprobe beträgt 5 °C und 4 Stunden Reaktionszeit. Die Probe wurde eine geringere Zeit karbonisiert, dafür jedoch bei einer etwas höheren Temperatur. Die beiden Effekte sollten sich daher teilweise ausgleichen. Auch hier zeigt sich schnell, dass in beiden Fällen eine echte Hydrokohle entstanden ist. Die Kohlenstoffgehalte liegen sehr nah beieinander. Der Unterschied bei den Lignin-Proben ist mit 2.65 % etwas größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Lignin grundsätzlich reaktionsträger ist als Cellulose und bei höheren Temperaturen wesentlich besser abgebaut wird. Hier können die 5 °C möglicherweise einen entscheidenden Unterschied machen. Die Wasserstoff- und Sauerstoffanteile liegen beide etwas höher als bei Kang *et al.*, was ebenfalls auf die bereits diskutierten 5 °C zurückzuführen ist. Cellulose enthält weder Stickstoff noch Schwefel, somit ist klar, dass auch die Werte der Elementaranalyse nicht von Null abweichen dürfen. Lignin kann, je nach dem aus welcher Biomasse es stammt, unterschiedliche Mengen an Stickstoff enthalten. So lassen sich die 0.47 % Unterschied in den Stickstoffgehalten erklären. Kang *et al.* erwarben ihr Lignin von Tokyo Chemical Industries, wohingegen das in dieser Arbeit verwendete Lignin von Aldrich Chemistry stammt. Ebenfalls lassen sich die hohen Schwefelgehalte erklären. Lignin wird im großen Maßstab meistens mit

schwefelsauren Extraktionsmitteln gewonnen (Kraftprozess, Sulfidprozess). So bleiben teils große Rückstände davon im Material zurück, welche sich nach der HTC in der Hydrokohle wiederfinden. Die Ausbeuten an Hydrokohle liegen ebenfalls in guter Übereinstimmung zur Literatur und haben lediglich 1 %, bzw. 2 % Abweichung.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass gezeigt wurde, dass HTC-übliche Hydrokohlen entstehen und die verwendete Methode der Karbonisierung für die Erzeugung des Prozesswassers geeignet ist.

#### 5.2.2 TOC-Werte der entstandenen Prozesswasser

In diesem Kapitel wird ein Einblick in die organische Belastung ausgewählter Prozesswasser-Proben gegeben, indem die TOC-Werte dargestellt und mit der Literatur diskutiert werden. Alle Proben zu diskutieren wäre keinesfalls zielführend. Nicht aufgeführte TOC-Werte von Proben werden in späteren Kapiteln nötigenfalls im Text angegeben. Es wurde beschlossen sich auf landwirtschaftliche Biomassen zu fokussieren. In dieser Arbeit wurden viele Güllen karbonisiert und dessen TOC-Werte bestimmt. Es liegt also eine ausreichend große Vergleichsbasis vor. Zunächst wird eine Darstellung von Literaturwerten und eigenen Messwerten in Tabelle 16 gegeben.

	Turbing 10 to global deliver to the terminate and comments									
Probenname/Quelle	Biomasse	T [°C]	t [h]	TOC [g/l]						
Eigene Proben	Schweinegülle	180-240	4-24	12-23						
	Rindergülle	180-240	4-24	9-19						
Ekpo et al. [123-124]	Schweinegülle	120	1	9-13						
	Schweinegülle	170	1	16-19						
	Schweinegülle	200	1	12-17						
	Schweinegülle	250	1	12-17						
Reza et al. [125]	Rindergülle	180	Bis zu 0.5	4.6						
	Rindergülle	220	Bis zu 0.5	6.1						
	Rindergülle	260	Bis zu 0.5	7.1						
Oliveira et al.[126]	Putengülle	180-220	4	13-26						
Basso et al. [127]	Kompost	180, 220, 250	1, 3, 8	7-13						

Tabelle 16 Vergleich der TOC-Werte von Rinder- und Schweinegüllen

Es wurden mehr als dreißig eigene HTC-Versuche mit Rinder- und Schweinegülle durchgeführt. Es erfolgte ein weitläufiges Screening der Reaktionszeit und -temperatur. In Tabelle 16 ist in den obersten zwei Zeilen lediglich eine stark zusammengefasste Darstellung gezeigt. Die benötigten Güllen wurden von der Firma "Emission Partner GmbH und Co. KG" im Rahmen des deutschniederländischen Interreg-Projektes "Grüne Kaskade" bereitgestellt und an die Universität Oldenburg geliefert.

Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse dieser mehr als dreißig Experimente zusammengefasst. Prozesswasser von karbonisierter Schweinegülle zeigen grundsätzlich höhere TOC-Werte als von Rindergülle. Die Unterschiede liegen zwischen 10-25 % und sind je nach Temperatur oder Reaktionszeit stärker oder schwächer ausgeprägt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Fütterung von Rindern und Schweinen unterschiedlich ist. Schweine zählen zu den Allesfressern. Rinder und Kühe hingegen sind der Inbegriff von Pflanzenfressern. Sie

nehmen größtenteils Grassilage, Mais oder Getreidemischungen zu sich. Zwar wird Schweinen auf Bauern- und Masthöfen aus Kostengründen oder Gesetzesregelungen selten bis niemals tierische Nahrung gegeben, jedoch unterscheidet sich die Zusammensetzung der Nahrung enorm. Schweine nehmen keinerlei Grassilage zu sich, sondern bekommen stattdessen hauptsächlich Bohnen, Erbsen, Mais, Hackfrüchte oder Molkeprodukte zu fressen. Zusätzlich sei betont, dass es sich um Tiere mit einem völlig unterschiedlichen Verdauungssystem handelt. Daher ist es nur verständlich, dass die Prozesswasser der Güllen andere Zusammensetzungen und damit nach der Hydrothermalen Karbonisierung auch andere TOC-Werte aufweisen.

Ein weiterer, sich fortlaufend bestätigender Trend ist, dass mit steigender Karbonisierungs-Temperatur bis zu 220 °C der TOC-Wert sinkt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kinetik der Polymerisierungsreaktionen immer weiter gesteigert wird. Die Organik wird von der flüssigen in die feste Phase überführt. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 240 °C zeigte sich keine Senkung des TOC-Wertes mehr. Er blieb größtenteils gleich und in einigen Fällen stieg er sogar wieder etwas an. Die Erklärung hierfür ist, dass bei 240 °C bereits in einem Temperaturbereich gearbeitet wird, der der Hydrothermalen Verflüssigung (HTL) näherkommt. Die Folge ist eine Verschiebung des Produktspektrums von festen zu flüssigen Produkten. Dies wurde im Theorieteil dieser Arbeit ausführlich diskutiert (2.5). Es kommt hier also zu einer Überlagerung zweier Effekte. Der eine senkt den TOC, der andere verstärkt ihn. Diese heben sich entweder gegenseitig auf, so dass der TOC konstant bleibt, oder aber einer überwiegt den anderen.

In Abbildung 47 wurden vier Probenreihen von Güllen dargestellt, um die zuvor erklärten Effekte zu visualisieren. Proben von Schweinegüllen sind zur besseren Übersicht schwarz und grau, Proben von Rindergüllen rot und orange.

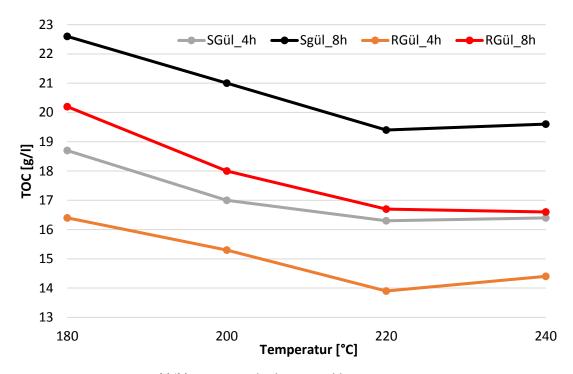


Abbildung 47 Vergleich ausgewählter TOC-Werte

Wie bereits diskutiert wurde, zeigen Proben von Schweinegülle generell einen höheren TOC-Wert als vergleichbare Proben von Rindergülle. Hierbei sollten jeweils Proben verglichen werden, welche die gleiche Zeit karbonisiert wurden. Auch der Trend, dass bis 220 °C der TOC-Wert sinkt ist nun ersichtlich, genau wie die Umkehrung des Trends bei höheren Temperaturen.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der angegebenen Literatur. Der insgesamte Spielraum der TOC-Werte der Schweinegülle ist nahezu identisch mit den Ergebnissen von Ekpo *et al*<sup>[123]</sup>. In den eigenen Versuchen liegt die Spannweite mit 12 bis 23 mg/l etwas oberhalb der Literaturergebnisse, welche sich zwischen 9 und 19 mg/l bewegen. In der folgenden Tabelle 17 ist eine Auswahl der Ergebnisse von Ekpo *et al.* dargestellt. Hierbei ist eine Messreihe bei 120 °C ausgelassen, da diese bei einer derart niedrigen Reaktionstemperatur nicht vergleichbar ist. Es wurden keine eigenen Proben in diesem Temperaturbereich hergestellt und analysiert.

 Tabelle 17 Ergebnisse der Karbonisierung von Schweinegülle von Ekpo et al.

Zusatz (0.1 M)	TOC (g/L)
nur Wasser	17.76
NaOH	18.52
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	17.81
Ameisensäure	16.75
Essigsäure	18.68
nur Wasser	14.52
NaOH	16.82
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.85
Ameisensäure	15.11
Essigsäure	16.97
nur Wasser	14.26
NaOH	16.23
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.09
Ameisensäure	14.68
Essigsäure	16.88
	nur Wasser NaOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ameisensäure Essigsäure nur Wasser NaOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Ameisensäure Essigsäure nur Wasser NaOH Ameisensäure Ameisensäure Ameisensäure

Durchgeführt wurden Studien der HTC ohne (nur Wasser) sowie mit chemische Zusätzen (0.1 M Zusatz). Für den direkten Vergleich eignet sich hiervon lediglich die ohne Additive durchgeführte Probenreihe. Hier zeigt sich ebenfalls dass der TOC-Wert zunächst von 17.8 g/l auf 14.5 g/l sinkt und bei weiterer Erhöhung der Temperatur nahezu konstant bleibt. Interessanterweise zeigen sich jedoch bei fast allen Versuchsreihen mit Additiven dieselben Trends. Lediglich Ameisensäure sorgt für eine lineare Reduzierung des TOC-Wertes bei steigender Temperatur.

Die als Vergleichswerte für die Rindergülle genommenen TOC-Werte von Reza et al. [125] (Tabelle 16) liegen mit 4-7 g/l deutlich niedriger als die eigenen Werte, welche von 9 bis 19 g/l reichen. Die Erklärung hierfür ist einfach: Die Reaktionszeit von Reza et al. beträgt lediglich maximal 30 Minuten. Derart geringe Reaktionszeiten werden in der deutschsprachigen Literatur manchmal als "Kurz-HTC" bezeichnet. Werden Ergebnisse einer Kurz-HTC mit einer normalen HTC verglichen, ist klar, dass es Unterschiede geben muss. Bei längerer Reaktionszeit würden die Werte vermutlich wesentlich besser übereinstimmen. Leider stand keine geeignetere Literatur zur Verfügung.

Schließlich wurden in Tabelle 16 weitere Literaturwerte von Putengülle und Kompost angegeben, welche lediglich ein besseres Gesamtbild landwirtschaftlicher Abfallbiomassen liefern sollen. Es wurden keine eigenen Versuche mit den beiden Materialien durchgeführt. Putengülle zeigt noch höhere TOC-Werte als Schweinegülle mit bis zu 26 g/l. Die Reaktionszeit von Oliveira et al. betrugt 4 Stunden und die Temperaturspanne verlief von 180 °C bis 220 °C. Damit sind die Prozessparameter sehr nahe an den eigenen und ein Vergleich ist gut möglich. Als weiterer Vertreter landwirtschaftlicher Abfallprodukte wurde Kompost aufgeführt, welcher im Wesentlichen Grünschnitte enthält. Basso et al. karbonisierten bei 3 verschiedenen Temperaturen (180, 220, 250 °C) und Reaktionszeiten (1, 3, 8 Stunden). Die erreichten TOC-Werte variierten zwischen 7 und 13 g/l und liegen damit in ähnlichen Bereichen wie die verschiedenen Güllen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass der TOC-Wert im Wesentlichen von zwei Temperatur-Trends abhängig ist: Einerseits von der Entstehung der Hydrokohle aus der flüssigen Phase, andererseits der Produktverlagerung bei höheren Temperaturen. Diese können unterschiedlich stark ausgeprägt sein und sich in Bereichen zwischen 220 und 250 °C gegenseitig ausgleichen.

# 5.3 HTC-Prozesswasser-Analyse via FT-ICR-MS

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der qualitativen Analyse des HTC-Prozesswassers. Es wurden Proben mittels Fourier-Transforma Ionenzyklotron Resonanz Massenspektrometrie (FT-ICR-MS) gemessen. Die Ionisierung der Proben erfolgt mit der Elektrospray-Ionisation (ESI) im negativen Modus. Die Präparation der Proben, sowie die Messparameter und Kalibrierungsdaten befinden sich in Kapitel 4.1.3 dieser Arbeit.

Literaturbekannt ist diese Methode im Zusammenhang mit Hydrothermalen Prozessen hauptsächlich in der Thematik der Karbonisierung von Algen. Mikro- sowie Makroalgen können karbonisiert werden und sind bekannt dafür, aufgrund ihres hohen Anteils an Fettsäuren, Kraftstoffgemische zu erzeugen, die dem Biodiesel sehr nahekommen können. Hier steht die Kraftgewinnung an vorderster Stelle. FT-ICR-MS ist eine gängige Methode, um Kraftstoffe oder Erdöle zu charakterisieren. Sie bietet eine so hohe chromatographische Auflösung, dass derart komplexe Gemische ohne aufwendige Trennungsmethoden untersucht werden können. An dieser Stelle ist etwas Wichtiges zu beachten: Die Hydrothermale Entstehung von Kraftstoffen aus Algen findet bislang nicht bei HTC-üblichen Temperaturen statt. Es sind weitaus höhere Temperaturen nötig. In der Regel wird im Bereich der Hydrothermalen Verflüssigung (HTL) gearbeitet, das heißt bei mindestens 300 °C. Eine Verflüssigung unterhalb dieses Bereiches ist normalerweise nicht möglich.

Die Forschung im Bereich der Hydrothermalen Verflüssigung im Zusammenhang mit FT-ICR-MS-Messungen ist vielfältig und bezieht sich überwiegend auf Algen. Eine kleine Auswahl sei in der folgenden Literatur gegeben<sup>[128-131]</sup>. Vereinzelt gibt auch es Literatur über die Hydrothermale Karbonisierung von Mikroalgen zur Kraftstoffgewinnung<sup>[132]</sup>, jedoch nur eine Literaturstelle, welche die FT-ICR-MS-Methode einbezieht<sup>[133]</sup>. Auch Pyrolyse-Flüssigkeiten wurden bereits mit FT-ICR-MS untersucht<sup>[134]</sup>. Das vermutlich am meisten verbreitete Anwendungsgebiet ist die Untersuchung der gelösten organischen Komponenten (DOM, dissolved organic matter) in marinen Gewässern<sup>[135-137]</sup>.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in der Literatur, welche Hydrothermale Prozesse und FT-ICR-MS kombiniert, manchmal nicht einheitlich mit den Begriffen umgegangen wird. Es wird beispielsweise von "Hydrothermaler Verflüssigung von 200 bis 400 °C" gesprochen, obgleich bei Temperaturen weit unterhalb der 300 °C eine Verflüssigung gar nicht möglich ist. Andersherum werden Verflüssigungen bei 320 °C in der Literatur auch teilweise durchaus noch als HTC bezeichnet. Hier ist also Vorsicht geboten.

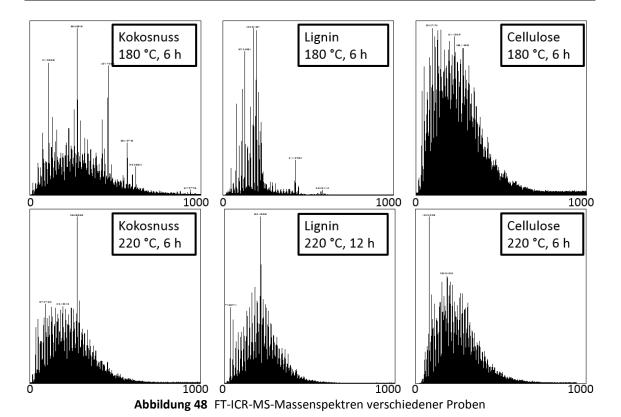
### 5.3.1 FT-ICR-MS

In diesem Kapitel werden die Funktionsprinzipien der Methode unter Bezug auf die analysierten Proben in ihren Grundzügen dargestellt. Es wird das grundsätzliche Entstehen der Massenspektren diskutiert, so wie eine Einführung in deren Erscheinungsform gegeben.

Fourier-Transform Ionenzyklotron Resonanz Massenspektrometrie berechnet wie jede andere Massenspektrometrie das Masse-zu-Ladungsverhältnis von Ionen. Grundlage hierfür ist die Zyklotronresonanz der in einem homogenen Magnetfeld gefangenen Ionen. Es handelt sich um eine sogenannte "Ionenfalle", in diesem Fall eine Penning-Falle. Die Ionen werden in dieser Falle entsprechend ihrer Zyklotron-Kreisfrequenz angeregt und bewegen sich auf Kreisbahnen. Senkrecht zum Magnetfeld wirkt ein oszillierendes elektrisches Feld. Nach der Anregung wird das elektrische Feld abgeschaltet und die Ionen bewegen sich auf ihrer Kreisbahn von allein. Hier

liegt ein entscheidender Unterschied zu alternativen Methoden der Massenspektrometrie vor. Während meist nur selektiv einzelne Ionen detektiert werden können, wie beispielsweise in TOF-Geräten (time of flight), werden bei FT-ICR-MS-Messungen alle vorliegen Ionen gleichzeitig detektiert. Diese Ionen induzieren auf einem Paar von Plattenelektroden Ströme, wenn sie diese auf ihrer Kreisbahn passieren. Die induzierten Ströme werden detektiert und setzen sich somit aus einer riesigen Überlagerung von Sinus-Schwingungen zusammen. Jedes Ion generiert seine eigene Sinusfrequenz. Durch Fourier-Transformation werden die einzelnen Signale der Massen isoliert. Die Auflösung der Massen kann bis zu einer Million und höher sein. Es ist üblich und normalerweise auch notwendig, dass mehrere auf diese Art gemessenen Spektren akkumuliert werden, da sie sonst nicht von rauschenden Untergrundsignalen zu unterscheiden sind. Oftmals werden mehr als 100 Spektren gemessen, akkumuliert und mit einem passenden Signal-zu-Rausch-Verhältnis versehen. Dies war auch in dieser Arbeit der Fall.

Die Ionisation der Moleküle erfolgte mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) im negativen Modus. Die Flüssigkeit, welche die zu analysierenden Komponenten enthält, wird mit hohem Druck in eine enge Metallkapillare geleitet und in ein feines Aerosol zerstäubt. Das gewählte Lösungsmittel muss leicht zu verdampfen sein, damit es sich einfach vom Analyten trennen lässt. Während der Zerstäubung wird das Aerosol mithilfe von heißem Inertgas verdampft. Eine hohe Spannung wird zwischen Kapillare und einer Gegenelektrode vorgegeben. Ab einem gewissen Punkt des Lösungsmittelverdampfens, dem sogenannten Rayleigh-Limit, platzen die immer kleiner werden Tropfen des Aerosols schlagartig. Das Lösungsmittel verdampft bis nur noch der Analyt übrig bleibt. Entscheidend hierbei ist, dass die Elektrospray-Ionisation generell als sehr sanfte Ionisierungsmethode betrachtet wird. Anders als bei harscheren Methoden, wie etwa MALDI (matrix assisted laser desorption) oder APCI (atmospheric pressure chemical ionization) entstehen bei der ESI-Methode hauptsächlich einfach geladene Quasi-Molekülionen mit sehr geringen Anteilen an Molekülfragmenten. Als Quasi-Molekülionen werden Ionen bezeichnet, welche sich in ihrer Molmasse lediglich um ein Proton von dem Analyt-Molekül unterscheiden. Im positiven Modus entspräche dies der Molekülmasse plus einem Proton. In dieser Arbeit wurde der negative Modus verwendet, dementsprechend ist die detektierte Masse die Molekülmasse abzüglich eines Protons. Ob die ESI im positiven oder negativen Modus betrieben wird, hängt von der Spannung zwischen Metallkapillare und Gegenelektrode ab. Ist sie negativ, wird im negativen Modus gearbeitet. Dies sorgt dafür, dass bevorzugt Moleküle ionisiert werden, welche sich auch entsprechend bereitwillig von einem Proton trennen. Es findet also eine Art Selektion statt. Carbonsäuren oder auch Alkohole sind beispielsweise aus klassisch chemischer Sicht einfach zu deprotonieren. Daher können sie im negativen ESI-Modus leicht ionisiert werden. Um das entstehende Proton aufzufangen wurde das Lösungsmittel in der Probenvorbereitung mit etwas Ammoniak versetzt. Dies erleichtert die Abgabe des Protons und sorgt dafür, dass auch Verbindungen, die nicht so selbstverständlich ein Proton abgeben, unter den gegebenen Umständen dazu bereit sind. Eine hohe negative Spannung und ein Protonen aufnehmendes Additiv können die Bereitwilligkeit für die Abgabe eines Protons deutlich verbessern.



In Abbildung 48 sind FT-ICR-MS-Massenspektren von Prozesswassern von Kokosnuss, Lignin und Cellulose bei jeweils zwei gewählten Prozessparametern dargestellt. Es sei betont, dass hier mehrere tausend nebeneinanderliegende Signale auf eine sehr kleine Diagrammfläche projiziert sind, so dass sich die Signale größtenteils einfach zu einer schwarzen Fläche überlagern. Wollte man jedes einzelne Signal einzeln sehen, so müssten die Spektren auf eine Länge von ca. 200 Metern gestreckt werden. Dennoch gibt es einige hervorstehende probenspezifische Besonderheiten. Beispielsweise ragt bei den beiden Kokosnuss-Spektren ein Signal von 383.353063 m/z deutlich hervor. Die Signifikanz des Zahlenwertes ist für eine exakte Zuordnung der Summenformeln zwingend erforderlich. Die Fehlertoleranz der Masse-zu-Ladungsverhältnisse bewegt sich im ppm-Bereich. In diesem Fall handelt es sich um eine langkettige Fettsäure. Lignin zeigt bei 180 °C wenig Signale mit einer hohen Intensität und höheren m/z-Verhältnissen. Die Verteilung wirkt nicht so symmetrisch wie bei 220 °C. Cellulose zeigt sowohl bei 180 °C, als auch bei 220 °C ein großes ausgeglichenes Signalspektrum. Es sei darauf hingewiesen, dass das Spektrum der Lignin-Probe, welche bei 220 °C karbonisiert wurde, eine Reaktionszeit von 12 Stunden hat. Dieses wurde zum Vergleich herangezogen, weil die entsprechende Probe bei 6 Stunden Schwierigkeiten in der Messung bereitete. Das optische Erscheinungsbild der Spektren kann, wie hier gezeigt, probenspezifische Unterschiede aufweisen, dies sollte jedoch aufgrund der schlechten Auflösung nicht überbewertet werden. Weiterhin sei betont, dass der natürliche Verlauf dieser Spektren oftmals Ähnlichkeiten zu einer Gaußschen Normalverteilung hat. Dies hat zwei Hintergründe. Einerseits sind Verbindungen mit m/z-Verhältnissen größer als 800 oftmals einfach nicht mehr im gewählten Extraktionsmittel löslich. Andererseits gehen die sehr leichten Verbindungen bei sehr kleinen m/z-Verhältnissen durch das Eindampfen der Proben vor der Extraktion verloren. Dies erklärt sowohl den gleichmäßigen Aufwärts-Trend am Anfang als auch den Abwärtstrend am Ende der Spektren.

Die Gaußsche Grundform ist also durch die Methode bedingt. Weiterhin sind die Ionenoptiken des Geräts auf Massen im Bereich 300-500 m/z optimiert, da für Proben natürlichen Ursprungs in diesem Bereich normalerweise die meisten Verbindungen zu erwarten sind, so wie es auch bei den eigenen Proben der Fall ist.

In Tabelle 18 wird ein vollständiger Satz aller im FT-ICR-MS gemessenen Proben gegeben. Es sei betont, dass aufgrund des Umfangs nicht alle zur Diskussion verwendet werden.

Tabelle 18 Sämtliche im FT-ICR-MS gemessenen Proben

Biomasse	Temperatur	Reaktionszeit	Extraktionsmittel
Kokosnuss	180 °C	12 h	DCM
Kokosnuss	180 °C	6 h	DCM
Lignin	180 °C	6 h	DCM
Cellulose	180 °C	6 h	DCM
LigCell	180 °C	6 h	DCM
Kokosnuss	200 °C	6 h	DCM
Kokosnuss	200 °C	12 h	DCM
Kokosnuss	220 °C	6 h	DCM
Kokosnuss	220 °C	12 h	DCM
Kokosnuss*	220 °C	12 h	DCM
Lignin	220 °C	12 h	DCM
Cellulose	220 °C	12 h	DCM
Cellulose	220 °C	12 h	MeOH
LigCell	220 °C	12 h	DCM
LigCell	220 °C	12 h	MeOH

Die zur ausführlichen Diskussion verwendeten Proben sind farblich grün hinterlegt. Eine Probe wurde zum Test der Reproduzierbarkeit zweimal mit identischen Prozess- und Extraktionsbedingungen hergestellt und gemessen. Diese wurde mit einem Stern versehen. Es sei ohne weitere Ausführung gesagt, dass die Spektren bis auf minimale Abweichungen identisch sind, so dass die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Jedes Spektrum der gemessenen Proben enthält bis zu 15.000 ungefilterte Signale. Nachdem ein angemessenes Signal-zu-Rausch-Verhältnis eingestellt wurde, bleiben ca. 1500-3000 polyisotope Signale übrig. Es ergibt sich eine lange Liste mit detektierten Massen in einem Fehlerbereich von 0.5 ppm. Diesen Massen werden Summenformeln zugeordnet, anhand der in Kapitel 4.1.3.1 beschriebenen Vorgehensweise. Diese Datensätze dienen als Grundlage für die folgende Diskussion.

### 5.3.1.1 Elementar- und Komponentenklassen

In den folgenden Kapiteln 5.3.1.1 bis 5.3.1.4 werden wichtige Plots zur Visualisierung von großen Datenmengen der Massenspektrometrie eingeführt und temperaturabhängige Trends innerhalb einer Probenreihe diskutiert. Zunächst wird die Einteilung der Datensätze in Element- und Komponentenklassen für die Proben Coco\_180\_12, Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 beschrieben.

Die polyisotopen Signale werden auf ihre monoisotopischen Anteile reduziert, das bedeutet ohne die entsprechenden  $^{13}$ C- und  $^{14}$ C-Signale. Sämtliche verbleibenden Signale werden in Elementklassen unterteilt. Diese werden in der Schreibweise  $C_aH_bO_xN_yS_z$  angegeben. Da in allen Proben die Anzahl an Kohlenstoff und Wasserstoff stets unbegrenzt ist, verkürzt sich die Schreibweise auf  $O_xN_yS_z$ . Die Elementklasse  $O_xN_0S_0$  darf per Definition nur Summenformeln enthalten, die ausschließlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Sie dürfen keinen Stickstoff oder Schwefel enthalten. Es sind also Elemente entweder in unbegrenzter Anzahl erlaubt oder komplett verboten.

Dies ist bei den Komponentenklassen anders. Hier wird für einzelne Atome die genaue Anzahl festgelegt. Beispielsweise enthalten Verbindungen in der Gruppe  $O_4N_0S_0$  genau vier Sauerstoffatome unter Ausschluss von Stickstoff und Schwefel. In der folgenden Tabelle 19 ist eine ausführliche Übersicht über die drei angesprochenen Kokosnuss-Proben gegeben.

Tabelle 19 Element- und Komponentenklassen von Coco\_180-220\_12

	Kokosnuss 180 °C		Kokosnuss 200 °C		Kokosnuss 220 °C	
Polyisotope Signale	2001		2228		2402	
Signalflächenzuordnung	91.87 % TMIA		92.03 % TMIA		91.91 % TMIA	
Monoisotopische	13	69	15	10	16	02
Signale						
Elementklassen						
$O_xN_0S_0$	99.4	1 %	99.0	)4 %	99.4	19 %
$O_xN_yS_0$	0.0	5 %	0.8	3 %	0.28 %	
$O_xN_0S_z$	0.54 %		0.13 %		0.23 %	
Komponentenklassen						
$O_1N_0S_0$	0.76 %	16	0.61 %	23	0.33 %	24
$O_2N_0S_0$	5.98 %	68	4.25 %	73	2.81 %	79
$O_3N_0S_0$	11.46 %	99	10.57 %	109	9.02 %	120
$O_4N_0S_0$	11.11 %	124	12.19 %	137	13.16 %	146
$O_5N_0S_0$	12.84 %	146	15.25 %	151	16.94 %	167
$O_6N_0S_0$	14.86 %	146	16.31 %	164	17.80 %	186
$O_7N_0S_0$	13.56 %	148	14.42 %	166	15.07 %	187
$O_8N_0S_0$	9.99 %	143	10.35 %	153	10.66 %	174
$O_9N_0S_0$	7.74 %	136	6.84 %	141	6.70 %	155
$O_{10}N_0S_0$	6.04 %	115	4.52 %	123	3.85 %	135
$O_{>10}N_0S_0$	5.07 %	208	3.71 %	185	3.17 %	195

Es ist zu sehen, dass nach dem Filtern der polyisotopen Signale für jede Probe noch mehr als 1000 monoisotopische Signale übrigbleiben. Dies ist in jedem Datensatz aller Proben der Fall. Die Signalflächenzuordnung beschreibt, wieviel Prozent der gesamten bestimmten Integralfläche der Signale zugeordnet worden sind. Die gesamte Integralfläche wird als TMIA (total molecular ion abundance) bezeichnet. So wurden 91.87 % der gesamten Integralfläche für Coco\_180\_12 polyisotopischen Signalen zugeordnet. Alle Werte über 90 % TMIA sind grundsätzlich solide Zahlen. Sie bedeuten nämlich, dass weniger als 10 % der Signale fragmentiert und über 90 % als Quasi-Molekülionen vorliegen. Bei fast allen Proben wurden mindestens 90 % TMIA erreicht. Die Fragmente werden für die weitere Auswertung verworfen und die zugeordnete Signalfläche als Basiswert (100%) betrachtet. So addieren sich zum Beispiel, wie in Tabelle 19 zu sehen ist, die Signalintensitäten der Elementklassen zu 100 %. Es fällt auf, dass sämtliche Kokosnuss-Proben absolut dominiert sind von der Elementklasse O<sub>x</sub>N<sub>0</sub>S<sub>0</sub>.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Element- und Komponentenklassen aller anderen Proben nicht ausführlich dargestellt, sondern lediglich im Folgenden zusammengefasst: Lignin-Proben zeigen einen signifikant höheren Anteil an O<sub>x</sub>N<sub>0</sub>S<sub>z</sub>. Cellulose-Proben zeigen erwartungsgemäß gar keine Schwefel- oder Stickstoffverbindungen. Sehr vereinzelt sind dennoch derartige Signale in Cellulose-Proben gefunden worden, welche aber auf Verunreinigungen des Autoklaven zurückzuführen sein sollten.

In Abbildung 49 sind die Komponentenklassen aus Tabelle 19 grafisch dargestellt. Die Signalintensität der jeweiligen Klasse ist durch den linken Balken gezeigt, während rechts die Anzahl der Verbindungen dargestellt ist. Beide Balken beziehen sich auf dieselbe Abszisse.

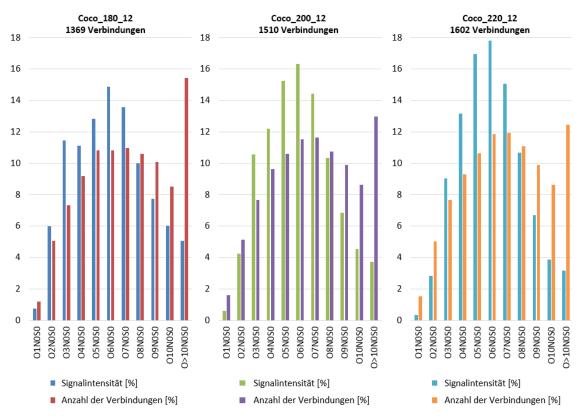


Abbildung 49 Grafische Darstellung der Komponentenklassen

Zunächst fällt auf, dass die generelle Form der Grafiken wieder Ähnlichkeiten zu einer Gaußschen Normalverteilung zeigen. Dies ist auf die bereits angesprochenen Effekte zurückzuführen. Es ist zu beachten, dass das jeweils letzte Balkenpaar nicht  $O_{10}N_0S_0$  ist, sondern  $O_{>10}N_0S_0$  ist. Das bedeutet, dass hier alle Komponentenklassen mit zehn oder mehr Sauerstoffatomen zusammengefasst sind und erklärt damit den plötzlichen Anstieg der Anzahl an Verbindungen. Erstaunlich dabei ist, dass die Signalintensitäten bei  $O_{>10}N_0S_0$  nicht ansteigen, sondern weiter fallen. In diesem Bereich liegen also sehr viele Verbindungen mit einem sehr geringen Integralanteil vor.

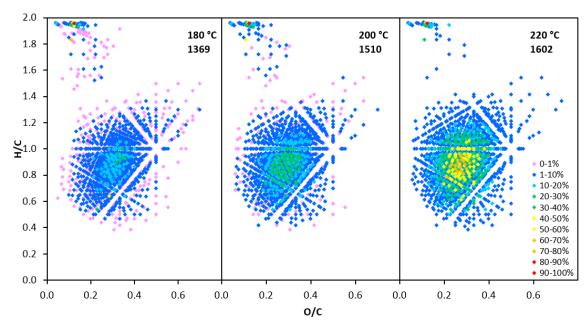
Ganz anders sieht es in den Bereichen von  $O_{3-7}N_0S_0$  aus. Hier liegen verhältnismäßig wenig verschiedene Verbindungen vor, welche allerdings den größten Teil der Signalintensität ausmachen. In allen drei gezeigten Proben liegt hier das Maximum der Signalintensität vor.

Der Einfluss der steigenden Reaktionstemperatur zeigt sich hier vor allem an zwei Dingen. Einerseits steigt die Anzahl der detektierten Verbindungen mit der Temperatur von 1369 bei 180 °C auf 1602 bei 220 °C. Weiterhin akkumuliert sich die Signalintensität im Bereich von  $O_{5-7}N_0S_0$ . Mit steigender Temperatur nehmen die Signalintensitäten in den äußeren Bereichen der Diagramme ab und verschieben sich zur Mitte hin. Während bei 180 °C die maximale Intensität einer Komponentenklasse noch bei etwas über 14 % liegt, erreicht die 220 °C Probe schon fast 18 %. Diese Verschiebung ist für die weitere Diskussion dieser Arbeit wichtig und wird mit anderen Visualisierungen der Daten in Verbindung gebracht.

#### 5.3.1.2 Van-Krevelen-Diagramm

Eine interessante Verknüpfung über eine gängige Visualisierungstechnik wird in diesem Kapitel der Arbeit eingeführt. In der Karbonisierung von Biomassen ist die Verwendung von Van-Krevelen-Diagrammen üblich. Es wird benutzt, um den Grad der Karbonisierung der eingesetzten Biomassen und der entstehenden Hydrokohle miteinander zu vergleichen (vgl. Kapitel 2.4). Die dafür nötigen Daten stammen aus Elementaranalysen. Gleichzeitig ist das Van-Krevelen-Diagramm ein gängiges Visualisierungs-Tool in der Auswertung von großen Datensätzen der ultrahochauflösenden Massenspektrometrie<sup>[138-139]</sup>. Es kann sowohl in der zwei- oder sogar dreidimensionalen Darstellung erstellt werden.

Um zu dieser Art der Darstellung zu kommen, werden die H/C- und O/C-Verhältnisse jeder Verbindung berechnet und in eine Punktematrix eingebettet. Optional kann die Intensität der Signale farbig oder in einer echten dritten Dimensionsachse dargestellt werden. In dieser Arbeit wurde die farbige Variante gewählt, so dass in einer 2D-Grafik, die Information der dritten Dimension durch die Farbe der Punkte wiedergegeben wird. Das intensivste Signal dient hierbei als Referenzwert (100%) für alle anderen Signale niedere Intensität.



**Abbildung 50** Van-Krevelen-Diagramme von Coco\_180-220\_12

Die Ergebnisse davon sind für die drei angeführten Proben Coco\_180\_12, Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 in Abbildung 50 gezeigt. In allen Proben ist das intensivste Signal identisch und als roter Punkt im oberen Bereich des Diagramms zu finden.

Zunächst werden die Gemeinsamkeiten der Projektionen besprochen. Die generelle Form kann in zwei Segmente unterteilt werden: Einerseits in einen weniger stark ausgeprägten oberen Bereich (H/C > 1.4 und O/C < 0.4) und einen sehr intensiv ausgeprägten mittleren Bereich (0.4 < H/C < 1.4 und 0.1 < O/C < 0.7).

Mit steigender Temperatur finden signifikante Änderungen in der Zusammensetzung des Prozesswassers statt. Zunächst fällt auf, dass so gut wie alle Signale mit einer sehr geringen Signalintensität verschwinden. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, welche bei 180 °C noch nicht zur Hydrokohle polymerisiert sind. Bei 220 °C sind sie entweder Teil der Hydrokohle geworden oder reagierten mit anderen Komponenten in der Lösung weiter.

Weiterhin intensivieren sich die Signale im Zentrum des mittleren Diagrammbereichs. Bei 220 °C sind hier viele Verbindungen mit hohen Signalanteilen (> 40 %) zu sehen, während bei 180 °C noch keine davon vorhanden sind. Zusätzlich sei betont, dass die Gesamtanzahl der Verbindungen steigt. Es steigt also nicht nur die Signalintensität, sondern auch die Anzahl der Verbindungen in diesem Zentrum. Diese Akkumulation geht einher mit der zuvor diskutierten Erhöhung der Signalstärke im Bereich O<sub>5-7</sub>N<sub>0</sub>S<sub>0</sub> (Abbildung 49).

Jeder Bereich der in Abbildung 50 gezeigte Diagramme kann beliebig vergrößert werden, so dass die Muster und Verbindungen im jeweiligen Segment besser betrachtet werden können. Dies soll im Folgenden beispielhaft im oberen Bereich gezeigt werden. Auf diese Weise können Signalzuordnungen stattfinden, welche Rückschlüsse auf die vorhanden Verbindungsklassen geben. Abbildung 51 zeigt die Vergrößerung von Abbildung 50 im Bereich von 1.9 < H/C < 2.0 und 0.0 < O/C < 0.3.

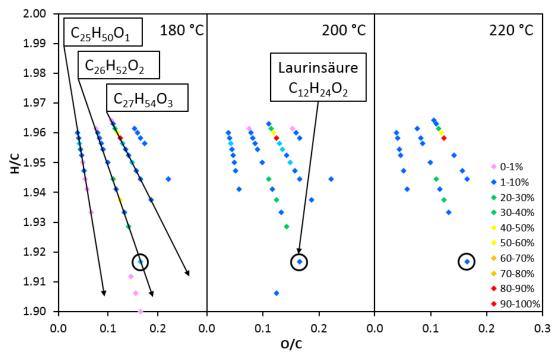


Abbildung 51 Vergrößerter Ausschnitt der Van-Krevelen-Diagramme von Coco\_180-220\_12

Hier fällt zunächst auf, dass die zuvor als ein großer Cluster-Haufen vorliegenden Signale eine klare linienartige Struktur haben. Diese Linien repräsentieren chemische Klassen von Verbindungen. Diese Klassen sind bei der 180 °C Probe dargestellt. Die angegebene Summenformel bezieht sich immer auf den ersten Punkt der Linie. Von dort aus abwärts sinkt die Zahl der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome mit C-1H-2. Es handelt sich also um homologe Reihen. Lücken in der Reihe bedeuten, dass die entsprechende Verbindung nicht vorhanden ist. Die Abstände zwischen den Punkten wachsen gleichmäßig nach unten hin, da die Molmassen kleiner werden. Wird eine CH2-Einheit (14 u) aus einem Molekül mit hoher Molmasse (z.B. 700 u, -2 %) entfernt, hat dies einen wesentlich kleineren Einfluss auf das H/C- und O/C-Verhältnis als bei einem kleinen Molekül (z.B. 240 u, -6 %). Dies erklärt die wachsenden Abstände der Punkte.

Laurinsäure ist einer der Hauptbestandteile von Kokosfett und -öl. Daher ist es nur verständlich, dass sie in Spuren auch in der untersuchten Kokosnussschale vorhanden ist. Sie ist im Diagramm eingekreist. Laurinsäure liegt damit in der homologen Reihe der Fettsäuren. Mit der Summenformel  $C_{12}H_{24}O_2$  müsste sie eigentlich ein glattes H/C-Verhältnis von 2 haben. Die homologe Reihe müsste waagerecht verlaufen, da sich lediglich das O/C-Verhältnis ändert. Hier sei erneut an die Ionisierungsmethode (ESI negativ) erinnert. Den detektierten Ionen fehlt ein Proton. In diesem Fall ist die Summenformel, welche für die internen Rechnungen von Laurinsäure verwendet wird, nicht  $C_{12}H_{24}O_2$ , sondern  $C_{12}H_{23}O_2$ . Dies erklärt die abweichenden H/C-Verhältnisse.

Die Proben zeigen einen großen Satz an gemeinsamen Signalen. Erstaunlicherweise behalten sie sogar größtenteils ihre Intensität bei. Das stärkste Signal bildet in allen drei Fällen C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> mit einer guten Übereinstimmung der Intensität. Daher konnte dieses Signal problemlos auf 100 % als Referenz normiert werden. Bei Erhöhung der Temperatur verschwinden jedoch auch hier sukzessive einige Verbindungen. Insbesondere die vierte homologe Reihe (O<sub>4</sub>) verschwindet bis auf ein Signal komplett.

#### 5.3.1.2.1 Cluster-Bildung als Indikator der ursprünglichen Biomasse

Das folgende Kapitel geht tiefer in die Diskussion der Van-Krevelen-Diagramme ein. R. L. Sleighter *et al.* und andere Autoren nutzten Cluster-Systeme im Diagramm, um Rückschlüsse auf die ursprüngliche Biomasse zu schließen<sup>[138, 140]</sup>. Es sei vorweggenommen, dass diese Methode äußerst gewagt ist und stets sehr kritisch betrachtet werden sollte.

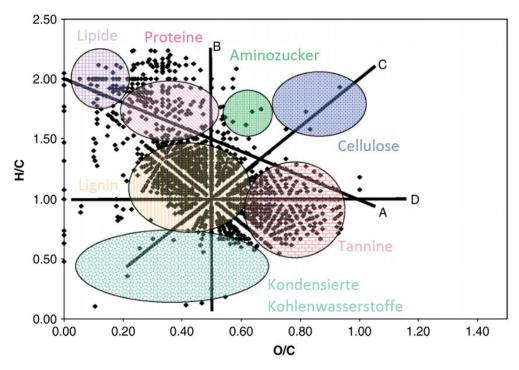


Abbildung 52 Van-Krevelen-Diagramm von Sumpfgewässern aus Virginia von Sleighter et al.[138]

In Abbildung 52 ist ein solches Cluster-Van-Krevelen-Diagramm gezeigt. Farblich hinterlegte Bereiche werden einer Familie von Verbindungsklassen zugeordnet. Beispielsweise würde die gezeigte Probe des Sumpfwassers wenig kondensierte Kohlenwasserstoffe enthalten und dafür sehr viele Lignin-artige Bestandteile. Auch lägen wenig Cellulose-artige Verbindungen oder Aminozucker vor. Diese Betrachtungsweise hat vor allem dann Vorteile, wenn die ursprünglich in die Probe einfließenden Biomassen bekannt sind. In der Hydrothermalen Carbonisierung kann so gezeigt werden, welche Typen von Verbindungen sich im Wasser vollständig zersetzt haben und welche noch in Lösung sind. Es handelt sich hierbei jedoch um ein relativ trivial vergleichendes Rechensystem aus Daten der elementaren Zusammensetzungen. In diesem Fall stehen die Aussagen und Erkenntnisse jedoch in gutem Einklang mit der Theorie der HTC, so dass die Ergebnisse trotzdem kurz vorgestellt werden.

In der folgenden Abbildung 53 wurden einige der vorgeschlagenen Cluster aus Abbildung 52 auf die eigene Probe Coco\_180\_6 übertragen. Der Bereich der kondensierten Kohlenwasserstoffe und des Lignins wurde überlappt und die vom Autor vorgesehen Bereiche daher etwas angepasst, da beide Polymere sich strukturell sehr ähnlich sind. Der Übergang von Lignin zu kondensierten Kohlenwasserstoffen ist fließend und sollte daher nicht getrennt voneinander dargestellt sein.

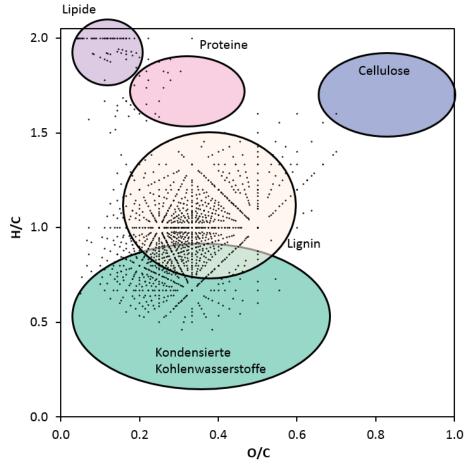
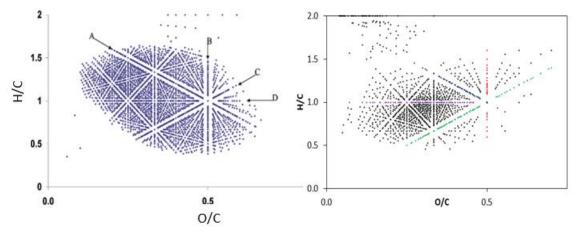


Abbildung 53 Van-Krevelen-Diagramm von Coco\_180\_6 mit Markierung der Ursprungs-Cluster

Es sei weiterhin betont, dass zur besseren Vergleichbarkeit zu Abbildung 52 das aus der Ionisation fehlende Proton ergänzt wurde. Dies wird ersichtlich durch die waagerechte Reihe der Lipide im oberen Teil des Diagramms. Auf die farbliche Markierung der Intensitäten wurde in diesem aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Die bereits angesprochenen Fettsäuren finden sich bei den Lipiden im oberen linken Bereich des Diagramms wieder. Proteine sind nach einer Hydrothermalen Carbonisierung im Prozesswasser keinesfalls zu erwarten, daher ist es absolut verständlich, dass dieser Bereich so gut wie leer ist. Die darin vorhandenen Signale sind auch auf gar keinen Fall Proteine, sondern es handelt sich um Verbindungen, die zufälligerweise dieselbe elementare Zusammensetzung wie Proteine haben. Bei Temperaturen oberhalb von 160 °C sollte bereits eine vollständige Zersetzung der Cellulose in der HTC stattgefunden haben. Folglich ist dieser Bereich ebenfalls leer. Lignin und seine Abbauprodukte in der HTC sind dafür bekannt sich wesentlich langsamer zu zersetzen. Ein hoher Anteil an Lignin-artigen Komponenten ist daher zu erwarten. Kondensierte Kohlenwasserstoffe sind vor allem aromatische Verbindungen. Diese sind ebenfalls in großen Mengen zu erwarten: Einerseits von den Abbauprodukten des Lignins, andererseits durch die in der HTC ablaufenden Aromatisierungsreaktionen. Für alle anderen Kokosnuss-Proben ähnelt sich das Gesamtbild, jedoch können kleinere bis mittlere Abweichungen mit steigender Temperatur vorkommen. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass dieser Diskussionsvergleich bei den eigenen Proben passend ist. Er entspricht der Theorie der Hydrothermalen Carbonisierung. Diese Methode ist jedoch nicht universell anwendbar und immer mit Vorsicht zu betrachten.

#### 5.3.1.2.2 Reaktionswege im Van-Krevelen-Diagramm

Aus dem Van-Krevelen-Diagramm können weitere Rückschlüsse auf die Reaktionen der HTC geschlossen werden. Typische Reaktionen können anhand von Linien im Diagramm identifiziert werden. S. Kim *et al.* analysierten Abwasserproben aus New Jersey in unmittelbarer Nähe einer McDonalds®-Produktionsanlage. Die gemessenen TOC-Werte lagen zwischen 16 und 18 mg/l. Die gefilterten Wasser wurden extrahiert und mittels FT-ICR-MS gemessen. Das daraus erstellte Van-Krevelen-Diagramm wird in der folgenden Abbildung 54 mit Coco\_180\_6 verglichen.



**Abbildung 54** Reaktionswege im Van-Krevelen-Diagramm. links: Abwasser einer McDonalds Produktionsanlage<sup>[140]</sup>, rechts: Coco\_180\_6

Die grundlegenden Reaktionen der HTC können hier identifiziert werden. Im linken Teil von Abbildung 54 ist das Abwasser von Kim et al. gezeigt, während rechts Coco\_180\_6 dargestellt ist. Die Abbildungen wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf dieselbe Größe skaliert. Die sichtbaren Linien entsprechen den Reaktionen. Vier Beispiele sind hervorgehoben, links mit den Buchstaben A, B, C und D, rechts mit vier verschiedenen Farben. A repräsentiert beispielsweise die Methylierungs- und Demethylierungsreaktionen. Senkrechte Linien (B) stehen für die Hydrierung und Dehydrierung, da sich lediglich das H/C-Verhältnis ändert, während das O/C-Verhältnis konstant bleibt. In der HTC sind dies die Aromatisierungsreaktionen. Im Gegensatz dazu bleibt bei waagerechten Linien (D) das H/C-Verhältnis konstant und lediglich das O/C-Verhältnis verändert sich. Daher handelt es sich um die Oxidation und Reduktion. Bei Coco 180 6 ist eine dieser waagerechten Linien sehr stark ausgeprägt, welche violett hervorgehoben ist. Prinzipiell gibt es aber auch hier mehrere Linien, welche bei der Abwasserprobe der Produktionsanlage besser zu erkennen sind. Schließlich werden mit C noch die für die HTC entscheidendsten Reaktionen angeführt: Die Hydrolyse und Kondensation. Diese ist bei Coco\_180\_6 entsprechend lang ausgeprägt, was bedeutet, dass eine Vielzahl an Verbindungen dem Prozess der Hydrolyse unterliegen.

Es sind zahlreiche weitere Linien zu erkennen, welche weiteren Reaktionstypen zugeordnet werden können. An dieser Stelle soll dies jedoch als Überblick genügen und es wird nicht weiter auf die Details eingegangen. Ebenfalls für die HTC entscheidend sind beispielsweise die Decarboxylierungsreaktionen, welche schräg von rechts unten nach links oben verlaufen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die zu erwartenden Reaktionen der HTC im Van-Krevelen-Diagramm wiedergegeben werden. Hierbei besonders ausgeprägt ist die Hydrolyse.

#### 5.3.1.3 Kendrick Mass Defect Plots

Eine weitere Möglichkeit Informationen aus FT-ICR-MS-Daten zu erhalten und Proben miteinander zu vergleichen, ist die Erstellung von Kendrick Mass Defect Plots<sup>[141-142]</sup>. Diese beruhen auf dem Massendefekt nach Kendrick, welcher nicht das Isotop <sup>12</sup>C als 12 u definiert, sondern CH<sub>2</sub> als 14 u. Entsprechend werden alle IUPAC-Massen in nominelle Kendrick-Massen und exakte Kendrick-Massen umgerechnet. Der Unterschied zwischen der nominellen zur exakten Masse ist hier, wie in der Massenspektrometrie üblich, die gerundete Masse des Ions (nominell) und die auf mehrere Nachkommastellen exakte Masse. Die Differenz der beiden Werte gibt den Massendefekt nach Kendrick.

In einem Kendrick Mass Defect Plot wird der Massendefekt nach Kendrick über der nominellen Kendrick-Masse dargestellt. Es entstehen waagerechte Linien, welche in ihrer Höhe versetzt sind. Diese sind in Abbildung 55 für Coco\_180\_6, Coco\_200\_6 und Coco\_220\_6 dargestellt.

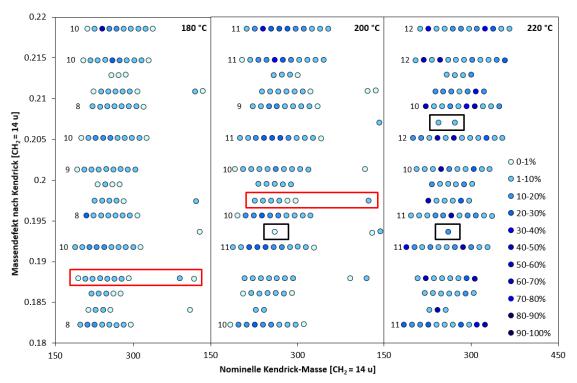


Abbildung 55 Vergrößerter Abschnitt des Kendrick Mass Defect Plot von Coco 180-220 6

Links wird Coco\_180\_6 gezeigt mit aufsteigender Temperatur der Proben nach rechts. Die Signalintensitäten sind in Blaustufen unterschiedlicher Helligkeit dargestellt. Die längeren waagerechten Linien sind mit Zahlen versehen, welche die Anzahl der vorhandenen Punkte darstellt. Jede waagerechte Linie stellt eine homologe Reihe einer Verbindungsklasse mit demselben Massendefekt nach Kendrick dar. Sie unterscheiden sich innerhalb einer Serie immer um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der Massenskala nach Kendrick CH<sub>2</sub> als exakt 14 u definiert ist. Wird eine CH<sub>2</sub> zugefügt oder weggenommen, ändert sich die Summenformal immer um 14 u ohne Veränderungen in den Nachkommastellen. So kommt es zur Ausbildung der waagerechten Linien. Es sei zunächst betont, dass in der gezeigten Abbildung zur besseren Überschaubarkeit lediglich der Massendefekt von 0.18 bis 0.22 gezeigt ist. Es

handelt sich also bereits um einen vergrößerten Abschnitt des gesamten Diagramms, da die Linien sonst nicht sichtbar wären.

Die Signalintensitäten der 220 °C Probe weichen sehr stark von den anderen Proben bei 180 °C und 200 °C ab. Während die Signalintensitäten von Coco\_180\_6 und Coco\_200\_6 noch einige Übereinstimmungen zeigen und eine gewisse Gleichmäßigkeit aufweisen, sind bei Coco\_220\_6 die Signalintensitäten völlig anders und folgen keinem sichtbaren Trend.

Die Länge der homologen Reihen steigt systematisch mit der Temperatur. Die obersten beiden gezeigte Serien verlängern sich pro 20 °C Anstieg der Temperatur um jeweils einen Punkt. Dieses Verhalten ist nicht nur im gezeigten Ausschnitt vorhanden, sondern im gesamten Kendrick Mass Defect Plot. Ebenfalls auffällt ist, dass einige Verbindungsklassen erst bei höheren Temperaturen entstehen. Beispiele dafür sind in Abbildung 55 mit einem schwarzen Kasten umrandet. Die Anzahl ganz neuer Verbindungen ist zur Anzahl der innerhalb einer homologen neu auftretenden Verbindungen eher klein, jedoch nicht zu vernachlässigen.

Zusammenfassend lässt sich also zeigen, dass die Zahl der Alkylierungsreaktion abhängig von der Temperatur ist. Auch entstehen bei erhöhter Temperatur Verbindungsklassen, welche bei 180 °C noch nicht gebildet worden sind. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es durch die hohe Anzahl an Verbindungen zu zufälligen mathematischen Überschneidungen kommen kann. Einige Beispiele sind in roten Kästen umrandet. Die außenstehenden Komponenten haben denselben Massendefekt nach Kendrick, gehören jedoch höchstwahrscheinlich nicht zur homologen Reihe der vorhergegangenen Verbindungsklasse. Diese Zufälle sind von der Methode her bedingt und können zu falschen Korrelationen führen.

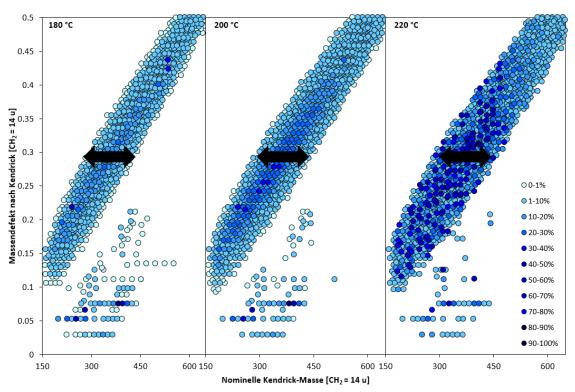


Abbildung 56 Kendrick Mass Defekt Plot von Coco\_180-220\_6

In Abbildung 56 ist der gesamte Kendrick Mass Defekt Plot bis 0.5 gezeigt. Hier werden die zuvor angeführten Trends bestätigt. Das Muster wird insgesamt etwas breiter, was auf die Verlängerung der homologen Reihen zurückzuführen ist. Dies wird durch schwarze Pfeile gleicher Länge in den Abbildungen verdeutlicht. Auch ist ersichtlich, dass bei 180 °C und 200 °C die Verteilung der Intensitäten noch recht gleichmäßig ist. Bei 220 °C sind die Intensitäten sehr willkürlich verteilt und folgen keinem sichtbaren Trend. Ebenfalls verschwindet ein Großteil der Verbindungen, welche sich vereinzelt rechts vom Hauptmuster befinden.

#### 5.3.1.4 Doppelbindungsäquivalente und Venn-Diagramme

Um auch HTC-Reaktionen bei längeren Reaktionszeiten mit einzubeziehen, werden im Folgenden Coco\_180\_12, Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 herangezogen. Der einzige Unterschied ist die Reaktionszeit von 12 Stunden im Vergleich zu den bisher 6-stündig karbonisierten Proben. Somit werden im Verlauf dieses Kapitels insgesamt 6 Proben untereinander verglichen.

Zum generellen Vergleich der Datensätze bieten sich Venn-Diagramme an<sup>[143-144]</sup>. Diese sind Teil der Mengenlehre aus der Mathematik und bilden relationsbezogene Mengenverhältnisse ab. In der folgenden Abbildung 57 ist das Venn-Diagramm von Coco\_180\_12, Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 dargestellt.

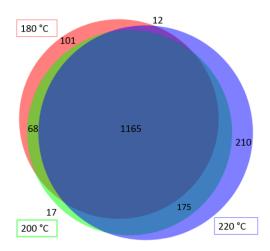
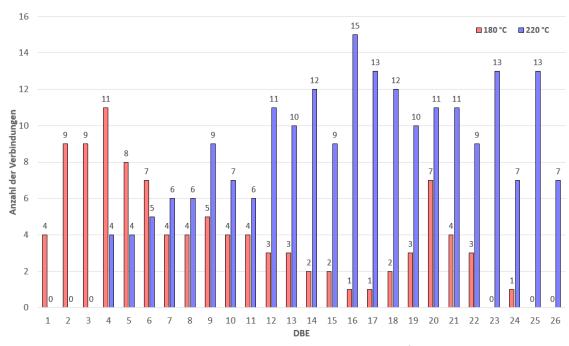


Abbildung 57 Venn-Diagramm von Coco\_180-220\_12

Die drei Kreise repräsentieren die Datensätze der drei Proben. Die Überlappungsbereiche der Kreise sind die Schnittmengen der Datensätze. So gibt es beispielsweise einen großen Überlappungsbereich aller drei Kreise mit 1165 gemeinsamen Verbindungen. Da es sich bei allen drei Proben um karbonisiertes Kokosnussschalenpulver handelt, ist es nur logisch, dass es eine große gemeinsame Schnittmenge gibt. Coco\_180\_12 hat 101 Verbindungen, welche ausschließlich in dieser Probe zu finden sind. Coco\_220\_12 hat dagegen 210 einmalige Verbindungen, Coco\_200\_12 lediglich 17. Dies sind die äußeren Bereiche der Kreise, welche keine Überlappung mit den anderen haben. Weiterhin gibt es Schnittmengen von jeweils zwei Proben. Beispielsweise teilen sich Coco\_180\_12 und Coco\_200\_12 68 gemeinsame Verbindungen. Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 haben sogar 175 gemeinsame Verbindungen.

Ein Doppelbindungsäquivalent (DBE) ist die Anzahl von Ringen und Doppelbindungen in einem Molekül. Zusammen mit der Summenformel und den zuvor beschriebenen homologen Reihen können Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung geschlossen werden, obwohl die FT-ICR-MS-Methode keine direkten Strukturinformationen preisgibt. Je höher das Doppelbindungsäquivalent einer Verbindung ist, desto stärker aromatisch ist es. In allen gemessen Proben gibt es Verbindungen mit bis zu 30 DBE, also hocharomatische Moleküle. In Abbildung 57 wurde gezeigt, dass probenspezifische Verbindungen (die nicht überlappenden Randbereiche: 101 und 210) mit steigender Temperatur auftreten. Die einmalig in Coco\_180\_12 und Coco\_220\_12 auftretenden Verbindungen werden in der folgenden Abbildung 58 verglichen.



**Abbildung 58** Vergleich der Doppelbindungsäquivalente probenspezifischer Verbindungen von Coco\_180\_12 und Coco\_220\_12

Es ist ersichtlich, dass die einmaligen Verbindungen von Coco\_220\_12 mit 220 °C Reaktionstemperatur im Durchschnitt ein signifikant höheres DBE haben als die Verbindungen in Coco\_180\_12. Das gesamte Muster ist nach rechts verlagert und es gibt keine Verbindungen mit einem DBE unter vier. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Temperaturen Lignin besser zersetzt wird und ebenfalls der Grad der Aromatisierungsreaktionen zunimmt<sup>[145-146]</sup>. Coco\_180\_12 hat sein größtes Maximum an Verbindungen bei DBE = 4 und ein weiteres kleines bei DBE = 20. Im Vergleich dazu hat Coco\_220\_12 eine wesentlich breitere Verteilung von Verbindungen mit hohen DBE über 12. Es ist schwierig ein echtes Maximum auszumachen, jedoch liegen bei DBE = 16 die meisten Verbindungen vor. Das gemittelte DBE von Coco\_180\_12 beträgt 10.2, während Coco\_220\_12 mit 16.4 in jedem Molekül im Schnitt 6 Doppelbindungen und Ringe mehr hat.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit steigender Temperatur der Anteil an aromatischen Verbindungen deutlich zunimmt.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob ebenfalls die Reaktionszeit einen Einfluss auf den Grad der Aromatisierung hat. Hierfür werden in der folgenden Abbildung 59 alle 6 gemessenen Proben von Kokosnussschalenpulver in Venn-Diagrammen vergleichend dargestellt.

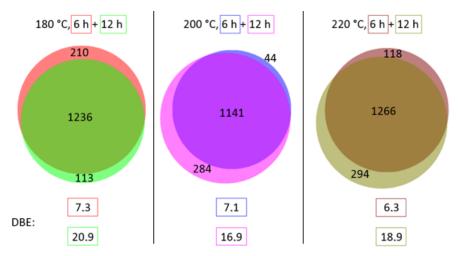


Abbildung 59 Venn-Diagramme aller Coco-Proben in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Jeweils im direkten Vergleich befinden sich Proben derselben Temperatur mit unterschiedlicher Reaktionszeit. Zu erwarten wäre auch hier ein höherer Grad der Aromatisierung der probenspezifischen Komponenten bei längerer Reaktionszeit<sup>[145-146]</sup>. Der Trend sollte jedoch erwartungsgemäß wesentlich schwächer ausfallen als bei der Temperatur<sup>[15,62]</sup>. Gezeigt werden die Venn-Diagramme von Probenpaaren gleicher Temperatur aber unterschiedlicher Reaktionszeit mit den zugehörigen gemittelten DBEs der probenspezifischen Verbindungen. Diese Zahlen sind in farbigen Kästen umrandet, entsprechend ihrer Farbe im Randbereich des Venn-Diagramms.

Es wird erneut klar, dass die Daten in allen drei Vergleichen eine große gemeinsame Basis haben, nämlich über 1100 gleiche Verbindungen. Nur 44 probenspezifische Verbindungen hat Coco\_200\_6, wohingegen Coco\_200\_12 und Coco\_220\_12 nahezu 300 aufweisen. Aus diesen Verbindungen wurde erneut der gemittelte DBE berechnet und entgegen den Erwartungen ist der Effekt der Aromatisierung in Abhängigkeit der Reaktionszeit nicht schwächer, sondern stärker als bei der Temperatur. Die gemittelten DBEs der 6-stündigen Proben liegen zwischen 6.3 und 7.3, während die 12-stündigen gemittelten DBEs über 16 liegen. Coco\_180\_12 hat sogar gemittelte DBEs von 20.9. Hierbei handelt es sich also um im höchsten Maße aromatische Komponenten. Etwas schwächer fällt der Effekt der Reaktionszeit bei den 200 °C Proben aus. Hier werden nur 16.9 DBE durchschnittlich erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die Reaktionstemperatur als auch die -zeit den Grad der Aromatisierung der HTC-Prozesswasserproben verstärken. Entgegen den Erwartungen fällt dieser Effekt bei der Reaktionszeit stärker aus, als bei der Temperatur.

#### 5.3.1.5 Vergleich von Standardsubstraten

In diesem Kapitel werden Kokosnussschalen-Proben mit den Standard-Substraten Lignin und Cellulose verglichen, welche bei identischen Reaktionsbedingung karbonisiert wurden (siehe Tabelle 18). Es werden lediglich die Proben bei 180 °C für die Diskussion verwendet.

Zunächst werden die Standard-Substrate selbst miteinander in einem Venn-Diagramm in Abbildung 60 verglichen. Da es sich um verschiedene Ausgangssubstrate handelt, sollte die gemeinsame Schnittmenge wesentlich kleiner sein als bei den zuvor diskutierten Kokosnussschalen-Proben. Hierbei wird die Mischung aus Lignin und Cellulose (50:50 Gew.%) im Folgenden als "LigCell" bezeichnet.

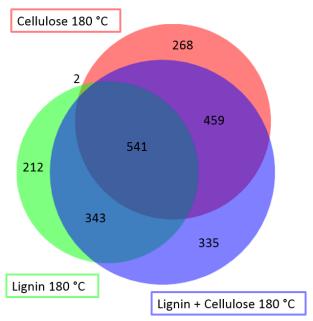
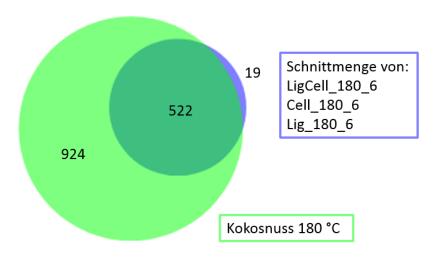


Abbildung 60 Venn-Diagramm von Cell\_180\_6, Lig\_180\_6 und LigCell\_180\_6

Es fällt auf, dass, wie erwartet, die Schnittmengen signifikant kleiner ausfallen als beispielsweise in Abbildung 57. Lig\_180\_6 und Cell\_180\_6 haben nur 543 gemeinsame Verbindungen (541+2). Dies entspricht weniger als der Hälfte des jeweils eigenen Datensatzes. Karbonisierte Cellulose erzeugt 727 Verbindungen (459+268), welche nicht in der Lignin-Probe vorkommen.

Andersherum erzeugt Lignin 555 Verbindungen (343+212), welche sich nicht in der Cellulose finden lassen. Dies ist eine Besonderheit, die so nicht erwartet werden konnte. Lignin ist in der HTC bekannt dafür sich erst bei Temperaturen oberhalb von 180 °C zu zersetzen<sup>[58, 102, 121]</sup>. Dass ein Teil des Lignins auch bei niedrigeren Temperaturen im Prozesswasser auffindbar ist, ist hiermit aufgezeigt und damit mindestens die teilweise Zersetzung des Substrats nachgewiesen. Ein weiterer Beweis für die Beteiligung von Lignin bei niedrigeren Temperaturen in der HTC ist, dass das Gemisch aus Lignin und Cellulose 335 Verbindungen aufweist, welche nicht in den separat behandelten Proben zu finden sind. Die Komponenten von Cellulose und Lignin reagieren in der Mischung zu neuen Verbindungen. Damit ist sogar eine echte Interaktion nachgewiesen.

Weiterhin gibt es 541 Verbindungen, die in allen drei Datensätzen auftreten. Die Entstehung dieser Komponenten ist demnach unabhängig vom Mengenanteil an Lignin und Cellulose in der Biomasse. Sowohl Cellulose-freie Proben (Lig\_180\_6), Lignin-freie Proben (Cell\_180\_6) und die Mischung aus beidem (LigCell\_180\_6) enthalten diesen Datensatz. Um dies weiter zu überprüfen und zu bestätigen wurden die 541 Verbindungen ausgewählt und mit Coco\_180\_6 verglichen. Als komplexe Biomasse enthält Kokosnussschalenpulver sowohl Lignin als auch Cellulose<sup>[147]</sup> und müsste daher den gewählten Datensatz enthalten und noch viele weitere Verbindungen darüber hinaus. Dies wird in der folgenden Abbildung 61 dargestellt.



**Abbildung 61** Venn-Diagramm von Coco\_180\_6 und der Schnittmenge von LigCell\_180\_6, Cell\_180\_6 und Lig\_180\_6

Wie erwartet beinhaltet der Datensatz von Coco\_180\_6 fast alle der 541 Verbindungen. Lediglich 19 sind nicht enthalten. Zusätzlich gibt es 924 Verbindungen außerhalb des verglichenen Datensatzes. Ausgehend davon wurde untersucht, wie viele dieser 924 Verbindungen in den gesamten Datensätzen von Lig\_180\_6, Cell\_180\_6 und LigCell\_180\_6 enthalten sind. Es zeigte sich, dass ungefähr die Hälfte (471) nur spezifisch in Kokosnussschalenproben vorkommen und nicht in den Standardsubstraten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die zumindest teilweise Zersetzung von Lignin bei 180 °C, sowie dessen Interaktion in der Hydrothermalen Karbonisierung nachgewiesen wurde. Weiterhin wurde ein Datensatz von 541 Verbindungen gefunden, welcher unabhängig vom Lignin- und Cellulose-Anteil, im HTC-Prozesswasser bei 180 °C aufzufinden ist.

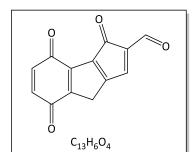
#### 5.3.1.6 Identifizierung unbekannter Verbindungen

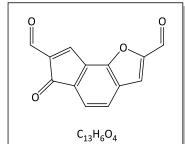
Die bisherige Diskussion bezog sich auf die Auswertung vollständiger Datensätze aus FT-ICR-MS-Messungen. Vereinzelt wurden Verbindungen identifiziert, dessen Ursprung in der Biomasse oder im Prozesswasser bekannt war und daher gut nachvollzogen werden konnte. In einigen Fällen ist chemisches Hintergrundwissen für die Identifizierung einzelner Verbindungen ebenfalls sehr nützlich. In diesem Kapitel soll kurz beschrieben werden wie es möglich ist, Rückschlüsse auf die Struktur völlig unbekannter Verbindungen zu schließen.

Zuerst einmal sei betont, dass die Methode FT-ICR-MS keine direkten strukturellen Informationen liefert. Daher ist diese Art der Charakterisierung nur anhand indirekter Informationen möglich. Aus den FT-ICR-MS-Messungen ergibt sich zunächst die Summenformel. Zusätzlich kann, wie in Kapitel 5.3.1.4 beschrieben, aus der Summenformel das Doppelbindungsäquivalent berechnet werden. Weiterhin könnte überprüft werden, ob die gewählte Verbindung homologen Reihen zugehörig ist, wie in Kapitel 5.3.1.3 beschrieben.

Im Folgenden dient die Summenformel  $C_{13}H_6O_4$  als Beispiel. Aus dieser Summenformel berechnet sich eindeutig ein DBE von 11, was bedeutet, dass eine aromatische Verbindung vorliegen muss. Es müssen 11 Doppelbindungen und Ringe auf lediglich 13 Kohlenstoffatome verteilt werden. Dazu sind 3-4 Ringe notwendig und die Verbindung darf keine OH-Gruppe enthalten. Dies kann mit absoluter Gewissheit gesagt werden.

Die folgende Diskussion ist entsprechend spekulativ. Aus der Summenformel und dem DBE kann eine Vielzahl an möglichen Strukturen gebildet werden. Beispiele hierfür sind in der folgenden Abbildung 62 dargestellt.





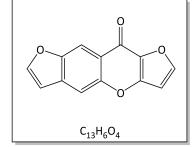


Abbildung 62 Mögliche Strukturen von C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>

Hier wird schnell ersichtlich, dass die Variationsmöglichkeiten zwar groß sind, jedoch nicht unbegrenzt. Die Moleküle ähneln sich aufgrund ihrer Bindungssituation. Dennoch ist es unmöglich zu sagen, welche Verbindung in der Probe vorliegt. Zudem ist es nicht auszuschließen, dass sich hinter der Summenformal C<sub>13</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> mehr als eine Verbindung verbirgt. FT-ICR-MS unterscheidet nicht zwischen Isomeren. An dieser Stelle sind GC-MS-Methoden, welche die Molekülfragmente miteinbeziehen weitaus aussagekräftiger.

Aus diesen Gründen wurde auf die Identifizierung unbekannter Verbindungen in dieser Arbeit verzichtet und sich ausschließlich auf die Bewertung vollständiger Datensätze fokussiert.

## 5.4 Fraktionierungsgang

In diesem Kapitel der Arbeit werden die Ergebnisse des in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Trennungsganges diskutiert. Hier sei zur Übersicht noch einmal auf das Schema des Trennungsganges in Abbildung 24 des Methodenkapitels verwiesen.

Zunächst wird diskutiert wie viele organische Komponenten vom Trennungsgang erfasst werden und wie viele davon beim Eindampfen der wässrigen Proben verloren gehen. Anschließend werden die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion diskutiert (5.2.1), gefolgt von den Ergebnissen der Abtrennung der Hexan-unlöslichen Fraktion (5.4.2). Anschließend werden die Resultate der Kieselgelsäulenchromatographie dargestellt (5.4.3). Auf eine ausführliche Diskussion der Entschwefelung wird verzichtet, da diese, wie in Kapitel 3.2.4 beschrieben, nicht immer angewandt worden ist und lediglich als Schnelltest fungiert hat. Die Harnstoff-Addition wird in Kapitel 5.4.4 diskutiert, abgerundet mit einer Zusammenfassung aller Ergebnisse in Kapitel 5.4.5.

Zunächst wurde der TOC-Wert des eingesetzten HTC-Prozesswassers bestimmt. Dann wurde das Prozesswasser eingedampft. Leichtflüchtige Komponenten gehen hierbei ebenfalls mit in die Dampfphase über. Um zu überprüfen, wieviel der Organik dabei verloren geht, wurden einige der Dampfphasen aufgefangen. Dies wurde mit einer Kühlfalle in einer Destillationsapparatur durchgeführt. Aufgrund des hohen Aufwandes wurde dies nur stichprobenartig durchgeführt. Alle anderen Prozesswasser wurden bei 45 °C im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Dann wurden ebenfalls die TOC-Werte der Kondensate bestimmt. Da die Volumina des eingesetzten Prozesswassers und des Kondensats nahezu identisch sind, bietet sich ein direkter Vergleich der beiden gemessenen TOC-Werte an. Es zeigte sich, dass die TOC-Werte der Kondensate etwa die Hälfte des TOCs des Prozesswasser aufwiesen. Damit wird im Trennungsgang etwa die Hälfte der Organik erfasst und weiter aufgetrennt.

In Kapitel 2.7.2 dieser Arbeit wurde bereits ausführlich diskutiert, dass Essigsäure einer der Hauptbestandteile von HTC-Prozesswasser ist<sup>[39, 88, 145-146]</sup>. Sie macht in den meisten Fällen einen Großteil des TOC-Wertes aus. Die Essigsäure wird beim Eindampfen ebenfalls vollständig in die Dampfphase überführt. In Kapitel 4.1.4.2 wurde beschrieben wie mit Hilfe von Enzym-KITs der Essigsäuregehalt einer wässrigen Probe bestimmt werden kann. Diese Bestimmung wurde mit den Kondensaten durchgeführt und es zeigte sich, dass der Gehalt an Essigsäure sehr hoch ist. Die Essigsäurekonzentrationen wurden in TOC-Werte umgerechnet und mit den TOC-Werten der Kondensate verglichen. In den meisten Fällen waren über 80 % des TOC-Wertes Essigsäure. Es ist daher aus analytischer Sicht nicht entscheidend, dass im Trennungsgang beim Eindampfen die Hälfte der Organik verloren geht, da das meiste davon Essigsäure ist. Vermutlich machen Ameisensäure oder andere flüchtige organische Verbindungen einen Großteil des verbleibenden TOCs der Kondensate aus. Dies wurde jedoch nicht weiter überprüft. In der folgenden Tabelle 20 wird für drei ausgewählte Proben eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse gegeben.

Tabelle 20 Vergleich der TOC-Werte von Prozesswasser, Dampfphase und deren Essigsäure-Gehalt

	RGül_240_8	SGül_200_8	Teak_220_6
HTC-Prozesswasser TOC [g/I]	18.4	17.4	68.1
Dampfphase TOC [g/I]	9.4	9.3	30.5
Essigsäure in Dampf TOC [g/l]	8.1	8.3	24.7
TOC-Verhältnis Dampf/Wasser	51 %	53 %	45 %
TOC-Verhältnis Essigsäure/Dampf	86 %	90 %	81 %
TOC-Verhältnis Essigsäure/Wasser	44 %	48 %	36 %

Dargestellt ist je eine Probe von Rindergülle, Schweinegülle und Teak-Holz bei unterschiedlichen Prozessparametern. Die TOC-Werte der Prozesswasser der Güllen liegen bei 18.4 und 17.4 g/l, während das Teak-Holz mit 68.1 g/l wesentlich höher liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Güllen direkt karbonisiert wurden, mit einem Trockenmasseanteil von unter 10 %. Es liegt also ein anderes Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis vor. Das Teakholz wurde mit einem Verhältnis von 6:1 karbonisiert. Dementsprechend sind auch die TOC-Werte mit 30.5 g/l in der Dampfphase, davon anteilig 24.7 g/l Essigsäure, signifikant höher.

Einheitlich sind jedoch die Verhältnisse der TOC-Werte. In allen drei Proben liegt etwa die Hälfte des TOCs in der Dampfphase vor. Weiterhin sind über 80 % des TOCs der Dampfphase Essigsäure. Im Fall der Schweinegülle sind es sogar 90 %. Zusätzlich wurde das Verhältnis von Essigsäure und dem Prozesswasser gebildet. Es zeigt sich, dass ein Drittel bis zur Hälfte des TOCs im Prozesswasser Essigsäure ist. Dies sind keine ungewöhnlich hohen Werte. Es ist bekannt, dass Essigsäure, zusammen mit anderen kurzkettigen organischen Säuren, den Großteil des TOC-Wertes ausmachen kann. Hierzu sei auf Kapitel 2.7.2 dieser Arbeit verwiesen.

Direkte Vergleichsdaten zu den Verhältniswerten aus Tabelle 20 sind schwierig anzuführen und daher wurde darauf verzichtet. In Veröffentlichungen mit gleichen Biomassen müssen viele Parameter und Auswertungen ersichtlich sein, um dieselben Quotienten zu bilden. Oftmals fehlen einzelne davon, so dass ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Die folgenden Literaturstellen kommen dem sehr nahe, sind dafür jedoch auch nicht ausreichend<sup>[123-125]</sup>.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beim Eindampfen des Prozesswasser etwa die Hälfte des TOC-Wertes in die Dampfphase übergeht. Ein Großteil davon sind Essigsäure und andere kurzkettige organische Säuren.

#### 5.4.1 Soxhlet-Extraktion

Von den über 30 Experimenten mit Rinder- und Schweinegülle, welche in Kapitel 5.2.2 diskutiert wurden, wurden 12 Prozesswasser für die folgende Diskussion verwendet. Zusätzlich wurden Teak-Holz (1 Probe), Kokosnussschalenpulver (2 Proben) und Gras (1 Probe) fraktioniert. Teak-Holz und Gras wurden im regionalen Umfeld Oldenburg gesammelt und zerkleinert und damit für die Hydrothermale Carbonisierung als Substrat einsetzbar gemacht. In der folgenden Tabelle 21 wird der ausgewählte Probensatz mit Prozessparametern gezeigt. Die Extraktionen wurden wie in Kapitel 3.2.4.1 beschrieben durchgeführt. Ebenfalls wird die für das Eindampfen eingesetzte Menge an Prozesswasser angegeben, sowie das Gewicht des Evaporations-Rückstands. Schließlich wird die Menge des gewonnen Extraktes aufgezeigt.

Tabelle 21 Ergebnisse der Soxhlet-Extraktionen und des Eindampfens

Biomasse	Temp.	Zeit	Menge an HTC-	<b>Evaporations-</b>		Soxhlet-	
			Prozesswasser	Rücks	Rückstand		rakt
	[°C]	[h]	[g]	[g]	[%]	[g]	[%]
Schweinegülle	180	8	197.3	2.17	1.1	0.49	22.6
Schweinegülle	200	8	220.4	2.38	1.1	0.52	21.8
Schweinegülle	220	8	216.4	2.27	1.0	0.51	22.5
Schweinegülle	180	4	186.7	2.24	1.2	0.49	21.9
Schweinegülle	200	4	197.6	2.32	1.2	0.53	22.8
Schweinegülle	220	4	180.7	2.16	1.2	0.53	24.5
Rindergülle	180	8	200.4	2.08	1.0	0.47	22.6
Rindergülle	200	8	196.2	2.07	1.1	0.54	26.1
Rindergülle	220	8	201.9	2.21	1.1	0.48	21.7
Rindergülle	180	4	210.7	2.34	1.1	0.53	22.6
Rindergülle	200	4	205.8	2.9	1.4	0.54	18.6
Rindergülle	220	4	210.8	2.31	1.1	0.49	21.2
Teak-Holz	200	8	198.1	4.43	2.2	2.13	48.1
Kokosnuss	200	4	203.6	3.71	1.8	1.76	47.4
Kokosnuss	200	8	214	3.92	1.8	1.84	46.9
Gras	200	8	211.3	2.94	1.4	1.28	43.5

Es wurden zwischen 180 und 220 ml einer Prozesswasserprobe eingedampft. Bei den Rinderund Schweinegülle-Proben bleibt ungefähr 1 Gew.% davon als Rückstand übrig. Die anderen 99 % sind Wasser. Die Temperatur der Karbonisierung spielt dabei keine erkennbare Rolle. Die Reaktionszeit hingegen hat einen minimal erkennbaren Trend. Proben mit 8 Stunden Reaktionszeit schwanken zwischen 1.0 und 1.1 %, während 4-stündig karbonisierte Proben zwischen 1.1 und 1.2 % variieren. Dies sollte jedoch keinesfalls überbewertet werden.

Teak-Holz hat mit 2.2 % einen signifikant höheren Anteil an Evaporations-Rückstand, gefolgt von Kokosnussschalenpulver mit ca. 1.8 % und Gras mit 1.4 %. Die höheren Anteile sind durch die niedrigeren Wasser-zu-Biomasse-Verhältnisse von 6:1 im Vergleich zur Gülle von über 10:1 zu erklären.

Güllen sind wesentlich stärker anorganisch vorbelastete Biomassen als Teak-Holz, Gras oder Kokosnussschalenpulver<sup>[123-125]</sup>. Dies wurde bereits in Kapitel 2.7.1 ausführlich diskutiert. Daher

ist es nur verständlich, dass die Ausbeuten der Soxhlet-Extrakte bei sämtlichen Gülleproben geringer ausfällt als bei den anderen drei Biomassen. Die Anorganik bleibt nach der Extraktion im Extraktor zurück und findet sich nicht im Extrakt wieder. Die Ausbeuten der Güllen schwanken zwischen 21 % und 26 %, während Teak-Holz mit 48 % die höchste Extraktausbeute hat. Etwas weniger haben Kokosnussschalenpulver mit 46 % und 47 % sowie Gras mit 44 %.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass von Gülleproben ca. 1 Gew.% nach dem Verdampfen als Rückstand zurückbleibt. Die anderen drei Biomassen haben wesentlich mehr Rückstand, was auf das Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis zurückzuführen ist. Güllen haben einen höheren anorganischen Anteil im Prozesswasser, so dass die Ausbeute der Soxhlet-Extraktion nur etwa halb so groß ist wie bei Teak-Holz, Kokosnussschalenpulver und Gras.

## 5.4.2 Isolierung der Hexan-unlöslichen Fraktion

Die gewonnenen Extrakte wurden, wie in Kapitel 3.2.4.2 beschrieben, in ihre Hexan-löslichen Komponenten und Hexan-unlöslichen Komponenten zerlegt. Die Hexan-unlösliche Fraktion wird im Folgenden als Fraktion A bezeichnet. Sie ähnelt den Asphalten aus der Rohöl-Analytik der Geowissenschaften<sup>[148-150]</sup> und ist bis heute schwer analytisch zugänglich. Es handelt sich um dunkelbraune bis schwarze Rückstände, mit hohen Molekularmassen (>1000 g/mol). Hauptsächlich bestehen sie aus kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche aliphatisch miteinander verbrückt sind.

Die in Tabelle 21 dargestellten Extrakt-Mengen werden für die folgenden Bestimmungen der Fraktion A, B, C und D als neuer Ausgangswert (100%) betrachtet. In der folgenden Tabelle 22 werden die Ergebnisse der Fraktion in Bezug auf die eingesetzte Menge an Extrakt dargestellt.

Tabelle 22 Ergebnisse der Trennung der Hexan-löslichen und -unlöslichen Fraktion

Probe	Soxhlet-Extrakt	Hexan-lösliche		Hexan-		Verlust	
	100 %	Fraktion		unlösliche			
				Fraktion A			
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
SGül_180_8	490	397	81.0	92	18.8	1	0.2
SGül_200_8	520	418	80.4	90	17.3	12	2.3
SGül_220_8	510	407	79.8	84	16.5	19	3.7
SGül_180_4	490	393	80.2	91	18.6	6	1.2
SGül_200_4	530	434	81.9	94	17.7	2	0.4
SGül_220_4	530	420	79.2	89	16.8	21	4.0
RGül_180_8	470	389	82.8	75	16.0	6	1.3
RGül_200_8	540	451	83.5	83	15.4	6	1.1
RGül_220_8	480	401	83.5	72	15.0	7	1.5
RGül_180_4	530	447	84.3	73	13.8	10	1.9
RGül_200_4	540	453	83.9	79	14.6	8	1.5
RGül_220_4	490	407	83.1	76	15.5	7	1.4
Teak_200_8	2130	1755	82.4	341	16.0	34	1.6
Coco_200_4	1760	1447	82.2	284	16.1	29	1.6
Coco_200_8	1840	1541	83.8	268	14.6	31	1.7
Gras_200_8	1280	1061	82.9	197	15.4	22	1.7

Sämtliche Proben haben einen Anteil der Hexan-löslichen Fraktion zwischen 79 % und 85 %. Die Schweinegülle-Proben liegen im Durchschnitt etwas tiefer (79-82 %) als die Rindergülle und anderen Biomassen (82-85 %). Somit ist ein Großteil des Extraktes für den weiteren Fraktionierungsgang zugänglich. Es ist auch nicht zu erwarten, dass die bereits in Dichlormethan extrahierten Proben einen hohen Anteil an Hexan-unlöslichen Verbindungen enthalten.

In der Fraktion A verbleiben bei allen Proben zwischen 13 und 19 % des Extraktes. Die Proben der Schweinegülle haben am meisten Anteil mit mindestens 17 %. Dies ist eine logische Folge dessen, dass diese Proben auch die niedrigste Löslichkeit in Hexan zeigen. Rindergülle und die anderen drei Biomassen haben entsprechend niedrigere Anteile der Fraktion A zwischen 13 und 16 %. Durch die Methode der Filtration mit Watte und Natriumsulfat bleiben kleinere Verluste nicht aus. Diese variieren zwischen 0.2 und 4.0 %.

Zusammengefasst lassen sich für alle Proben mehr als vier Fünftel (>80 %) der organischen Substanzen in Hexan lösen. Unter kleineren Verlusten (max. 4 %) kann die Hexan-unlösliche Fraktion A isoliert werden.

## 5.4.3 Chromatographische Trennung an der Kieselgelsäule

Die Hexan-lösliche Fraktion wird mittels Kieselgelsäulenchromatographie in die Fraktionen B, C und D zerlegt. Das methodische Vorgehen wird in Kapitel 3.2.4.3 dieser Arbeit beschrieben. Gemäß der Elutionskraft der Lösungsmittel mit steigender Polarität enthält Fraktion B die aliphatischen, Fraktion C die aromatischen und Fraktion D die polaren Komponenten. In der folgenden Tabelle 23 werden die Ergebnisse der Säulenchromatographie dargestellt.

Tabelle 23 Ergebnisse der Säulenchromatographie der Fraktionen B, C und D

Probe	Soxhlet-Extrakt 100 %	Fraktion B aliphatisch		Fraktion C aromatisch		Fraktion D polar	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
SGül_180_8	490	60	12.2	37	7.6	242	49.4
SGül_200_8	520	72	13.8	41	7.9	258	49.6
SGül_220_8	510	67	13.1	39	7.6	267	52.4
SGül_180_4	490	51	10.4	48	9.8	253	51.6
SGül_200_4	530	69	13.0	46	8.7	261	49.2
SGül_220_4	530	49	9.2	47	8.9	296	55.8
RGül_180_8	470	39	8.3	10	2.1	298	63.4
RGül_200_8	540	59	10.9	34	6.3	283	52.4
RGül_220_8	480	43	9.0	38	7.9	274	57.1
RGül_180_4	530	45	8.5	41	7.7	317	59.8
RGül_200_4	540	59	10.9	44	8.1	283	52.4
RGül_220_4	490	63	12.9	48	9.8	213	43.5
Teak_200_8	2130	210	9.9	344	16.2	891	41.8
Coco_200_4	1760	126	7.2	296	16.8	774	44.0
Coco_200_8	1840	134	7.3	272	14.8	786	42.7
Gras_200_8	1280	176	13.8	107	8.4	546	42.7

Zunächst fällt auf, dass alle Proben absolut dominiert sind von der Fraktion D, der polaren Fraktion. Diese wird auch "NSO-Fraktion" genannt, da sie die Komponenten enthält, welche Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Bei den Messungen mittels FT-ICR-MS wurde ebenfalls gezeigt, dass ein sehr hoher Anteil an sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen die Basis des Prozesswassers bildet. Dort fiel der Effekt noch stärker aus, da die Ionisierungsmethode (ESI) die Detektion von sauerstoffhaltigen Komponenten zusätzlich begünstigte. Sowohl die Schweine- als auch Rindergülle-Proben haben im Durchschnitt einen ca. 10 % höheren Anteil an der NSO-Fraktion als die anderen drei Biomassen. Dies könnte daran liegen, dass Güllen zusätzlich zum Sauerstoff auch viel Stickstoff enthalten, was einen verstärkenden Effekt mit sich bringt. Gras, Teak-Holz und Kokosnuss sind zwar nicht komplett stickstofffrei, jedoch ist der Anteil sehr klein im Vergleich zu Güllen.

Die aliphatische Fraktion liegt bei allen Proben zwischen 7 und 14 %. Vergleichsweise niedrig fallen Rindergülle, Kokosnuss und Teak-Holz aus. Eine Ausnahme bildet RGül\_220\_4 mit 12.9 % Anteil an Fraktion B. Obgleich diese Fraktion besonders klein auszufallen scheint, ist es doch zunächst verwunderlich, dass so viele aliphatische Komponenten im äußerst polaren HTC-Prozesswasser zu finden sind. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Lösungseigenschaften von Wasser in Gegenwart der gesamten Organik beeinflusst werden, wie etwa beim Einsatz von Emulgatoren. Auch reines Wasser löst sehr geringe Mengen an aliphatischen Substanzen. Dies wird durch starke Präsenz der Organik zusätzlich verstärkt. Weiterhin ist die Hydrothermale Karbonisierung eine "bottom-up" Methode. Dies bedeutet, dass sich während des Prozesses aus molekularen Einheiten Kohlepartikel bilden. Zwar werden die Proben gründlich gefiltert, so ist es dennoch nicht undenkbar, dass Kleinstpartikel entstanden sind, welche nicht vom Filter zurückgehalten werden. Die Prozesswasser sind oftmals sehr dunkel und trüb, so dass eine optische Erkennung dieser Partikel erschwert wird. Zudem ist es denkbar, dass auch nach der Filtration noch Feststoff ausfällt. Werden HTC-Prozesswasser über einen längeren Zeitraum gelagert, so ist es durchaus zu erwarten, dass sich Feststoff absetzt. Dies beweist noch nicht die Anwesenheit von aliphatischen Verbindungen, zeigt aber, dass durchaus noch Stoffe im Prozesswasser vorhanden sind, die nicht auf lange Zeit in Lösung verbleiben. Die Prozesswasser wurden erst Monate nach der Herstellung dem Fraktionierungsgang unterzogen, daher ist dies durchaus eine denkbare Ursache. Der Effekte der Lagerung von HTC-Prozesswasser wird in der folgenden Abbildung 63 verdeutlicht. Diese Abbildung entstand in Zusammenarbeit mit B. Sc. Christopher Rhein.



Abbildung 63 Alterungsprozess von HTC-Prozesswasser von Kokosnussschalenpulver

Sichtbar ist eine Verfärbung des Prozesswasser von gelb und klar bis zu einem leicht trüben braun. Ebenfalls sind geringe Mengen Feststoff an Boden des Gefäßes entstanden.

Die aromatische Fraktion C ist genau wie Fraktion B sehr schwach vertreten. Für Gras und sämtliche Gülleproben schwankt der Wert zwischen 6 und 10 %. Auffällig niedrig ist RGül\_180\_8 mit 2.1 %, was vermutlich auf einen Fehler in der Säulenchromatographie zurückzuführen ist. Teakholz und Kokosnuss zeigen signifikant höhere Anteile der aromatischen Fraktion C mit 15 bis 16 %. Dies ist auf den hohen Lignin-Anteil in den Biomassen zurückzuführen. Kokosnussschalenpulver hat einen Lignin-Anteil von ca. 20 %<sup>[147]</sup> und Teak-Holz von ca. 35 %<sup>[114]</sup>. Damit zählen sie zu den sogenannten "harten Biomassen". Ein erhöhter Anteil der Fraktion C ist daher durchaus zu erwarten.

Der in Kapitel 3.2.4.4 beschriebene Schnelltest zur Entschwefelung führte nur ein einziges Mal zu einem unerwünschten Ergebnis. In der aliphatischen Fraktion B trat eine Färbung des Kupferdrahtes auf, welche auf Schwefel schließen lässt. Dieser sollte eigentlich vollständig in der NSO-Fraktion D vorliegen. Das Experiment wurde wiederholt und der Fehler trat nicht wieder auf, so dass auf eine weitere Diskussion der Entschwefelung im Weiteren verzichtet wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass den Erwartungen entsprechend die Fraktion D, die NSO-Komponenten, die Proben dominieren. Harte Biomassen haben den höchsten Anteil der aromatischen Fraktion C und den niedrigsten der aliphatischen Fraktion B.

#### 5.4.4 Harnstoff-Addition

Die Isolierung der HTC-Prozesswasser in die Fraktionen A, B, C und D ist bereits abgeschlossen. Wie in Kapitel 3.2.4.5 beschrieben, kann die aliphatische Fraktion B mittels Harnstoff-Addition in ihre linearen und nicht-linearen Bestandteile zerlegt werden. Diese Methode ist schon seit 1950 bekannt<sup>[151]</sup> und daher ein erprobtes Verfahren. Jedoch brachte sie von allen Techniken des Trennungsganges die meisten Probleme und Ungenauigkeiten mit sich. Die Ergebnisse unterlagen in Wiederholungsversuchen oft größeren Schwankungen. Dies kann auf mehrere Schritte in der experimentellen Durchführung zurückzuführen sein. Beispielsweise könnte die Harnstofflösung durch zu lange Wartezeit nicht mehr vollständig gesättigt vorliegen oder es wurde nicht gründlich genug mit Lösungsmittel nachgespült.

Für die weitere Verwendung der Fraktionen zur Kultivierung von Mikroalgen (Kapitel 5.5) war eine weitere Auftrennung der Fraktion B ohnehin nicht notwendig. Daher wurde die Harnstoff-Addition nur exemplarisch an ausgewählten Proben durchgeführt. Einige Ergebnisse davon sind in der folgenden Tabelle 24 zusammengefasst.

Probe	Soxhlet-Extrakt 100 %	Fraktion B aliphatisch		Linearer Anteil		Nicht-linearer Anteil	
	[mg]	[mg]	[%]	[mg]	[%]	[mg]	[%]
SGül_200_8	520	72	13.8	19	26	49	68
SGül_200_4	530	69	13.0	15	22	42	61
RGül_200_8	540	59	10.9	16	27	40	68
RGül_200_4	540	59	10.9	19	32	29	49
Teak_200_8	2130	210	9.9	47	22	157	75
Coco_200_4	1760	126	7.2	45	36	70	56

Tabelle 24 Ausgewählte Ergebnisse der Harnstoff-Addition

Es werden zum Vergleich ausschließlich bei 200 °C karbonisierte Proben angeführt. Es wurde sich bei den Prozentwerten des linearen und nicht-linearen Anteils aufgrund der Ungenauigkeiten bewusst für eine Signifikanz weniger entschieden. Diese Anteile sind bezogen auf Fraktion B.

Alle Proben haben einen wesentlich höheren nicht-linearen Anteil. Mit 75 % ist dieser in Teak-Holz-Proben am stärksten vertreten. Die Proben der Rinder- und Schweinegülle schwanken zwischen 49 und 68 %. Kokosnussschalenpulver hat den geringsten Anteil mit 56 %. Die Verluste können prozentual betrachtet sehr hoch ausfallen. SGül\_200\_4 und RGül\_200\_4 haben knapp 20 % Verlust. Da jedoch in einem sehr kleinen Maßstab gearbeitet wird (wenige mg), ist dies kein katastrophales Ergebnis. Alle anderen Proben haben weniger als 10 % Verlust.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass der nicht-lineare Anteil an aliphatischen Verbindungen in allen Proben, außer RGül\_200\_4, deutlich überwiegt.

## 5.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Dieses Kapitel fasst die zuvor dargestellten Ergebnisse des Fraktionierungsganges zusammen und bereitet die gezeigten Daten in Tabellenform noch einmal visuell auf. Auf die Entschwefelung und die Aufteilung der Fraktion B in den linearen und nicht-linearen Anteil wird aus Gründen der Übersichtlichkeit dabei verzichtet. In der folgenden Abbildung 64 werden die Ergebnisse zusammengefasst.

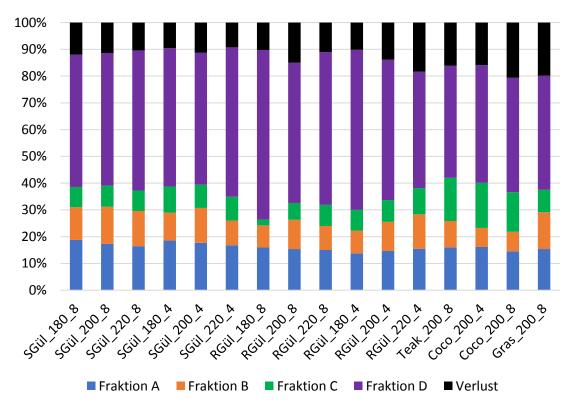


Abbildung 64 Zusammenfassung der Ergebnisse des Trennungsganges

Die Proben sind entlang der Abszisse angeordnet, in derselben Reihenfolge wie in den vorigen Tabellen 22 bis 24. Der Gewichtsanteil der Fraktionen wird ausgehend vom Extrakt in Prozent angegeben.

Entlang des Fraktionierungsganges gehen mindestens 10 % des Extraktes verloren, ein Großteil davon in der Kieselgelsäule. Den mit Abstand dominantesten Anteil hat Fraktion D, die polare Fraktion, oder auch NSO-Fraktion. Dies entspricht der Theorie der HTC (Kapitel 2.7.2) und stimmt ebenfalls mit den Resultaten der FT-ICR-MS-Messungen überein. Fraktion A, die Hexanunlösliche Fraktion, hat den zweitgrößten Anteil. Die aliphatische Fraktion B und die aromatische Fraktion C haben die geringsten Anteile. Hier zeigte sich, dass Lignin-haltige "harte Biomassen" (Teak-Holz, Kokosnussschalenpulver) den größten aromatischen Anteil aufweisen. RGül\_180\_8 zeigt einen auffällig geringen Anteil an Fraktion C. Hierbei handelt es sich vermutlich um eine Ausnahme, die durch einen Fehler in der Säulenchromatographie zurückzuführen ist.

Die isolierten Fraktionen dienen als Ausgangsmaterial für das folgende Kapitel 5.5. Die gewählten Farben der Fraktionen in Abbildung 64 werden beibehalten.

# 5.5 Kultivierung von Mikroalgen mit HTC-Prozesswasser

Die folgenden Kapitel 5.5 und 5.6 haben das Ziel den TOC-Gehalt aus HTC-Prozesswasser zu reduzieren. Dies geschieht einerseits durch die Kultivierung der Mikroalge *Chlorella Vulgaris* (5.5) in den zuvor extrahierten Fraktionen A, B, C und D. Während des TOC-Abbaus wird Algenmasse gebildet, welche als Wertstoff betrachtet werden kann, wie etwa für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie<sup>[152-153]</sup> oder Biodiesel-Produktion<sup>[154]</sup>. HTC-Prozesswasser werden ebenfalls photokatalytisch behandelt (5.6). Anschließend werden in Kapitel 5.7 die Vor- und Nachteile der beiden Methoden verglichen.

Die Kultivierung der Mikroalgen fand in Zusammenarbeit mit B. Sc. J. Lüttmann statt. Sie fertigte ihre Bachelor-Arbeit, unter Anleitung vom Autor dieser Arbeit, im selbigen Arbeitskreis der Universität Oldenburg an. In diesem Kapitel wird nur eine stark reduzierte Auswahl der Erkenntnisse aus dieser Zusammenarbeit wiedergegeben. Weiter reichende Ergebnisse sind der Bachelor-Arbeit von J. Lüttmann zu entnehmen<sup>[155]</sup>.

#### 5.5.1 Kultivierungsansatz

Die Kultivierung der Algen erfolgte mit dem in Kapitel 3.2.5 beschriebenen Algen-Setup. Die Fraktionen A, B, C und D wurden mit einem definierten TOC-Gehalt in die Reagenzgläser des Aquariums vorgegeben. Die Mikroalgen wurden zusammen mit dem CT-Medium, das zusätzliche Nährstoffe liefert, hinzugegeben und über einen Zeitraum von vier Wochen kultiviert.

Insgesamt fanden 30 Versuche statt. Getestet wurden die Fraktionen A, B, C und D bei verschiedenen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen. Weiterhin wurden nicht fraktionierte HTC-Prozesswasser von Rinder- und Schweinegülle sowie Terephthalsäure als Standard-Substrat untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit werden exemplarisch vier dieser Versuche ausführlich diskutiert, während die anderen Experimente lediglich zusammengefasst dargestellt werden.

## 5.5.2 Ergebnisse des TOC-Abbaus

Von jeder Fraktion wurde ein Experiment bei einem TOC-Gehalt von 400 mg/l zur Diskussion ausgewählt. Fraktion B wurde etwas zu hoch bei ca. 470 mg/l angesetzt. Derart hohe TOC-Gehalte schaffen für Mikroorganismen keine optimalen Wachstumsbedingungen. Algen bei stressigen Bedingungen zu züchten ist jedoch nicht ungewöhnlich. Die Forschung in diesem Bereich ist sehr weit fortgeschritten. Algen sind bekannt dafür unter Stressbedingungen größere Mengen an wertvollen Fettsäuren zu bilden. Hierbei muss der Stresserzeuger nicht zwangsweise eine toxische Umgebung sein. Elektrische Spannungen, turbulente Strömungen oder Ultraschall sind ebenfalls verbreitete Methoden sowohl zur Zucht als auch zur Extraktion der Algen. Der folgende Übersichtsartikel fasst die bekannten Methoden gut zusammen [156].

Der TOC-Wert des Zuchtmediums wurde, außer an den Wochenendtagen, mindestens dreimal die Woche bestimmt. Die Ergebnisse des TOC-Abbaus sind in der folgenden Abbildung 65 dargestellt.

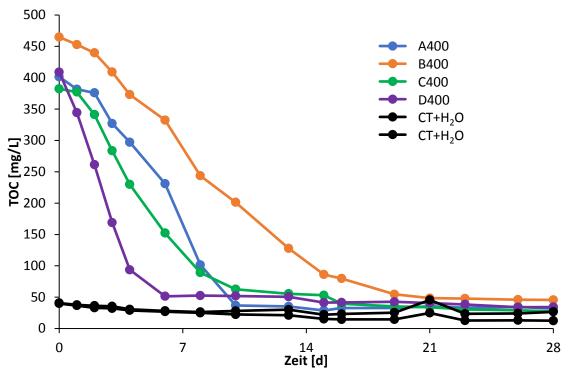


Abbildung 65 Ergebnisse des TOC-Abbaus der Kultivierung von Mikroalgen

Die Fraktionen sind in unterschiedlichen Farben hervorgehoben und werden gemäß ihres angestrebten Ausgangs-TOC-Wertes benannt. Probe "A400" beinhaltet die Fraktion A mit 400 mg/l Ausgangs-TOC. In schwarz sind zwei Versuchsreihen dargestellt, welche keinerlei Kontamination durch HTC-Prozesswasser oder den vier Fraktionen beinhalten. Es handelt sich ausschließlich um Algen in Wasser mit CT-Medium. Hier wird deutlich, dass die Algen selbst einen geringen Anteil an TOC erzeugen, welcher über die vierwöchige Zucht konstant ist. Eine Reduzierung des TOC-Wertes der Fraktionen auf null ist daher nicht möglich. Es stellt sich ein Grenzwert von ca. 50 mg/l TOC ein. Der Grund dafür ist, dass es sich um ein lebendes System handelt. Die Mikroorganismen sterben ab und setzen damit TOC frei, während sich neue Algen bilden, die wiederum den TOC-Wert reduzieren. Dies ist ein bekanntes Phänomen und ebenfalls zu erwarten [157].

Es zeigt sich, dass die Mikroalgen in der Lage sind den TOC-Wert der Fraktionen um bis zu 90 % zu reduzieren. Bei den Fraktionen A und C wird nach ca. 10 Tagen der Grenzwert erreicht, so dass keine weitere Reduzierung erfolgen kann. Die aliphatische Fraktion B wird langsamer abgebaut, jedoch ist zu betonen, dass auch der Ausgangs-TOC höher lag. Die polare Fraktion D erreicht bereits nach 6 Tagen den Grenzwert und wird somit am schnellsten Abgebaut.

Obgleich der TOC-Wert niemals null werden kann, liegt die Vermutung sehr nahe, dass die Fraktionen vollständig abgebaut werden. Nach Erreichen des Grenzwertes werden die organischen Substanzen aus den HTC-Prozesswassern vermutlich weiter abgebaut bis der TOC-Wert ausschließlich von den sterbenden Algen erzeugt wird.

Du *et al.* verwendeten ebenfalls die Mikroalge *Chlorella Vulgaris* zur Reinigung von HTC-Prozesswasser<sup>[158]</sup>. Die Ergebnisse sind nicht vollständig vergleichbar, jedoch ist dies die am besten geeignete Vergleichsliteratur, da mit derselben Mikroalge in HTC-Prozesswasser bei ähnlichen Rahmenbedingungen gearbeitet wurde. Auch hier waren die Mikroalgen in der Lage die organischen Substanzen des HTC-Prozesswassers bereits nach vier Tagen um bis zu 61 % zu reduzieren. Verglichen wurden jedoch die CSB-Werte und nicht die TOC-Werte, welche jedoch grundsätzlich dieselben Trends zeigen sollten. Zudem wurde mit vier Tagen ein kürzerer Zeitrahmen gewählt. Bei längerer Versuchslaufzeit wäre der CSB-Wert vermutlich noch weiter gesunken.

Alle in dieser Arbeit nicht diskutierten Ergebnisse der Algenzucht mit HTC-Prozesswasser zeigten ähnliche Trends. Unfraktionierte HTC-Prozesswasser von Schweine- und Rindergüllen zeigten vor allem in den ersten zwei Tagen sehr hohe Abnahmen des TOC-Wertes und stellten sich nach 7-10 Tagen, je nach Ausgangskonzentration, auf den Grenzwert ein. Terephthalsäure wies ein sehr lineares Abbauverhalten auf und wurde wesentlich langsamer reduziert als HTC-Prozesswasser. Für Terephthalsäure-Proben mit einer Ausgangskonzentration über 400 mg/l wurde selbst nach 5 Wochen noch kein Endwert erreicht. Ein möglicher Grund dafür wäre, dass es sich um eine einzelne Substanz handelt und nicht um komplexe Mischungen. Die Konzentration der Substanz ist entsprechend hoch und dies ist unter Umständen schädlicher für die Mikroorganismen als die Summe viele gering konzentrierten Verbindungen. Weiterhin könnte Terephthalsäure den pH-Wert beeinflussen.

## 5.5.3 Zustand und Wachstum der Algen nach der Kultivierung

Obgleich die Mikroalgen in der Lage waren den TOC-Wert aller vier Fraktionen signifikant zu senken, wurde sowohl das Wachstum der Algen als auch der optische Zustand stark beeinflusst. Nach vier Wochen in kontaminierter Umgebung zeigten vor allem die mit der aromatischen Fraktion C versetzten Algen merkliche Unterschiede in Farbe und Partikelgröße. Auch wuchsen die Algen nicht so gut wie mit den anderen Fraktionen oder den reinen HTC-Prozesswassern. In der folgenden Abbildung 66 sind Aufnahmen der Algen nach der Kultivierung gezeigt.

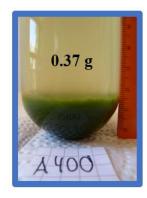








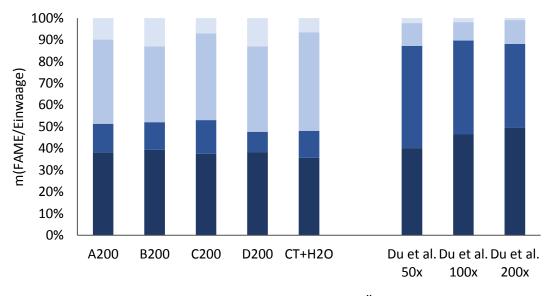
Abbildung 66 Aufnahmen der Mikroalgen nach der Kultivierung

Schon in der optischen Begutachtung fällt auf, dass Fraktion A, B und D einen sehr ähnlichen Grünton haben, während die aromatische Fraktion C sich wesentlich dunkler gefärbt hat. Sogar ein sehr leichter Braunstich ist bei genauerem Hinsehen zu erkennen. Auch haben die Algen eine andere Partikelstruktur. Während die Fraktionen A, B und D sehr voluminös und in großen Partikelagglomeraten vorliegen, bildet Fraktion C kleinere Partikel.

Die Trockenmassen der Algen beweisen, dass die aromatische Fraktion C am wenigsten gewachsen ist. Mit nur 0.18 g liegt sie weit hinter den anderen Fraktionen, welche allesamt mehr als 0.30 g Trockenmasse aufweisen. Es liegt daher der Schluss nahe, dass die aromatische Fraktion C die höchste Toxizität aufweist und am wenigsten verträglich für die Umwelt ist. Die Algen aus der Kultivierung in Terephthalsäure bauen den TOC zwar signifikant langsamer ab, zeigen aber ein normales Wachstum und behalten ihre grüne Farbe.

## 5.5.4 Ergebnisse der Fettsäure-Analytik

Die Fettsäuren der Algen wurden nach der Trocknung extrahiert und mittels GC-MS und GC-FID charakterisiert. Die methodischen Abläufe wurden in Kapitel 4.4 dieser Arbeit dargestellt. *Chlorella Vulgaris* ist bekannt dafür vor allem  $C_{16}$ - und  $C_{18}$ -Fettsäuren zu bilden<sup>[157]</sup>, daher wurde sich bei der Auswertung auf diesen Bereich fokussiert. Qualitativ konnten 16 Fettsäuren zugeordnet werden. Eine quantitative Bestimmung erfolgte für die vier Fettsäuren mit den höchsten Mengenanteilen: 16:0, 18:2  $\omega$ 6, 18:1  $\omega$ 9 und 18:0. Für weitere Ergebnisse sei wiederum auf die Arbeit von J. Lüttmann verwiesen<sup>[155]</sup>. In der folgenden Abbildung 67 sind die Ergebnisse der quantitativen Fettsäure-Analytik für die vier Fraktionen dargestellt.



■ 16:0, Palmitinsäure ■ 18:2 ω6, Linolsäure ■ 18:1 ω9, Ölsäure ■ 18:0, Stearinsäure

Abbildung 67 Quantitative Fettsäure-Analytik der Algen verglichen mit Du *et al*.<sup>[158]</sup>

Die Einwaagen der vier Fettsäuren wurden auf 100 % normiert und ihre Anteile sind in unterschiedlichen Blautönen dargestellt. Der Trivialname der Säure wurde in der Legende ergänzt. Es ist zu beachten, dass die Ausgangs-Konzentrationen der Fraktionen in diesem Fall 200 mg/l TOC betragen und nicht wie in den vorigen Versuchen 400 mg/l. Es handelt sich also um unabhängige Versuchsreihen, die jedoch auf gleiche Art durchgeführt wurden. Zum Vergleich wurde eine nicht kontaminierte Probe miteingefügt, welche als "CT+H<sub>2</sub>O" bezeichnet wird.

In allen Versuchen haben Palmitinsäure (ca. 40 %) und Ölsäure (40-45 %) die mit Abstand größten Anteile. Linolsäure (5-15 %) und Stearinsäure (5-15 %) liegen in geringeren Mengen vor. Auch die nicht kontaminierte Probe hat in etwa dieselben Mengenanteile an Fettsäure. Die Kontamination hat also auf die Zusammensetzung der Säuren kaum einen Einfluss.

Auch Du *et al.* charakterisierten sowohl quali- als auch quantitativ die Fettsäuren der gezüchteten Algen in HTC-Prozesswasser<sup>[158]</sup>. Auch hier wurden unter anderem Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure detektiert, jedoch mit teilweise unterschiedlichen Mengenverhältnissen. In diesem Fall dominiert Linolsäure (40-50 %) zusammen mit Palmitinsäure (40-50 %), während die Anteile an Öl- und Stearinsäure signifikant geringer ausfallen. Bei den Proben von Du *et al.* steht "50x" für eine 50-fache Verdünnung des HTC-Prozesswassers. Die Probe "200x" kommt dem Konzentrationsbereich der Fraktionen mit 200 mg/l sehr nahe. Du *et al.* verwendeten HTC-Prozesswasser mit einem TOC-Wert von 45.700 mg/l, welches bei 200-facher Verdünnung einen Wert von 228.5 mg/l erreicht. Dies ist also der beste Vergleichswert. Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der Mengenverhältnisse wäre, dass Du *et al.* HTC-Prozesswasser von karbonisierten Algen verwendeten, während in den eigenen Experimenten fraktionierte Rinder- und Schweinegüllen eingesetzt wurden.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Mikroalge *Chlorella Vulgaris* in der Lage ist den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser, sowie deren isolierte Fraktionen innerhalb einiger Tage signifikant zu senken. Während die Algen in fast allen Versuchen ein gutes Wachstumsverhalten zeigten, ist lediglich die Kultivierung in der aromatischen Fraktion C nicht positiv verlaufen. Die Ausbeute an Trockenmasse wurde um etwa die Hälfte reduziert und eine sichtbare Verfärbung der Algenmasse wurde beobachtet. Es konnten wertvolle Fettsäuren extrahiert und identifiziert werden. Hier dominierten vor allem Palmitin- und Ölsäure.

## 5.6 Photokatalytische Abbaureaktionen

In diesem Kapitel wird der photokatalytische Abbau von Prozesswasser der Hydrothermalen Carbonisierung diskutiert. Dieser erfolgte sowohl heterogen mit Titandioxid-Nanopartikeln (5.6.1) als auch homogen mit der Fenton-Reaktion (5.6.2). Mit der Fenton-Reaktion konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden, daher wird deren Diskussion ausführlich sein, während die heterogene Katalyse nur kurz zusammengefasst wird. Es folgt ein Vergleich der Vorund Nachteile beider Methoden in Kapitel 5.6.2.3. Im anschließenden Kapitel 5.7 wird der Photokatalytische Abbau mit der Kultivierung von Mikroalgen (5.5) zur Reduzierung des TOC-Wertes verglichen.

## 5.6.1 Heterogene Photokatalyse mit Titandioxid-Nanopartikeln

Die photokatalytische Behandlung von Abwasser aus Fabriken oder kommunalen Strömen mit Titandioxid-Nanopartikeln im Hinblick auf den Schadstoff-Abbau wurde bereits auf viele Arten untersucht<sup>[159-161]</sup>. Auch immobilisiertes Titandioxid wird zur Aufreinigung von farbstoffhaltigem Abwasser verwendet<sup>[162-163]</sup>.

In dieser Arbeit wurden P25<sup>©</sup>-Titandioxid-Nanopartikel in wässriger Suspension als Katalysator verwendet. Das Reaktionsgemisch aus HTC-Prozesswasser und Katalysator wurde mit einer Xenon-Lampe illuminiert. Dies wurde ausführlich in Kapitel 3.2.6 beschrieben. Die wichtigsten Reaktionsmechanismen werden in den folgenden Gleichungen dargestellt.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2(h^+ + e^-)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet} + H^+$$

$$TiO_2(h^+) + OH^-_{ads} \rightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}$$

$$TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet-}$$

$$OH^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2$$

Die Nanopartikel (TiO<sub>2</sub>) absorbieren das UV-Licht der Xenon-Lampe (hv) und Valenzelektronen (e<sup>-</sup>) werden in das Leitungsband angehoben. Dabei werden Elektronen-Loch-Paare (h<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>) erzeugt, welche allerdings noch quantenmechanisch miteinander gekoppelt sind. So werden Löcher (h<sup>+</sup>) im Valenzband hinterlassen. Sowohl adsorbiertes Wasser (H<sub>2</sub>O<sub>ads</sub>) als auch Hydroxidionen (OH<sup>-</sup><sub>ads</sub>) erzeugen zusammen mit den Elektronen-Loch-Paaren Hydroxylradikale (OH<sup>\*</sup>), welche in der Lage sind durch radikalische Folgereaktionen die organischen Substanzen zu Kohlenstoffdioxid zu zersetzen. Ebenfalls können die angeregten Valenzelektronen mit Sauerstoff zu Sauerstoffradikalen reagieren (O<sub>2</sub><sup>\*-</sup>).

Es wurden 54 Experimente durchgeführt. Variiert wurde die Reaktionszeit (1-3 Stunden), die Verdünnung (10-100x) und die eingesetzte Menge an Katalysator (0.05-2.0 mg/ml). Es wurde HTC-Prozesswasser von Rinder- und Schweinegüllen verwendet. Es zeigte sich, dass die optimalen Bedingungen für den Prozess bei einer Reaktionszeit von etwa zwei Stunden, einer Verdünnung von 1:100 und einer Katalysatorkonzentration von etwa 1.0 mg/ml lagen. In der folgenden Abbildung 68 ist exemplarisch eine Versuchsreihe von RGül\_200\_8 dargestellt.

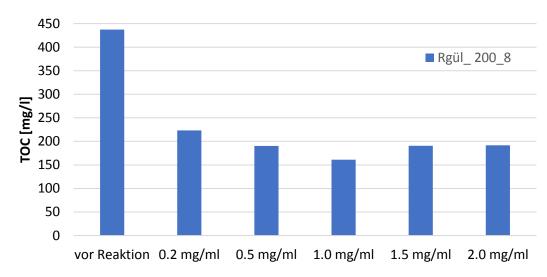


Abbildung 68 Photokatalytischer TOC-Abbau mit Titandioxid-Nanopartikeln von RGül\_200\_8

Die Proben wurden 1:100 mit destilliertem Wasser verdünnt, so dass der TOC-Wert des verdünnten Prozesswassers vor der Reaktion 437 mg/l betrug. Die Menge an eingesetztem Katalysator wurde variiert von 0.2 bis 2.0 mg/ml. Die Reaktionszeit betrug in allen dargestellten Experimenten zwei Stunden. Es zeigte sich ein Minimum bei 1.0 mg/ml eingesetzter Menge an Katalysator, welches schwer nachzuvollziehen ist, da eine Schattierung der Partikel im gewählten Konzentrationsbereich noch nicht erfolgt. Der TOC-Wert liegt hier bei 162 mg/l und dies entspricht einem Abbau von 64 %. Dabei handelt es sich um den höchsten erreichten Wert aus allen 54 Experimenten. Die meisten Ergebnisse liegen im Bereich von 30-50 %.

## 5.6.2 Homogene Photokatalyse mit der Fenton-Reaktion

Ein Großteil der Versuche der Fenton-Reaktionen wurde in Zusammenarbeit mit B. Sc. Christopher Rein durchgeführt. 64 Experimente wurden von ihm im Rahmen eines Forschungspraktikums unter Anleitung vom Autor dieser Arbeit durchgeführt. Nach Abschluss des Praktikums wurde die Forschung ausgewertet und fortgesetzt. Acht weitere Experimente wurden angeschlossen. Es wurde ausschließlich HTC-Prozesswasser von Kokosnussschalenpulver verwendet. Die Karbonisierung erfolgte 12 Stunden lang bei 200 °C (Coco\_200\_12). Die Fenton-Reaktion ist genau wie der Einsatz von Titandioxid-Nanopartikeln eine bekannte Methode für die Behandlung von Abwasser<sup>[164]</sup>. Die Durchführung der Versuche wird in Kapitel 3.2.6 beschrieben. Es wurde mit zwei verschiedenen Setups gearbeitet. Ein Setup wurde mit einer Xenonlampe und einem Reaktionsvolumen von 50 ml betrieben, während das zweite 700 ml fasst und mit einer Quecksilberdampflampe illuminiert wird.

Die drei grundlegendsten Reaktionen werden im Folgenden kurz dargestellt. Auf eine ausführliche Diskussion der Mechanismen und Rekombinationsmöglichkeiten wird verzichtet und auf folgende Literatur verwiesen, die eine sehr gute Zusammenfassung dessen bietet<sup>[165]</sup>.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-}$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^{+} + OH^{\bullet}$$

$$OH^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

$$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \rightarrow CO_2$$

Eisen(II)-Ionen reagieren mit Wasserstoffperoxid zunächst ohne die Notwendigkeit von Licht zu Eisen(III)-Ionen, Hydroxidionen und Hydroxylradikalen. Das Licht wird erst benötigt, um den Katalysator zu regenerieren. Unter Lichteinstrahlung reagieren die Eisen(III)-Ionen mit Wasser zurück zu Eisen(II)-Ionen und setzen dabei weitere Hydroxylradikale frei. Diese können, wie bereits beim heterogenen Abbau mit Titandioxid-Nanopartikel beschrieben, die organischen Substanzen im HTC-Prozesswasser in radikalischen Folgereaktionen zu Kohlenstoffdioxid umsetzen. Eine starke Gasbildung während der Reaktion ist die Folge. Diese ist bestimmend für die Verdünnung des Prozesswassers in den Experimenten. Unverdünntes Prozesswasser zeigt eine so heftige Gasbildung, dass die Reaktionslösung aus dem Reaktor heraustreten kann. Eine Verdünnung um mindestens den Faktor zwei ist daher zu empfehlen.

Die Wahl des Anions kann im Fenton-Prozess in einigen Fällen eine Rolle spielen. In den eigenen Versuchen wurde Eisensulfat verwendet, da die Lösung sowieso mit Schwefelsäure pH-reguliert wurde. Nogueira *et al.* stellten fest, dass zum Abbau von 4-Chlorphenol Eisen(III)nitrat besser geeignet ist als vergleichbare Eisensalze<sup>[166]</sup>. Von Seiten der Reaktionsmechanismen ist dieser Einfluss kaum erklärbar und muss daher auf stabilisierende Wirkungen des Anions entweder auf die organischen Substanzen oder das Eisen selbst zurückzuführen sein. Es sei allerdings betont, dass in den meisten Fällen die Wahl des Anions keine entscheidende Rolle spielt.

Viel entscheidender sind andere Faktoren, wie der pH-Wert der Reaktionslösung, die Reaktionszeit oder die Verhältnisse von TOC, Wasserstoffperoxid und eingesetzter Katalysatormenge zueinander<sup>[167]</sup>. Ebenfalls einen geringen Einfluss hat die Reaktionstemperatur. Die Intensität des eingestrahlten Lichts ist bis zu einem Sättigungspunkt entscheidend. Darüber hinaus ist eine stärkere Beleuchtung nicht notwendig. In der folgenden Abbildung 69 sind Ergebnisse von Kang *et al.* dargestellt, welche einige der angeführten Erwartungen an die Prozessparameter veranschaulichen sollen.

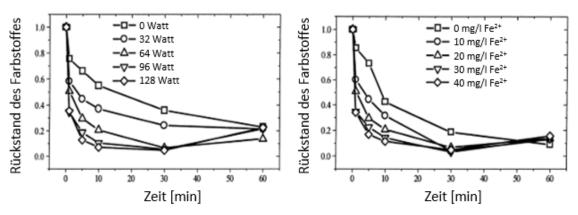


Abbildung 69 Ergebnisse des Farbstoff-Abbaus mit der Fenton-Reaktion von Kang et al.[167]

Verwendet wurde Abwasser aus einer Textilfabrik, welches auf Farbstoffe hin untersucht wurde. Variiert wurden unter anderem die Intensität des eingestrahlten Lichts (links) und die Konzentration an Eisenkatalysator (rechts). Bereits ab 64 Watt ist keine Steigerung der Effizienz mehr zu erkennen. In den eigenen Experimenten wurde mit mindestens 280 Watt gearbeitet, daher kann davon ausgegangen werden, dass immer mehr als genug Licht vorhanden war und dies in keinem Fall ein limitierender Faktor sein kann. Die Konzentration an Katalysator läuft, genau wie die Intensität des Lichtes in einen Sättigungsbereich, so dass eine weitere Erhöhung keine Verbesserung der Effizienz mit sich bringen würde.

#### 5.6.2.1 Ermittlung der optimalen Reaktionsbedingungen

Um nun die optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden weitläufige Parameter-Screenings durchgeführt. Auf eine vollständige Diskussion wird verzichtet. Es werden ausgewählte Trends dargestellt und die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst. Die dargestellten Experimente wurden mit dem kleinen Setup (Xenonlampe) durchgeführt.

Wie erwartet zeigte die Temperatur keinen merklichen Einfluss auf die Fenton-Reaktion. In einem Bereich zwischen 10 und 40 °C wurden Versuchsreihen durchgeführt, ohne nennenswerte Veränderungen. Die Reaktionszeit sollte keinesfalls länger als eine Stunde betragen, da spätestens dann der Großteil des Wasserstoffperoxids verbraucht ist. Der pH-Wert sollte zwischen drei und sechs liegen. In der folgenden Abbildung 70 ist der Einfluss der eingesetzten Menge an Wasserstoffperoxid dargestellt.

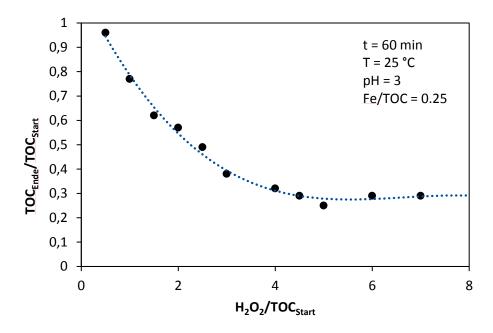


Abbildung 70 Einfluss des Wasserstoffperoxid-TOC-Verhältnisses auf die Fenton-Reaktion

In der gezeigten Versuchsreihe wurden alle anderen Parameter konstant gehalten (oben rechts). Die eingesetzte Menge an Wasserstoffperoxid wurde mit jedem weiteren Versuch erhöht. Im Bereich von null bis vier  $H_2O_2/TOC$  wurden signifikante Steigerungen im Abbau erzielt. Danach stellte sich eine Sättigung ein. Es empfiehlt sich ein minimales  $H_2O_2/TOC$ -Verhältnis von etwa drei. Die höchsten Abbauraten wurden bei etwa fünf erzielt, jedoch beträgt der Unterschied lediglich 10 %. In der folgenden Abbildung 71 wurde die eingesetzte Menge an Eisen variiert, während alle anderen Parameter konstant gehalten wurden. Genauso wie es die Ergebnisse von Kang  $et\ al.^{[167]}$  (Abbildung 69) auch zeigten, stellt sich für die Eisenkonzentration eine Sättigung ein. Das Optimum liegt bei 0.15 Fe/TOC.

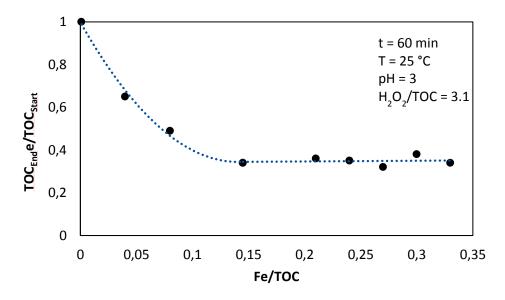


Abbildung 71 Einfluss des Eisen-TOC-Verhältnisses auf die Fenton-Reaktion

#### 5.6.2.2 Ergebnisse des TOC-Abbaus

Das kleine Setup mit der Xenon-Lampe zeigte bei gleichen Parametern immer einen besseren Abbau des TOC-Wertes als das Setup mit der Quecksilberdampflampe. Der Unterschied beträgt ca. 10 % und ist vermutlich auf das größere Volumen und damit eine schlechtere Durchmischung zurückzuführen. Der Vorteil, dass die Quecksilberdampflampe mittig in der Reaktionslösung platziert wird und damit für eine gleichmäßigere Bestrahlung sorgt, ist nichtig, da sowieso mehr als genug Licht in beiden Setups vorhanden ist<sup>[167]</sup>.

Im Rahmen des Forschungspraktikums von Christopher Rein stellte die Reduzierung des TOC-Wertes von 60-70 % keine Probleme dar und konnte beliebig reproduziert werden. Die besten Ergebnisse von ca. 75 % konnten bei einem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TOC-Verhältnis von >4.00 und ein Fe/TOC-Verhältnis von >0.25 erreicht werden. Es wurde ein HPLC-DAD-Chromatogramm vor und nach der Reaktion aufgenommen, um den Abbau besser zu visualisieren. Dies wird in der folgenden Abbildung 72 dargestellt.

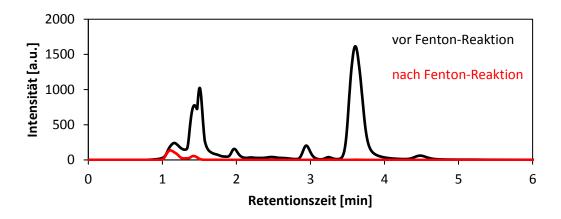


Abbildung 72 HPLC-DAD-Chromatogramm vor und nach der Fenton-Reaktion

Es zeigt sich, dass viele der dominanten Signale nach der Reaktion nicht mehr vorhanden sind. Lediglich bei sehr niedrigen Retentionszeiten von 1 bis 1.5 Minuten sind noch Restsignale zu beobachten. Dabei handelt es sich um Substanzen, die von der Fenton-Reaktion nicht effizient abgebaut werden. Da es sich um eine Umkehrphasen-Chromatographie handelt, muss es sich um sehr polare Substanzen handeln, da diese keinerlei Wechselwirkungen mit der stationären Phase und somit die geringsten Retentionszeiten haben. Ebenfalls ist klar, dass es sich um Verbindungen handeln muss, die nach dem Kontakt mit Hydroxylradikalen selbst als stabiles Radikal vorliegen müssen und sich nicht zersetzen. Radikale können stabil sein, wenn sie entweder mit gleichartigen Radikalen dimerisieren oder resonanzstabilisiert sind. Die Dimerisierung ist in diesem Fall aufgrund der geringen Mengenanteile unwahrscheinlich, so dass es sich um polare resonanzstabilisierte Substanzen handeln muss. Bekannt für ihre Resonanzstabilität sind Carbonsäuren und aromatisch Ringsysteme. Besonders stabil sind dementsprechend aromatisch Carbonsäuren, wie beispielsweise Benzoe- oder Salicylsäure. Es kann sich jedoch keinesfalls um Verbindungen mit einem aromatischen Ring handeln, da diese nicht polar genug sind, um bereits nach einer Minute in einer Umkehrphasen-Chromatographie zu eluieren. Daher wird vermutet, dass es sich bei den verbleibenden Verbindungen um kurzkettige ungesättigte Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Oxal- oder Fumarsäure, handelt.

Dies sind für die HTC typische Verbindungen, die oftmals in größeren Mengen detektiert werden<sup>[40,71,99]</sup>.

Schließlich konnte in einer separaten Versuchsreihe die Reduzierung des TOC-Wertes auf 84 % erhöht werden. Nachdem das Forschungspraktikum von B. Sc. Christopher Rein beendet war, kam die Idee auf, dass das Wasserstoffperoxid portionsweise zugegeben wird. Zuvor wurde es immer im gesamten zu Beginn der Reaktion in die Reaktionslösung gegeben. Möglicherweise hat sich ein Teil des Peroxids über die Reaktionszeit von einer Stunde selbst zersetzt, ohne den Katalysator zu regenerieren. Daher wurde sich entschieden das Wasserstoffperoxid in vier Portionen aufzuteilen und in 15-minütigen Intervallen zuzugeben. Dies führte in der Tat zu einer Steigerung um 9 %.

Im folgenden Kapitel 5.6.2.3 werden die Ergebnisse der heterogenen und homogenen Katalyse miteinander verglichen und die Vor- und Nachteile hervorgehoben.

## 5.6.2.3 Vergleich der homogenen und heterogenen Katalyse

Sowohl der photokatalytische Abbau mit Titandioxid-Nanopartikeln als auch die Fenton-Reaktion waren in der Lage den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser zu reduzieren. Die heterogene Variante senkte den TOC um bis zu 64 %, während die homogene Katalyse mit der portionsweisen Zugabe von Wasserstoffperoxid bis zu 84 % erreichte.

Beide Methoden hatten vergleichbare Reaktionszeiten und -temperaturen. Auch die präparative Vorbereitung und Durchführung der Experimente hatte in etwa denselben Aufwand. Unterschiede gab es vor allem in der Bearbeitung der Proben nach Abschluss der Reaktion. Im heterogenen System musste das Reaktionsgemisch als zusätzlicher Prozessschritt lediglich zentrifugiert und gefiltert werden, damit ein Großteil des Katalysators abgetrennt werden konnte. In der homogenen Variante ist dies nicht möglich. Die Entfernung der Eisenionen aus dem Wasser ist wesentlich aufwendiger. Das Produkt wurde im Schwermetallabfall entsorgt und ein Versuch den Katalysator zurückzugewinnen wurde nicht unternommen. Das Eisen könnte beispielsweise über eine Fällungsreaktion im basischen Milieu isoliert werden, jedoch läge das Eisen dann als Hydroxid und nicht als Sulfat vor. Dennoch ist zu betonen, dass die Konzentration der Eisenionen mit ca. 45 mg/l sehr niedrig ist.

Ein weiterer Nachteil der homogenen Variante ist der Einsatz zusätzlicher Chemikalien, auch wenn die verwendeten Mengen sehr gering sind. Der pH-Wert wurde mit Schwefelsäure auf 3 reguliert und Wasserstoffperoxid ist für die Reaktion unverzichtbar. Der Abbau mit Titandioxid-Nanopartikeln benötigt keinerlei Zugabe von Chemikalien außer dem Katalysator selbst und Wasser zur Verdünnung. Hier schließt sich ein großer Nachteil des heterogen katalysierten Verfahrens an: Die Verdünnung. Während mit der Fenton-Reaktion auch 1:2 verdünnte Gemische signifikant im TOC-Wert reduziert werden können, benötigt der Abbau mit Nanopartikeln mindestens eine Verdünnung von ca. 1:10 um sichtbare Veränderungen hervorzubringen. Der Fenton-Prozess sollte prinzipiell sogar in der Lage sein auch unverdünnte HTC-Prozesswasser abzubauen, jedoch war dies mit dem verwendeten Setup nicht möglich, da die Gasentwicklung so stark war, dass die Reaktionslösung aus dem Reaktor austrat. Mit einem geeigneteren Aufbau, der den Austritt verhindert, hätten derartige Versuche stattfinden können.

Der letzte nennenswerte und vielleicht wichtigste Vorteil der Fenton-Reaktion ist die Reproduzierbarkeit. Das Verhalten des Prozesses folgte sichtbaren Trends und die Durchführung

erwies sich als zuverlässig. Die Ergebnisse waren einheitlich und es gab nahezu niemals Werte innerhalb einer Versuchsreihe, die nicht nachvollziehbar waren, sogenannte "Ausreißer". Beim Abbau mit Titandioxid-Nanopartikeln zeigten Wiederholungsversuche oftmals sehr große Schwankungen in den Ergebnissen. Manchmal passierte auch einfach gar nichts und die Reaktion sprang nicht an. Eine mögliche Erklärung dafür, ist eine schlechte Durchmischung oder eine Agglomeration der Nanopartikel in der wässrigen Suspension. Gelöste Eisensalze sind immer optimal durchmischt und daher kann hier dieses Problem keinesfalls auftreten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der Reproduzierbarkeit und der effizienteren Reduzierung des TOC-Wertes, der Fenton-Prozess für die weitere Forschung oder die industrielle Anwendung geeigneter ist.

# 5.7 Vor- und Nachteile der Kultivierung von Mikroalgen und Photokatalyse zum TOC-Abbau

Es wurden zwei Methoden zur Reduzierung des TOC-Wertes von HTC-Prozesswasser diskutiert: Die Kultivierung von Mikroalgen in kontaminiertem Wasser und der photokatalytische Abbau. Im vorigen Kapitel 5.6.2.3 wurde diskutiert, dass der homogene Fenton-Prozess für eine Anwendung geeigneter ist als die heterogene Katalyse. Daher bezieht sich der nun folgende Vergleich auf den Fenton-Prozess und nicht auf den Abbau mit Nanopartikeln. In der folgenden Tabelle 25 sind einige Vor- und Nachteile der beiden Methoden zusammengefasst.

	Kultivierung von Algen	Fenton-Prozess	
+	TOC-Abbau > 80 %	TOC-Abbau > 80 %	+
-	Tage-Wochen	Minuten-Stunden	+
-	braucht viel Platz	platzsparend	+
	mittlerer Arbeitsaufwand	geringer Arbeitsaufwand	+
+	Wertprodukt: Algen/Fettsäuren	kein Wertprodukt	
+	verbraucht CO <sub>2</sub> (Photosynthese)	Setzt CO <sub>2</sub> frei (Radikalreaktionen)	-

Eisensalz + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Nährstofflösungen

Tabelle 25 Vor- und Nachteile der Kultivierung von Algen und dem Fenton-Prozess

Die Pluszeichen symbolisieren einen Vor- und die Minuszeichen einen Nachteil der Methode. Beide Prozesse sind in der Lage den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser signifikant zu reduzieren. Beide Prozesse bewegen sich jedoch in unterschiedlichen Zeitskalen. Während der Fenton-Prozess sich im Bereich von Minuten bis Stunden bewegt, brauchen die Algen mindestens mehrere Tage bis hin zu einigen Wochen, um zum selben Ergebnis zu kommen. Dadurch verdeutlicht sich, dass im Maßstab einer industriellen Anwendung die Kultivierung von Algen wesentlich mehr Platz benötigt. Eine eigene Anlage mit hohen Volumina wäre von Nöten. Zudem ist auch der Betriebsaufwand des Fenton-Prozesses um einiges geringer. Jedoch muss gesagt werden, dass es heutzutage bereits Technologien gibt, die es ermöglich Algen in großem Maßstab ohne größeren Aufwand zu kultivieren<sup>[157]</sup>. Daher ist der Arbeitsaufwand kein echter Nachteil und erhielt entsprechend auch kein Minuszeichen.

Ein großer Vorteil der Algenzucht ist, dass die Algen und ihre Fettsäuren als Wertprodukt betrachtet werden können, beispielsweise für die Biodieselproduktion<sup>[154]</sup> oder in der Nahrungsmittelbranche<sup>[153]</sup>. Aus dem Fenton-Prozess wird kein Wertstoff gewonnen. Weiterhin ist in Zeiten des Klimawandels die Reduzierung von Kohlenstoffdioxid ein wichtiges Thema. Algen betreiben Photosynthese, ein CO<sub>2</sub> verbrauchender Prozess, während der Fenton-Prozess durch seine radikalischen Reaktionen die organischen Substanzen in CO<sub>2</sub> umwandelt. Schließlich benötigt der Fenton-Prozess die Zugabe von Wasserstoffperoxid und Eisensalzen, während die Kultivierung mit Mikroalgen lediglich Nährstoffe in wesentlich geringeren Konzentrationen erfordert.

Zusammengefasst, ist die Kultivierung von Algen, durch die Reduzierung von Kohlenstoffdioxid und den geringeren Einsatz an Chemikalien, wesentlich umweltfreundlicher im Vergleich zur photokatalytischen Behandlung. Der Fenton-Prozess hat jedoch einen geringeren Arbeitsaufwand und benötigt wesentlich weniger Zeit.

## 5.8 Gewinnung von HMF mittels Hydrolyse

In diesem Kapitel wird diskutiert, wie die Produktion an HMF mit einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse maximiert werden kann. Wie bereits zuvor besprochen, kann Lignin nicht zur HMF-Gewinnung beitragen, so dass eine Auftrennung der Biomasse in seine Grundbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin von Vorteil sein könnte.

## 5.8.1 Trennung von Lignin und Cellulose

Die Trennung von Lignin und Cellulose wurde nach der in Kapitel 3.2.3 dargestellten Methode durchgeführt, einem Organosolv-Verfahren. Organische Säuren lösen Lignin und Hemicellulose, während die Cellulose als Feststoff zurückbleibt. Durch Zugabe eines Überschusses an warmem Wasser in die organischen Säure, fällt Lignin als Feststoff aus, während die Hemicellulose in Lösung verbleibt. Es wurde eine weitere Methode getestet, welche in einem Autoklaven bei 220 °C und 15 Stunden Reaktionszeit durchgeführt wurde und die Zugabe hoher Mengen an Alkalihydroxydsalzen erfordert. Das Produkt wäre in diesem Fall "Alkali-Lignin". Die Methode zeigte sich nicht als zuverlässig und die Ergebnisse schwankten zu stark. Zudem war der Aufwand wesentlich höher, sowohl zeitlich als auch energetisch. Daher wurde sich für die Organosolv-Methode entschieden, dessen Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

#### 5.8.1.1 Organosolv-Verfahren

Das Organosolv-Verfahren zeigte fortlaufend reproduzierbare Ergebnisse, die in den meisten Fällen in guter Übereinstimmung mit der Literatur stehen. Die Gehaltsbestimmungen von Kokosnussschalenpulver, Teak-Holz und Reis-Hülsen wird im Folgenden diskutiert. Die Trennung ist aber auf zahlreiche Biomassen anwendbar. Getestet wurden weitere Ligno-Cellulose-Materialien wie beispielsweise Gras, Buchenholz oder Löwenzahn. Nicht erfolgreich verlief die Trennung bei Biomassen mit hohem anorganischen Anteil. Gärreste aus einer Biogas-Anlage sollten untersucht werden, jedoch ohne Erfolg, da aufgrund der unlösbaren anorganischen Partikel die Filter verstopften und eine Trennung nicht möglich war.

Eine Übersicht der Ergebnisse der exakt bestimmten Gehalte an Lignin und Cellulose wird in der folgenden Tabelle 26 gegeben. Vergleichswerte aus der Literatur wurden ergänzt.

Tabelle 20 Elgebilisse del Elgilli dila cellalose Gelialessestillillang						
Biomasse	Cellulose-Gehalt [%]	Lignin-Gehalt [%]				
Kokosnussschalenpulver	38.2	21.7				
Kokosnussschalenpulver <sup>[147]</sup>	39	19.3				
Reishülsen	59.1	19.3				
Reishülsen <sup>[168]</sup>	61	20				
Teak-Holz	43.1	36.8				
Teak-Holz <sup>[114]</sup>	45	35.8				

Tabelle 26 Ergebnisse der Lignin- und Cellulose-Gehaltsbestimmung

Alle gezeigte Literaturwerte stehen in guter Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen. Kleinere Abweichungen sind sichtbar, diese sind jedoch auf die unterschiedlichen Ursprünge der Biomasse zurückzuführen. Die verwendeten Materialen stammen aus unterschiedlichen Teilen der Erde und sie wuchsen daher auch unter anderen Bedingungen auf. Bei den Reishülsen ist es sogar denkbar, dass eine andere Reissorte verwendet wurde. Daher sind kleinere Abweichungen durchaus zu erwarten. Beim Teak-Holz musste zudem darauf geachtet werden, dass die Bestimmung vom selben Teil des Baumes stammt. Lourenco *et al.* fällten in ihrer Studie gleich drei komplette Teak-Bäume und differenzierten zwischen Splintholz, Kernholz und Borke des Baumes<sup>[114]</sup>. Hier wurde als Vergleichswert das Kernholz herangezogen, da auch geraspeltes Kernholz verwendet wurde.

Weiterhin ist die Methode sehr zuverlässig und reproduzierbar. Es wurden Wiederholungsversuche durchgeführt, welche in ihren Ergebnissen nur sehr geringen Schwankungen unterlagen. Beispielsweise wurde die Extraktion mit Teak-Holz dreimal durchgeführt und die Ergebnisse waren 36.52 % bei der ersten Extraktion, 37.54 % bei der zweiten und 36.36 % bei der dritten. Der Mittelwert ist in Tabelle 26 angegeben.

### 5.8.1.2 Charakterisierung des Lignins

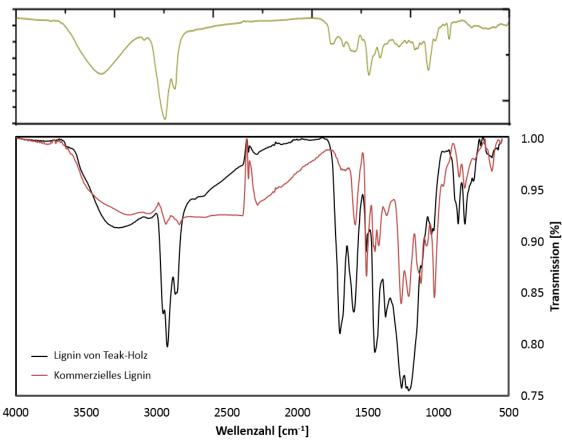
Um sicherzustellen, dass das extrahierte Lignin auch wirklich reines Lignin ist, wurden Infrarot-Spektroskopie-Messungen (5.8.1.2.1), Thermogravimetrische Analysen (5.8.1.2.2) und Kalorimetrische Analysen (5.8.1.2.3) durchgeführt. Diese werden exemplarisch anhand des Lignins von Teak-Holz diskutiert. Dabei handelt es sich um typische Methoden, um Lignin zu charakterisieren<sup>[169]</sup>. Auf eine ausführliche Klassifizierung der Cellulose wird verzichtet, da diese aufgrund ihrer optischen Beschaffenheit trivial zu identifizieren ist.

#### 5.8.1.2.1 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie erlaubt die qualitative Charakterisierung von funktionellen Gruppen an der Oberfläche von Feststoffen. Im Falle des Lignins sind ausgeprägte CH- und OH-Banden zu erwarten sowie eine Vielzahl an aromatischen Valenzschwingungen. In Abbildung 73 sind ausgewählte IR-Spektren aus eigenen Messungen dargestellt, sowie ein Vergleichsspektrum aus der Literatur. Auf eine ausführliche Diskussion aller IR-Spektren wird verzichtet, da sie meistens nahezu identisch aussehen.

Im oberen Bereich der Abbildung in hellgrüner Farbe ist ein Vergleichsspektrum von Liu *et al.* aufgeführt<sup>[169]</sup>. Darunter sind zwei Spektren aus eigenen Messungen zu sehen; In schwarz: selbst extrahiertes Lignin aus Teak-Holz; In rot: kommerziell erworbenes Lignin. Der Wellenzahlbereich wurde der Literatur angepasst, so dass sich die Banden auf gleicher Höhe befinden.

Deutlich stehen die CH-Banden der Methylen- und Methylgruppen in allen drei Spektren (knapp unter 3000 cm<sup>-1</sup>) hervor, begleitet von den OH-Signalen um 3100-3400 cm<sup>-1</sup>. Die Proben liegen allesamt nicht wasserfrei vor, da der "Wasserbauch" deutlich zu erkennen ist und möglicherweise weitere OH-Signale überdeckt. Da das selbst extrahierte Lignin durch Zugabe eines Überschusses an Wasser ausgefällt und danach nicht unter harschen Bedingungen getrocknet wird, ist es durchaus zu erwarten, dass noch Restwasser vorhanden ist. Beim kommerziellen Lignin fallen die OH-Banden sowie die Alken-Banden signifikant geringer aus.



**Abbildung 73** IR-Spektren ausgewählter Lignine. Unten: Eigene Messungen, Oben: Vergleichsspektrum von Liu *et al*. [169]

Ohne auf den sogenannten "Fingerprintbereich" (<1500 cm<sup>-1</sup>) genauer einzugehen, soll gesagt werden, dass auch hier viele Signale übereinstimmen. Ebenfalls sind ausgeprägte C=C-Valenzschwingungen von Aromaten (1500-1600 cm<sup>-1</sup>) und Alkenen (1650-1700 cm<sup>-1</sup>) zu sehen. Der größte sichtbare Unterschied ist eine stark ausgeprägte negative Bande in der Transmission des kommerziellen Lignins bei ca. 2200-2300 cm<sup>-1</sup>. Diese ist atmosphärischen CO<sub>2</sub> und nicht der Probe zuzuordnen, da bei der der Aufnahme des Hintergrundspektrums aller Wahrscheinlichkeit nach mehr CO<sub>2</sub> in der Messzelle oder dem Strahlengang war als bei der Probenmessung. Durch die Verrechnung von Hintergrund- und Probenspektrum entstehen derartige negative Banden.

Zusammengefasst, entsprechen die Ergebnisse der IR-Spektroskopie den Erwartungen und stehen in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

#### 5.8.1.2.2 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische Zersetzung von Lignin ist ein komplexer Vorgang und wird von einer Vielzahl an Abbaureaktionen verschiedener Verbindungsklassen bestimmt. Wird Lignin einer TGA-Analyse unterzogen, gibt es im Grunde zwei Bereiche, die charakteristisch für das Material sind<sup>[121, 170]</sup>. Zuerst wird Restwasser freigesetzt, in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 120 °C. Nachdem das Wasser freigesetzt wurde, findet bis ca. 200 °C kaum eine Zersetzung statt. Es folgt der zweite Bereich zwischen 200 und 500 °C, welcher oftmals unterteilt ist in zwei Maxima, eines bei ca. 250-300 °C und eines bei ca. 350-400 °C. Das erste Maximum ist auf die Zersetzung der aliphatischen Kohlenhydrate zurückzuführen, während das zweite Maximum die aromatischen Komponenten wie beispielsweise Phenolderivate repräsentiert<sup>[113]</sup>. Bei Temperaturen jenseits von 500 °C sind keine größeren Abbaustufen von Lignin mehr zu erwarten. Findet in diesem Bereich noch viel Zersetzung statt, ist es sogar ein klares Indiz dafür, dass kein reines Lignin vorliegt, sondern dass das Material verunreinigt ist. In der folgenden Abbildung 74 sind diese Bereiche klar erkennbar.

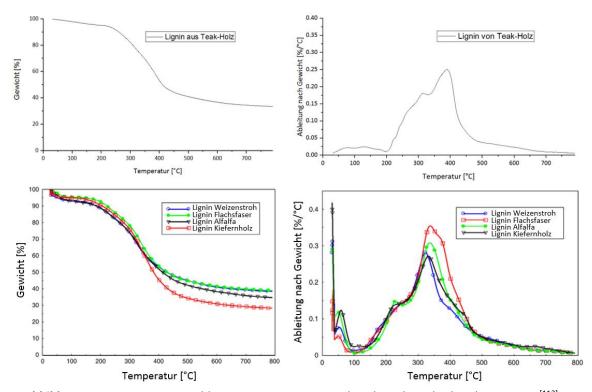


Abbildung 74 TGA-Kurven mit Ableitung von Lignin aus Teak-Holz und vergleichender Literatur<sup>[113]</sup>

In den oberen beiden Diagrammen ist das eigens extrahierte Lignin aus Teak-Holz gezeigt, während in den unteren beiden Diagrammen vergleichende Literaturdaten dargestellt sind. Watkins *et al.* extrahierten Lignin aus Weizenstroh, Kiefernholz, Flachsfaser und Alfalfa<sup>[113]</sup>. Alfalfa gehört zur Familie der Hülsenfrüchte und ist eine landwirtschaftliche Nutzpflanze.

Der Verlauf der TGA-Kurven (links) ist bei allen gezeigten Proben relativ gleich. Die Skalierung wurde der Literatur angepasst, so dass eine optische Betrachtung erleichtert wird. Alle Proben bauen zwischen 50 % und 70 % Gesamtmasse ab. Besser sind Unterschiede in den Ableitungen (rechts) erkennbar. Beispielsweise die geben die Proben von Watkins *et al.* wesentlich mehr Wasser ab als die eigene Probe. Die beiden Maxima im angesprochenen Bereich zwischen 200 und 500 °C sind in allen Proben wiederum deutlich erkennbar. Kiefernholz hat hierbei das ausgeprägteste Maximum bei ca. 350 °C. Auch wird nun klar, dass jenseits von 500 °C keine größeren Abbaustufen mehr vorliegen.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Ergebnisse der TGA-Untersuchungen mit der Literatur übereinstimmen und den typischen Verlauf von Lignin wiedergeben.

### 5.8.1.1.3 Kalorimetrische Analyse (DSC)

Die Charakterisierung von Lignin mit Kalorimetrie ist nicht so einfach vergleichend zu betrachten wie TGA-Analysen. Der Grund dafür ist, dass sich im bereits angesprochenen Bereich von 200 bis 500 °C eine Vielzahl an Reaktionen überlagert, die sowohl exo- als auch endotherm sind<sup>[169-172]</sup>. Eine unkontrollierbar schwankende Basislinie ist die Folge, so dass die Energiewerte in diesem Bereich schwer zu bestimmen sind. Auch optisch lassen sich die DSC-Kurven nur sehr schwer direkt vergleichen, daher wurde in diesem Fall darauf verzichtet.

Die wichtigsten Merkmale lassen sich jedoch in den meisten Fällen wiedererkennen. Die Freisetzung von Wasser im Temperaturbereich von ca. 100 °C ist als endothermes Signal identifizierbar. Auch die Maxima im Bereich von 250-300 °C und 350-400 °C stechen oftmals als exotherme Signale hervor. Aufgrund der stark schwankenden Basislinie ist dies jedoch nicht immer der Fall. Für die Charakterisierung von Lignin ist die DSC-Methode daher nicht so gut einsetzbar wie die TGA oder die Infrarot-Spektroskopie.

Es wurde gezeigt, dass die in Kapitel 3.2.3 beschriebene Methode zur Extraktion von Lignin geeignet ist. Vor allem die IR- und TGA-Analysen zeigten, dass alle charakteristischen Merkmale vorhanden sind. Die auf diesem Wege ebenfalls erzeugte reine Cellulose wird in den folgenden Kapiteln dafür verwendet in einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse HMF zu gewinnen.

# 5.8.2 Cellulose als Basis für die HMF Gewinnung

In diesem Kapitel wird die Gewinnung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse diskutiert. HMF wird heutzutage als biobasierte Plattform-Chemikalie betrachtet<sup>[173]</sup> und kann daher zukünftig hohe Marktpreise erzielen.

Der vorgeschaltete Prozess findet bei signifikant niedrigeren Temperaturen und damit einhergehend auch geringeren Drücken statt. Wie bereits in Kapitel 2.7 dieser Arbeit ausführlich diskutiert, eignen sich hierfür vor allem Saccharide und Zucker, welche eine C<sub>6</sub>-Basis haben, sogenannte Hexosen. Lignin kann aufgrund seiner aromatischen Grundstruktur aus derivatisierten Cumaryl-, Coniferyl- und Synapolalkoholen, den sogenannten Monolignolen, nicht zur HMF-Produktion beitragen. Daher ist eine Auftrennung der komplexen Biomasse in seine Grundbestandteile Lignin und Cellulose im vorigen Kapitel 5.8.1 vorgestellt worden. So kann die zu hydrolysierende Biomasse vorbehandelt werden. Die aus den eigenen Experimenten extrahierte Cellulose dient hier unter anderem als Testsubstrat für die HMF-Gewinnung.

Weiterhin wurden kommerziell erworbene Cellulose, die C<sub>6</sub>-Zucker Glukose und Fruktose sowie stark zuckerhaltige komplexe Biomassen untersucht.

Die Gewinnung von HMF ist ebenfalls über enzymatische Abbauvarianten möglich. Diese werden im folgenden Kapitel 5.8.2.1 in einem kurzen Literaturüberblick vorgestellt. Eigene Versuche hierzu wurden nicht durchgeführt. Es folgt ein umfangreicheres Kapitel über die katalytischen Möglichkeiten der Hydrolyse (5.8.2.2). Hierzu ist die Forschung fortgeschritten und vielseitig. In den eigenen Experimenten wurde auf Katalysatoren verzichtet und dennoch können die Ergebnisse konkurrieren. Danach werden die Versuchsansätze mit Prozessparametern beschrieben (5.8.2.3), gefolgt von einer Übersicht der relevantesten Ergebnisse (5.8.2.4) mit Vergleichsliteratur. Die Detektion von HMF erfolgte, wie bereits ausführlich in Kapitel 4.2 beschrieben mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-DAD) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).

## 5.8.2.1 Enzymatischer Abbau von Glukose in HMF

Glukose lässt sich mit Hilfe von immobilisierter Glukose-Isomerase in Fruktose umwandeln<sup>[174-176]</sup>. Heutzutage sind fertige Enzym-KITs, wie beispielsweise Sweetzyme<sup>©</sup>, kommerziell erhältlich. Die Enzyme können auf Silikat- oder Kohlenstoff-Trägermaterialien fixiert werden und dienen als heterogener Katalysator. Es gibt sogar die Möglichkeit Cellulose in Glukose und diese direkt weiter zur Fruktose enzymatisch umzusetzen. Lee *et al.* verwendeten dafür mit Eisenoxid beladene Silica-Nanopartikel (MSN<sub>s</sub>) und erreichten Fruktose-Ausbeuten von bis zu 80 %<sup>[177]</sup>. Es folgt die Umwandlung von Fruktose in HMF. Dieser Schritt wird nicht mehr enzymatisch durchgeführt, sondern erfolgt sauer katalysiert bei Temperaturen zwischen 75 und 100 °C. Simeonov *et al.* testeten verschiedene Säuren und erreichten hohe Ausbeuten an HMF in Bezug auf die erzeugte Fruktose<sup>[175]</sup>. Eine Zusammenfassung ihrer Ergebnisse wird in der folgenden Tabelle 27 dargestellt.

**Tabelle 27** Ergebnisse von Simeonov et al. zur Produktion von HMF aus Glukose<sup>[175]</sup>

Katalysator	т [°С]	T [min]	HMF- Ausbeute [%]	HMF-Reinheit [%]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	100	30	89	99
HNO <sub>3</sub>	80	15	91	90
HCI	90	15	82	87
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (HNO <sub>3</sub> )	95	0.5	80 (87)	97 (99)

Getestet wurden Phosphorsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure und salpetersaure Schwefelsäure. Alle Proben erreichten HMF-Ausbeuten von 80 % und höher. Es ist zu betonen, dass diese Ausbeute auf den Fruktosegehalt, und nicht auf die eingesetzte Glukose bezogen ist. Dies zeigt schon, dass der Schritt von der Fruktose zum HMF sehr viel einfacher verläuft als der Schritt von der Glukose zur Fruktose. Die Reaktionszeiten betragen für die Salz- und Salpetersäure lediglich 15 Minuten.

Der vermutlich größte Vorteil der Erzeugung von HMF aus Glukose mit Enzymen ist, dass die Reaktionen sehr selektiv verlaufen. Es entstehen wenig Nebenprodukte, so dass relativ reines HMF (siehe Tabelle 27, 87-99 % Reinheit) gewonnen werden kann. Im Falle der HTC-Prozesswasser oder der vorgeschalteten Hydrolyse komplexer Biomassen ist eine Isolierung aufgrund der vielen Nebenprodukte weitaus schwieriger. Bisher sind keine einfachen Methoden dafür in der Literatur bekannt. Der wahrscheinlich größte Nachteil ist, dass die benötigten Enzyme teuer sind und einer kosteneffizienten HMF-Produktion so sehr im Wege stehen, dass diese Variante bis heute wirtschaftlich nicht rentabel ist.

# 5.8.2.2 Katalytische Umwandlung von C<sub>6</sub>-Zuckern zu HMF

In diesem Kapitel wird kurz beschrieben, wie die Produktion von HMF ohne die Hilfe von Enzymen möglich ist. Eine Vielzahl an homogen und heterogen katalysierten Systemen sind literaturbekannt. Chan *et al.* testeten verschiedene Metallchloride für die HMF-Gewinnung aus Fruktose bei drei verschiedenen Temperaturen<sup>[178]</sup>. Die Reaktionszeit betrug vier Stunden. In der folgenden Abbildung 75 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

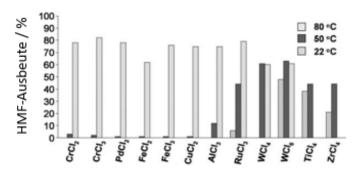


Abbildung 75 Ergebnisse für die HMF-Produktion mit Metallchloriden von Chan et al.[178]

Die meisten Katalysatoren brauchen eine erhöhte Temperatur von 80 °C, um gute HMF-Ausbeuten zu erzeugen. Anders verhalten sich Wolfram-, Titan- und Zirkoniumchloride. Diese Katalysatoren funktionieren auch oder sogar besser bei niedrigen Temperaturen.

Weiterhin gibt es ausführliche Forschungen zu Betain- und Cholin-Chlorid-Systemen<sup>[179-181]</sup>. Auch wurden Zeolithe<sup>[182]</sup>, ionische Flüssigkeiten<sup>[183-184]</sup>, Silika-Nanopartikel<sup>[185]</sup> und viele weitere Metall-Katalysatoren<sup>[186-188]</sup> untersucht. Homogene katalytische Systeme arbeiten meistens im sauren Milieu und unter erhöhter Temperatur<sup>[189-190]</sup>. Metall-Katalysatorsysteme werden daher oftmals zusätzlich angesäuert.

In Kapitel 3.2.2 wurde die in dieser Arbeit verwendete Methode vorgestellt. Es handelt sich um eine der Hydrothermalen Carbonisierung vorgeschalteten Hydrolyse. Es wurde kein Katalysator zugegeben, sondern anstatt dessen bei höheren Temperaturen (>100 °C) im Autoklaven gearbeitet. Die Edukte waren lediglich die Biomasse und Wasser. Dadurch, dass sich der pH-Wert des Wassers im Laufe des Prozesses herabsetzt, kann auch hier bedingt von einer sauer katalysierten Reaktion gesprochen werden, selbst ohne die direkte Zugabe von Säure. Die Bildung von HMF in vergleichbaren Temperaturbereichen wurde von Amarasekara *et al.* in einer NMR-Studie untersucht<sup>[191]</sup>. Auch Sie kamen zu dem Schluss, dass eine direkte Zugabe an Katalysator nicht notwendig ist und das Lösungsmittel (DMSO) selbst als Katalysator fungieren kann.

#### 5.8.2.3 Reaktionsansätze und verwendete Substrate

In diesem Kapitel werden die Reaktionsansätze und verwendeten Substrate beschrieben. Da das Multi-Autoklaven-Setup es ermöglichte täglich acht Experimente durchzuführen, konnte für verschiedene Edukte ein weitläufiges Parameter-Screening durchgeführt werden, um die optimalen Bedingungen für den Prozess zu ermitteln. Variiert wurde die Temperatur (90-180 °C), die Reaktionszeit (60-360 min) und das Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis (mindestens 6:1). Die verwendeten Standard-Substrate waren Cellulose, Glukose und Fruktose. Weiterhin wurden getrocknete Ananas, Rosinen und Feigen eingesetzt. In der folgenden Abbildung 76 werden die Ergebnisse für die Umwandlung von Glukose in HMF dargestellt.

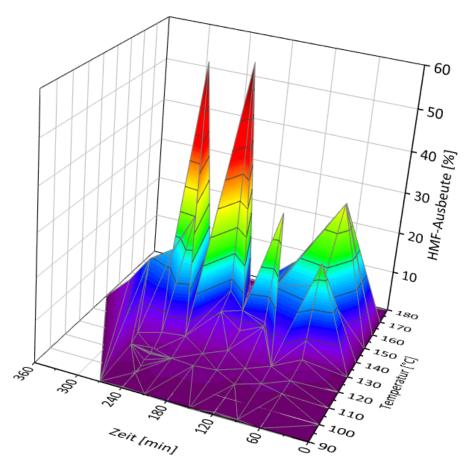


Abbildung 76 Ergebnisse der Umwandlung von Glukose in HMF

Es handelt sich um eine dreidimensionale Darstellung mit der Reaktionstemperatur und -zeit in den horizontalen Ebenen sowie der Ausbeute an HMF in der vertikalen Ebene. Jedes einzelne Experiment wird als Punkt auf der Hyperfläche dargestellt und ist mit seinen benachbarten Punkten durch Linien verbunden. So wird der Höhenunterschied der Punkte hervorgehoben. Weiterhin ändert sich die Farbe der Hyperfläche in der vertikalen Achse von unten (lila) nach oben (rot). Es sei darauf hingewiesen, dass jeder Punkt einzeln hervorragt. So ist es beispielsweise nicht ausgeschlossen, dass es zwischen den beiden Maxima im roten Bereich noch weitere lokale Maxima gibt. Im Bereich dazwischen wurden lediglich keine Experimente durchgeführt. Die Aufheizzeiten wurden von der Gesamtreaktionszeit abgezogen. Weiterhin wurden alle Punkte bei null Minuten Reaktionszeit pauschal auf 0 % HMF-Ausbeute gesetzt. Sie

spiegeln keine Experimente wider, sondern dienen lediglich der besseren Anschauung. Es sei betont, dass in dieser Darstellung das Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis nicht differenziert betrachtet wird. Dargestellte Experimente haben teilweise unterschiedliche Verhältnisse, welche aus Gründe der Übersichtlichkeit aber nicht mit einbezogen wurden.

Es zeigt sich, dass in Temperaturbereichen unterhalb von 120 °C noch keine effektive Konversion von Glukose in HMF stattfindet. Enzymatische Glukose-Bestimmungen (Kapitel 4.1.4.1) des Prozesswassers nach der Reaktion bestätigen, dass ein Großteil der Glukose noch unverbraucht in der Reaktionslösung vorliegt. Bei höheren Temperaturen kommt es zur Überlagerung mehrere Effekte. Einerseits muss die Glukose in HMF umgewandelt werden und gleichzeitig sollte das gebildete HMF nicht zu schnell weiterreagieren oder sich zersetzen.

Im Bereich hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten wird nahezu kein HMF detektiert. Das HMF hat zu schnell weiterreagiert. Die Glukose-Bestimmungen lagen ebenfalls nahe null, so dass weder Glukose noch HMF in der Reaktionslösung vorliegen. Die Bedingungen sind zu harsch für eine HMF-Gewinnung. Bei kurzen Reaktionszeiten und hoher Temperatur bildet sich bei 60 Minuten und 170 °C ein lokales Maximum von ca. 20 % HMF-Ausbeute aus. Hier war die Reaktionszeit kurz genug, dass nicht das gesamte HMF weiterreagiert hat.

Die besten Ausbeuten entstehen bei mittleren Temperaturbereichen zwischen 140 und 150 °C, sowie Reaktionszeiten zwischen zwei und vier Stunden. Hier überwiegt der Effekt der Entstehung von HMF gegenüber der Zersetzung und Folgereaktion, so dass Ausbeuten von ca. 60 % erreicht werden. Ist die Reaktionszeit zu hoch, auch im optimalen Temperaturbereich von 140-150 °C, sinkt die Ausbeute wieder auf ca. 10 % bei fünf Stunden und sogar unter 1 % bei sechs Stunden. In diesem Bereich ist die HMF erzeugende Glukose aufgebraucht, so dass kein Nachschub mehr gebildet werden kann. Dies konnte ebenfalls in Glukose-Bestimmungen des entstandenen Prozesswassers bestätigt werden.

Zusammengefasst, ist die maximale Ausbeute an HMF von mehreren sich überlagernden Effekten abhängig. Durch das Parameter-Screening konnten wichtige Erkenntnisse für eine optimale Prozessführung gewonnen werden. Die optimalen Bedingungen liegen zwischen 140 und 150 °C bei einer Reaktionszeit zwischen zwei und vier Stunden.

Das Parameter-Screening erfolgte im selben Umfang auch für Fruktose. Auf Grundlage dieser gewonnen Erkenntnisse, konnten die optimalen Prozessparameter für Rosinen, Feigen und Ananas aufgrund ihres hohen Anteils an Fruktose und Glukose wesentlich schneller gefunden werden. Die Anzahl der Experimente war hier signifikant geringer. Auf die detaillierte Darstellung dieser Screening-Verfahren wird verzichtet. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse jedoch zusammengefasst dargestellt.

#### 5.8.2.4 Ausbeuten an HMF

In der folgenden Tabelle 28 wird eine Übersicht über die besten erzielten Ausbeuten an HMF aus den zuvor beschriebenen Experimenten gegeben. Weiterhin werden Literaturergebnisse alternativer Verfahren zum Vergleich mit aufgeführt.

Tabelle 28 Ergebnisse der HMF-Gewinnung mit Vergleichsliteratur

Substrate	Temp. [°C]	Zeit	Verhältnis	HMF-Ausbeute [%]
Cellulose (kommerziell)	144.8	5.3 h	200:1	7.6
	145.7	4 h	12:1	4.6
Cellulose (aus eigenen	143.9	5.3 h	200:1	7.4
Experimenten)	144.9	4 h	12:1	4.5
Cellulose (ionische Flüssigkeit <sup>[192]</sup> )	120	5 h		53
Cellulose (katalysiert mit Metallchloriden <sup>[193]</sup> )	100-120	1 h		55.4
Glukose	143.0	3 h	6:1	61.4
Glukose (enzymatisch <sup>[174]</sup> )	<90	24 h		30
Glukose (katalysiert mit Metallchloriden <sup>[187]</sup> )	80-140	2-8 h		50-81
Glukose (mit Phosphat- Katalysatoren <sup>[188]</sup> )	220	5 min		Ca. 90 %
Fruktose	105.7	4 h	12:1	73.6
Fruktose (ionische Flüssigkeit <sup>[184]</sup> )	100	10 min		94.3
Fruktose (katalysiert mit Metallchloriden <sup>[187]</sup> )	80-140	2-8 h		65-99
Fruktose (Betain <sup>[179]</sup> )	90	1 h		84
Feigen (48.5 % Zucker)	110.8	4	12:1	62.9
Ananas (64.5 % Zucker)	112.1	4	19:1	75.4
Rosinen (65.0 % Zucker)	102.3	4	18:1	82.6

Zunächst fällt auf, dass die HMF-Ausbeuten aus Cellulose aus den eigenen Experimenten recht niedrig sind im Vergleich zu alternativen Methoden aus der Literatur. Die besten Ergebnisse mit ca. 7.5 % wurden bei sehr hohen Wasser-zu-Biomasse-Verhältnissen von 200:1 erreicht. Dies ist für eine echte Anwendung unrealistisch, daher wurden ebenfalls die besten Werte bei einem moderateren Verhältnis von 12:1 angegeben. Hier werden knapp 4.5 % erreicht. Die Temperatur beträgt ca. 145 °C bei Reaktionszeiten von vier Stunden. Die Cellulose muss zunächst in Glukose gespalten werden. Dieser Schritt ist in diesem Fall der limitierende Faktor. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wäre für die Cellulose-Spaltung besser, jedoch sind die Folgereaktion von HMF bei derartigen Bedingungen schneller als die Bildung, so dass die Ausbeute noch weiter sinkt. Es wurde sowohl kommerziell erworbene als auch selbst extrahierte Cellulose

(Kapitel 3.2.3) getestet mit nahezu identischen Ergebnissen. Alternative Verfahren, wie der Einsatz von Metallchloriden oder ionischen Flüssigkeiten, sind zwar wesentlich effektiver und erreichen Ausbeuten von bis zu 55 %<sup>[192-193]</sup>, jedoch auch aufwendiger und teurer. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 100 und 120 °C. Metallchlorid-katalysierte Reaktionen haben jedoch nur eine Reaktionszeit von ca. einer Stunde<sup>[193]</sup>.

Die Umwandlung von Glukose in HMF ist wesentlich besser in den eigenen Experimenten. Bei drei Stunden Reaktionszeit, einer Temperatur von 143 °C und einem sehr moderaten Wasserzu-Biomasse-Verhältnis von 6:1 wurde eine HMF-Ausbeute von über 60 % erreicht. Dies ist etwa doppelt so viel wie es mit typischen enzymatischen Abbaureaktionen möglich ist. Jedoch muss betont werden, dass das HMF aus dem enzymatischen Abbau sehr sauber gewonnen werden kann, da kaum Nebenprodukte entstehen. Dies ist mit den eigenen Experimenten nicht möglich. Auch wird viel weniger Energie für die Erzeugung von Wärme benötigt, da Enzymreaktion bei Temperaturen weit unterhalb von 90 °C ablaufen. Die Reaktionszeit jedoch ist deutlich höher. Typischerweise werden 10-24 Stunden benötigt. Die Literatur bezüglich des Abbaus von Glukose in HMF mit heterogenen und homogenen Katalysatoren ist so umfangreich, dass eine vollständige Diskussion nicht zielführend wäre. Es wurden zwei Beispiele angegeben, welche verdeutlichen sollen wie unterschiedlich die Prozess-Parameter sein können. Der Abbau mit Metallchloriden kann bei Temperaturen zwischen 80 und 140 °C erfolgen und zwischen 2 und 8 Stunden dauern. Die HMF-Ausbeuten schwanken hierbei zwischen 50 und 81 %<sup>[187]</sup>. Andererseits ist es mit Phosphatkatalysatoren möglich in nur fünf Minuten bei sehr hohen Temperaturen von 220 °C etwa 90 % Ausbeute zu erreichen. Die eigenen Ergebnisse sind ohne den Einsatz von Katalysator gar nicht so weit davon entfernt.

Die Ergebnisse von der Umwandlung von Fruktose sind noch besser, jedoch entspricht dies auch den Erwartungen, da bekannt ist, dass Fruktose schon durch erhöhte Temperatur im sauren Milieu zu HMF dehydratisiert werden kann. Bei 105.7 °C und vier Stunden Reaktionszeit bei einem Wasser-zu-Biomasse-Verhältnis von 12:1 konnten 73.6 % HMF im Wasser detektiert werden. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten zeigt HMF-Ausbeuten von über 90 % bei nur zehn Minuten Reaktionszeit. Jedoch ist klar, dass ionische Flüssigkeiten wesentlich teurer und aufwendiger im Einsatz sind. Wiederum gibt es vielfältige Literatur beim Einsatz verschiedener Metallchlorid-Katalysatoren. Es können Ausbeuten bis zu 99 % erreicht werden. Die eigenen Ausbeuten liegen damit auch hier unter denen alternativer Verfahren.

Schließlich wurden echte Biomassen zur HMF-Produktion verwendet. Eingesetzt wurden getrocknete Feigen, Ananas und Rosinen. Diese Biomassen sind stark Fruktose-haltig. Die HMF-Ausbeuten sind bezogen auf den angegebenen Zucker-Gehalt und nicht auf die Einwaage an Substrat im Autoklaven. Die Verdünnung der Ananas und Rosinen ist mit 19:1 und 18:1 höher als bei Feigen und Fruktose (12:1). Die Reaktionszeit von vier Stunden ist jedoch immer dieselbe. Der Temperaturbereich ist ebenfalls nahezu identisch. Interessant ist jedoch, dass aus den echten Biomassen teilweise mehr HMF erzeugt werden konnte, als aus reiner Fruktose. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass aus den zuckerfreien Anteilen der Biomasse zusätzliches HMF erzeugt wurde. So wären die Werte nach oben hin verschoben und es wären theoretisch Ausbeuten von über 100 % möglich. Andererseits ist es denkbar, dass all die zusätzlichen Stoffe in der Reaktionslösung eine stabilisierende Wirkung auf das HMF haben.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Ausbeuten an HMF geringer ausfallen als mit alternativen Verfahren. Jedoch ist die eigene Methode viel einfacher, benötigt keine zusätzlichen Katalysatoren und erzeugt trotzdem beachtliche Mengen an HMF. Es entsteht wesentlich mehr HMF als es mit einer Hydrothermalen Carbonisierung selbst möglich wäre. Die Verwendung dieser Methode als vorgeschalteten Prozess in der HTC ist daher durchaus attraktiv. Zur Steigerung der Ausbeute an HMF, könnte dieses während des Prozesses selbst extrahiert werden, so dass Folgereaktionen umgangen werden. Untersuchungen dazu fanden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht statt.

# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Hydrothermale Carbonisierungen (HTC) mit verschiedenen Biomassen durchgeführt (Kapitel 5.2). Ausgewählte Hydrokohlen wurden durch Elementaranalysen charakterisiert (Kapitel 5.2.1) und die TOC-Werte der entstandenen Prozesswasser untersucht und mit der Literatur verglichen (Kapitel 5.2.2).

Das erste Ziel dieser Arbeit bestand darin, die dabei erzeugten HTC-Prozesswasser mit neuen Analysemöglichkeiten zu charakterisieren. In Kooperation mit dem deutschen GeoForschungs-Zentrum (GFZ) in Potsdam und dem Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) in Oldenburg bestand die Möglichkeit ausgewählte Prozesswasser mit ultrahochauflösender Massenspektrometrie zu untersuchen (Kapitel 5.3). Dabei handelte es sich um ein Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) mit der Elektrospray-Ionisation (ESI) im negativen Modus als Ionisierungsmethode (Kapitel 5.3.1). Durch die hohe massenspektrometrische Auflösung des Gerätes war es möglich, mehr als tausend Verbindungen in jeder gemessenen Probe anhand ihrer Summenformel zu identifizieren. Diese wurden zunächst in Elementar- und Komponentenklassen unterteilt (Kapitel 5.3.1.1) und das Doppelbindungsäquivalent (DBE) jeder Verbindung berechnet. Aus den erzeugten Datensätzen konnten Van-Krevelen-Diagramme und Kendrick Mass Defect Plots erstellt werden, welche die Visualisierung erleichterten (Kapitel 5.3.1.2 und 5.3.1.3). In den Diagrammen zeichneten sich probenspezifische Muster ab. Eine Temperaturabhängigkeit dieser Muster konnte nachgewiesen werden.

Durch die Untersuchung mit den Standard-Substraten Cellulose und Lignin konnte anhand von Venn-Diagrammen und gemittelten DBE-Werten gezeigt werden, dass Lignin bei milden HTC-Bedingungen (180 °C, 6h) teilweise zersetzt wird und dessen Abbauprodukte aktiv mit den Abbauprodukten der Cellulose reagieren (Kapitel 5.3.1.4 und 5.3.1.5). Weiterhin konnte ein Datensatz von 541 Verbindungen identifiziert werden, welcher unabhängig vom Mengenverhältnis von Lignin und Cellulose in der Biomasse in allen untersuchten Proben vorhanden war.

Für die zukünftige Arbeit mit der FT-ICR-MS-Methode könnten zusätzlich zu den Prozesswassern auch die Hydrokohlen selbst mit Lösungsmittel extrahiert und gemessen werden. So könnten Verbindungen identifiziert werden, welche sich sowohl an der Hydrokohle als auch im Prozesswasser befinden. Auch wäre es denkbar, dieselben Proben nicht im negativen, sondern positiven Modus des Elektrosprays zu ionisieren. So würden weitere Verbindungen detektiert werden, mit anderen Verteilungsmuster in den Van-Krevelen-Diagrammen oder Kendrick Mass Defect Plots.

Verschiedene HTC-Prozesswasser wurden einem Fraktionierungsgang unterzogen (Kapitel 5.4). Zunächst wurde das Wasser eingedampft und anschließend in einem Soxhlet-Apparat extrahiert (Kapitel 5.4.1). Es erfolgte eine Trennung der in Hexan löslichen und in Hexan unlöslichen Bestandteile des Extraktes (Kapitel 5.4.2) mit einer anschließenden chromatographischen Trennung der Hexan-löslichen Verbindungen in einer Kieselgelsäule aufsteigender Polarität (Kapitel 5.4.3). So konnten die vier Fraktionen A (Hexan unlöslich), B (aliphatisch), C (aromatisch) und D (polar) isoliert und gravimetrisch bestimmt werden (Kapitel 5.4.5). Es zeigte sich, dass die polare Fraktion D den mit Abstand größten Anteil hat. Sie besteht aus Kohlenwasserstoffen mit

den Heteroatomen Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff und wird daher auch "NSO-Fraktion" genannt. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass harte Biomassen mit hohem Lignin-Gehalt einen höheren Anteil der aromatischen Fraktion C haben, als Lignin-arme Biomassen.

Für die zukünftige Arbeit mit dieser Methode können die gewonnenen Fraktionen mittels hochauflösender Chromatographie qualitativ untersucht werden, um beispielsweise festzustellen, welche toxischen Verbindungen in welcher Fraktion vorliegen. Auch könnten verschiedene weitere Ausgangsmaterialien untersucht werden.

Das zweite Ziel dieser Arbeit war es, den TOC-Wert von HTC-Prozesswasser zu reduzieren. Hierfür wurden einerseits Mikroalgen in HTC-Prozesswasser-kontaminierter Umgebung kultiviert und andererseits der Abbau mittels Photokatalyse untersucht.

In einem für die Algenzucht optimierten Aquarium mit Reagenzglas-Einsätzen wurde die Mikroalge *Chlorella Vulgaris* gezüchtet (Kapitel 5.5). Das Zuchtmedium wurde entweder mit reinem HTC-Prozesswasser oder den Fraktionen A, B, C und D des Trennungsganges (Kapitel 5.4) auf einen definierten TOC-Wert eingestellt (Kapitel 5.5.1). Es zeigte sich, dass die Algen in der Lage waren die organischen Substanzen abzubauen (Kapitel 5.5.2). Die Versuche liefen über einen Zeitraum von 4-5 Wochen, jedoch wurde in den meisten Fällen nach 7-10 Tagen ein Grenzwert von etwa 50-100 mg/l TOC erreicht, welcher nicht unterschritten werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich um ein lebendiges System handelt und absterbende Algen TOC freisetzen. Es zeigte sich, dass die aromatische Fraktion C besonders schädlich für die Algen ist. Zwar wurden auch hier gute Reduzierungen des TOC-Wertes erreicht, jedoch wuchsen den Algen nur sehr wenig und verfärbten sich leicht bräunlich (Kapitel 5.5.3). Weiterhin konnten mittels Gaschromatographie wertvolle Fettsäuren detektiert und deren Mengenanteile quantifiziert werden (Kapitel 5.5.3). Palmitinsäure hatte hierbei neben Linol-, Öl- und Stearinsäure den größten Anteil.

In zukünftigen Arbeiten könnte der Ausgangs-TOC-Wert erhöht werden. Es zeigte sich, dass die Mikroalgen in der Lage sind innerhalb von 7-10 Tagen der vorgegebenen TOC-Wert signifikant zu reduzieren. Der Ausgangs-TOC könnte so lange erhöht werden, bis die Algen absterben und damit nicht mehr für den Abbau geeignet sind. Weiterhin könnten die wertvollen Fettsäuren der Algen extrahiert und damit verwertet werden. Auch ein Upscaling der Methode ist denkbar, da beim HTC-Prozess das Wasser in großen Mengen anfällt. Eine kontinuierliche Anlage wäre sinnvoll mit einem weitaus größeren Volumen.

Der Abbau mittels Photokatalyse (Kapitel 5.6) wurde sowohl homogen mit der Fenton-Reaktion (Kapitel 5.6.1) als auch heterogen mit Titandioxid-Nanopartikeln (Kapitel 5.6.2) untersucht. Es zeigte sich, dass die Fenton-Reaktion, welche einen Eisenkatalysator und Wasserstoffperoxid benötigt, höhere Abbauraten und eine bessere Reproduzierbarkeit hat. In einem weitläufigen Parameter-Screening konnten die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden (Kapitel 5.6.2.1). Variiert wurden unter anderem die Reaktionszeit und -temperatur sowie das Verhältnis von TOC zur Wasserstoffperoxid oder Eisenkonzentration. Es ergab sich zunächst ein maximaler Abbau von 75 % des TOC-Wertes. Durch die portionsweise Zugabe von Wasserstoffperoxid, anstelle der gesamten Zugabe zu Beginn der Reaktion, konnte die maximale Abbaurate von 75 auf 84 % gesteigert werden. Schließlich erfolgt ein direkter Vergleich der Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Variante (Kapitel 5.6.2.3).

Für zukünftige Arbeiten könnte der Fokus verstärkt auf dem Abbau der verbleibenden Substanzen liegen. Nach dem Abbau von maximal 84 % des TOC-Wertes bleiben schließlich noch 16 % übrig. Hierbei handelt es sich vermutlich um kurzkettige radikalstabile Carbonsäuren, wie beispielsweise Fumarsäure. Ein weiteres Ziel könnte es sein, die Reproduzierbarkeit des heterogenen Abbaus zu verbessern. Hier könnte eventuell ein anderen heterogener Katalysator helfen.

Die Diskussion des TOC-Abbaus von HTC-Prozesswasser endet mit einem Vergleich des photokatalytischen Abbau mit dem Fenton-Prozess und der Kultivierung durch Mikroalgen (Kapitel 5.7). Der Fenton-Prozess benötigt viele Chemikalien, hat jedoch eine sehr geringe Reaktionszeit von ca. 30 Minuten, während die Kultivierung mit Mikroalgen wesentlich umweltfreundlicher ist aber mindestens eine Woche Zeit benötigt. Zudem ist zu erwähnen, dass Mikroalgen das Treibhausgas CO<sub>2</sub> verbrauchen, während der Fenton-Prozess CO<sub>2</sub> freisetzt.

Das dritte Ziel dieser Arbeit war die Gewinnung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in einer der HTC vorgeschalteten Hydrolyse (Kapitel 5.8). Hierzu bot sich zunächst die Trennung von Cellulose und Lignin an, da Lignin nicht zur HMF-Produktion beitragen kann (Kapitel 5.8.1). Dies geschah mit Hilfe von heißen organischen Säuren, dem sogenannten Organosolv-Verfahren und beruht auf dem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten der Grundsubstanzen (Kapitel 5.8.1.1). Die Trennung von Lignin und Cellulose erwies sich als zuverlässig und reproduzierbar. Das gewonnene Lignin wurde ausführlich charakterisiert (5.8.1.2).

In einem Multi-Autoklaven-Setup wurden die Hydrolyse-Experimente durchgeführt (Kapitel 5.8.2). Die quantitative Bestimmung von HMF erfolgte mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Vis-Detektor. Getestet wurde eigens extrahierte und kommerziell erworbene Cellulose sowie Einfachzucker und zuckerhaltige Biomassen. Es zeigte sich, dass die Umwandlung von Cellulose in HMF nur geringe Ausbeuten von 5-7 % erreichte. Fruktose konnte bei milden Temperaturen von ca. 110 °C zu über 70 % in HMF umgewandelt werden. Glukose erreichte Ausbeuten von ca. 60 % bei Temperaturen von etwa 140 °C. Auch zuckerhaltige komplexe Biomassen wurden erfolgreich in HMF umgewandelt. Es zeigte sich, dass zwei Effekte für eine hohe Ausbeute an HMF entscheidend sind: Die Überlagerung der HMF-erzeugenden Reaktion aus dem Biomaterial und dessen Folge- und Abbaureaktionen: Bei zu niedriger Temperatur entstehen nur geringen Mengen an HMF. Bei zu hohen Temperaturen reagieren die gebildeten Mengen zu schnell weiter.

Für zukünftige Arbeiten wäre es sinnvoll, das HMF in situ während des Prozesses zu extrahieren. So könnte verhindert werden, dass dieses wertvolle Zwischenprodukt in Folgereaktionen abgebaut wird. Auch wäre es interessant zu beobachten, inwiefern die Entstehung der Hydrokohle im danach folgenden Prozessschritt der Hydrothermalen Karbonisierung beeinträchtigt wird. HMF ist ein wichtiger Bestandteil der HTC-Reaktionen, welche sich im Prozesswasser abspielen. Wird das gesamte HMF mit seinem HMF erzeugenden Ausgangsmaterial vor dem HTC-Prozess in der Hydrolyse entfernt, könnte der Prozess in höchstem Maße gestört sein.

# 7 Literaturverzeichnis

- [1] T. S. Basis, Cambridge University Press, **2001**.
- [2] P. Gerland, A. E. Raftery, H. Sevcikova, D. A. G. N. Li, T. Spoorenberg, L. Alkema, B. K. Fosdick, J. Chunn, N. Lalic, G. Bay, T. Buettner, G. K. Heilig, J. Wilmoth, *Science* **2014**, *346*, 234.
- [3] C. Schar, G. Jendritzky, *Nature* **2004**, *432*, 559.
- [4] United Nations, Paris, 2015.
- [5] C. Barr, in *Zeit*, Zeit Online, **2017**.
- [6] M. A. Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, *Journal of Environmental Management* **2017**, *203*, 237.
- [7] A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *283*, 789.
- [8] M. A. Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, *J Environ Manage* **2017**, 203, 237.
- [9] H. Multhaupt, Carl Von Ossietzky Universität Oldenburg (Oldenburg), 2018.
- [10] B. Deutschland, Abfallrecht Deutschland, **2017**.
- [11] J. G. Speight, Handbook of Coal Analysis, Wiley, New Jersey, 2015.
- [12] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, Energy & Fuels 2006, 20, 848.
- [13] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, Fuel **2007**, 86, 1781.
- [14] M. M. Titirici, M. Antonietti, Chem Soc Rev 2010, 39, 103.
- [15] X. Lu, P. J. Pellechia, J. R. Flora, N. D. Berge, *Bioresour Technol* **2013**, *138*, 180.
- [16] P. Quicker, *Biokohle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**.
- [17] F. Fischer, Die Naturwissenschaften **1921**, 47.
- [18] F. bergius, Die Naturwissenschaften 1928, 1.
- [19] F. Bergius, Nobel Lecture 1932.
- [20] E. Berl, W. Koerber, Carnegie Institue of Technology 1938, 61.
- [21] O. Horn, Die Naturwissenschaften **1932**, 35.
- [22] E. Berl, A. Schmidt, H. Koch, Zeitschrift für angewandte Chemie 1930, 43, 1018.
- [23] X. Cui, M. Antonietti, S. H. Yu, Small 2006, 2, 756.
- [24] M. C. Rillig, M. Wagner, M. Salem, P. M. Antunes, C. George, H.-G. Ramke, M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Applied Soil Ecology* **2010**, *45*, 238.
- [25] M. M. Titirici, A. Thomas, S.-H. Yu, J.-O. Muller, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4205.
- [26] B. Hu, K. Wang, L. Wu, S. H. Yu, M. Antonietti, M. M. Titirici, *Adv Mater* **2010**, *22*, 813.
- [27] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New Journal of Chemistry* **2007**, 31.
- [28] A. Funke, F. Reebs, A. Kruse, Fuel Processing Technology 2013, 115, 261.
- [29] T. Karayıldırım, A. Sınağ, A. Kruse, Chemical Engineering & Technology 2008, 31, 1561.
- [30] K. U. Suwelack, D. Wüst, P. Fleischmann, A. Kruse, *Biomass Conversion and Biorefinery* **2015**, *6*, 151.
- [31] A. Kruse, A. Funke, M. M. Titirici, Curr Opin Chem Biol 2013, 17, 515.
- [32] N. Eibisch, M. Helfrich, A. Don, R. Mikutta, A. Kruse, R. Ellerbrock, H. Flessa, *J Environ Qual* **2013**, *42*, 1565.
- [33] M. Guiotoku, C. R. Rambo, F. A. Hansel, W. L. E. Magalhães, D. Hotza, *Materials Letters* **2009**, *63*, 2707.
- [34] M. Guiotoku, F. A. Hansel, E. H. Novotny, C. M. B. d. F. Maia, *Pesq. agropec. bras.* **2012**, 5, 687.
- [35] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 356.

- [36] Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. Liu, *Chem Commun (Camb)* **2012**, *48*, 380.
- [37] A. Ignatiev, X. Chen, N. Wu, Z. Lu, L. Smith, *Dalton Trans* **2008**, 5501.
- [38] S. H. Yu, X. J. Cui, L. Li, K. Li, B. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1636.
- [39] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuls, Bioprod. Bioref.* **2010**, *4*, 160.
- [40] M. Moller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schroder, ChemSusChem 2011, 4, 566.
- [41] A. Mulchandami, *Applied Biochemistry and Biotechnology, Vol. 145-148*, Hamana Press Inc., Denver, Colorado, **2008**.
- [42] M. K. Akalin, K. Tekin, S. Karagoz, *Bioresour Technol* **2012**, *110*, 682.
- [43] J. Akhtar, N. A. S. Amin, Renewable and Sustainable Energy Reviews **2011**, *15*, 1615.
- [44] K. Anastasakis, A. B. Ross, *Bioresour Technol* **2011**, *102*, 4876.
- [45] T. M. Brown, P. Duan, P. E. Savage, *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 3639.
- [46] A. Demirbas, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects **2010**, 32, 1100.
- [47] S. R. A. Kersten, B. Potic, W. Prins, W. P. M. V. Swaaij, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 4169.
- [48] A. Kruse, M. Faquir, Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, 544.
- [49] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. Kersten, W. Prins, W. Vanswaaij, B. Vandebeld, D. Elliott, G. Neuenschwander, A. Kruse, *Biomass and Bioenergy* **2005**, *29*, 269.
- [50] P. T. Williams, J. Onwudili, *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 1259.
- [51] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, Fuel 2013, 103, 943.
- [52] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakite, F. Rupp, J. Kern, *Bioresour Technol* **2011**, *102*, 9255.
- [53] A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *273*, 622.
- [54] L. Dinga, B. Zoua, Y. Li, H. Liua, Z. Wanga, C. Zhao, Y. Suc, Y. Guoa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 423, 104.
- [55] B. Ledesmaa, M. Olivares-Marínb, A. Álvarez-Murilloa, S. Romana, J. M. V. Nabaisc, *The Journal of Supercritical Fluids* **2018**, *138*, 187.
- [56] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1010.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309.
- [58] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 9023.
- [59] C. Falco, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam (Potsdam), **2012**.
- [60] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chemistry* **2009**, *15*, 4195.
- [61] A. Funke, F. Ziegler, *Bioresour Technol* **2011**, *102*, 7595.
- [62] Y. Gao, X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang, H. Chen, Energy 2013, 58, 376.
- [63] H. S. Kambo, A. Dutta, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2015, 45, 359.
- [64] Y. Lei, H. Su, R. Tian, RSC Advances **2016**, *6*, 107829.
- [65] C. He, A. Giannis, J.-Y. Wang, *Applied Energy* **2013**, *111*, 257.
- [66] H. Kamide, *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Elsevier B. V., Ikoma, Japan, **2005**.
- [67] J. J. Stewart, T. Akiyama, C. Chapple, J. Ralph, S. D. Mansfield, *Plant Physiol* **2009**, *150*, 621.
- [68] Z. Strassberger, A. H. Alberts, M. J. Louwerse, S. Tanase, G. Rothenberg, *Green Chemistry* **2013**, *15*.
- [69] J. Reiter, H. Strittmatter, L. O. Wiemann, D. Schieder, V. Sieber, *Green Chemistry* **2013**, 15.
- [70] C. S. Lancefield, O. S. Ojo, F. Tran, N. J. Westwood, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54*, 258.

- [71] K. Yoshikawa, P. Prawisudha, *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [72] Y. Li, X. Lu, L. Yuan, X. Liu, Biomass and Bioenergy **2009**, 33, 1182.
- [73] X. Liang, H. Xiao, Y. Shen, C. Qi, *Materials Letters* **2010**, *64*, 953.
- [74] X. Liang, J. Yang, *Catalysis Letters* **2009**, *132*, 460.
- [75] J. Ming, Y. Wu, G. Liang, J.-B. Park, F. Zhao, Y.-K. Sun, *Green Chemistry* **2013**, *15*.
- [76] J. Mumme, M.-M. Titirici, A. Pfeiffer, U. Lüder, M. T. Reza, O. Mašek, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *3*, 2967.
- [77] H. N. Tran, S.-J. You, H.-P. Chao, Journal of Environmental Management 2017, 188, 322.
- [78] S. Román, J. M. Valente Nabais, B. Ledesma, J. F. González, C. Laginhas, M. M. Titirici, *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *165*, 127.
- [79] L. Zhu, F. Shen, R. L. Smith, a. X. Qi, *Energy Technology* **2017**, *5*, 452.
- [80] M. Sevilla, G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, *Carbon* **2017**, *114*, 50.
- [81] M. A. Islama, M. J. Ahmedc, W. A. Khandaya, M. Asifd, B. H. Hameed, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *138*, 279.
- [82] K. Takeuchia, M. Fujishigea, N. Ishidaa, Y. Kuniedaa, Y. Katoa, Y. Tanakaa, T. Ochib, H. Shirotoric, Y. Uzuhashib, S. Itoa, K.-i. Oshidad, M. Endo, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2018, 118, 137.
- [83] L. Wang, Y. Guo, B. Zou, C. Rong, X. Ma, Y. Qu, Y. Li, Z. Wang, *Bioresour Technol* **2011**, *102*, 1947.
- [84] S.-M. Alatalo, E. Mäkilä, E. Repo, M. Heinonen, J. Salonen, E. Kukk, M. Sillanpää, M.-M. Titirici, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 1137.
- [85] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang, *J Air Waste Manag Assoc* **2017**, *67*, 713.
- [86] J. Ohlert, Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg (Oldenburg), **2015**.
- [87] X. Lu, B. Jordan, N. D. Berge, *Waste Manag* **2012**, *32*, 1353.
- [88] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, F. D. Kopinke, *Bioresour Technol* **2013**, *133*, 581.
- [89] G. Riedel, R. Koehler, J. Poerschmann, F.-D. Kopinke, B. Weiner, *Chemical Engineering Journal* **2015**, *279*, 715.
- [90] A. Funke, Technische Universität Berlin (Berlin), **2012**.
- [91] W. Tirler, A. Basso, Chemosphere **2013**, *93*, 1464.
- [92] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, I. Nehls, *Chemical Engineering & Technology* **2014**, *37*, 511.
- [93] K. Galkin, V. P. Ananikov, ChemSusChem 2018.
- [94] D. Steinbach, A. Kruse, J. Sauer, P. Vetter, Energies 2018, 11.
- [95] R. F. A. Gomes, Y. N. Mitrev, S. P. Simeonov, C. A. M. Afonso, *ChemSusChem* 2018, 11, 1612.
- [96] D. Jung, M. Zimmermann, A. Kruse, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2018.
- [97] S. Jing, X. Cao, L. Zhong, X. Peng, R. Sun, J. Liu, *Industrial Crops and Products* **2018**, *126*, 151.
- [98] F. Menegazzo, E. Ghedini, M. Signoretto, *Molecules* **2018**, *23*.
- [99] A. Broch, U. Jena, S. Hoekman, J. Langford, *Energies* **2013**, *7*, 62.
- [100] S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, Bioresour Technol 2006, 97, 90.
- [101] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, T. Oshiki, T. Kishimoto, *Chemical Engineering Journal* **2005**, *108*, 127.
- [102] S. Karagoz, T. Bhaskar, A. Muto, Y. Sakata, Fuel **2005**, 84, 875.
- [103] S. S. Jamari, J. R. Howse, *Biomass and Bioenergy* **2012**, *47*, 82.
- [104] M. Goto, R. Obuchi, T. Hirose, T. Sakaki, M. Shibata, *Bioresour Technol* **2004**, *93*, 279.
- [105] Y. Gao, X.-H. Wang, H.-P. Yang, H.-P. Chen, *Energy* **2012**, *42*, 457.

- [106] Y. Gao, H.-p. Chen, J. Wang, T. Shi, H.-P. Yang, X.-H. Wang, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2011**, *39*, 893.
- [107] P. Duan, Z. Chang, Y. Xu, X. Bai, F. Wang, L. Zhang, Bioresour Technol 2013, 135, 710.
- [108] J. B. dos Santos, F. L. da Silva, F. M. R. S. Altino, T. da Silva Moreira, M. R. Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 673.
- [109] M. J. Diaz, C. Cara, E. Ruiz, I. Romero, M. Moya, E. Castro, *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 2428.
- [110] E. Danso-Boateng, G. Shama, A. D. Wheatley, S. J. Martin, R. G. Holdich, *Bioresour Technol* **2015**, *177*, 318.
- [111] E. Burtscher, O. Bobleter, W. Schwald, R. Concin, H. Binder, *Journal of Chromatography* **1987**, *390*, 401.
- [112] A. Kabadayi Catalkopru, I. C. Kantarli, J. Yanik, Bioresour Technol 2017, 226, 89.
- [113] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, S. Jeelani, *Journal of Materials Research and Technology* **2015**, *4*, 26.
- [114] A. Lourenço, D. M. Neiva, J. Gominho, A. V. Marques, H. Pereira, *Wood Science and Technology* **2014**, *49*, 159.
- [115] M. D. Hollingsworth, U. Werner-Zwanziger, M. E. Brown, J. D. Chaney, J. C. Huffman, K. D. M. Harris, S. P. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9732.
- [116] C. Troschl, Universität für Bodenkultur Wien (Wien), 2013.
- [117] P. A. Shipkova, L. Heimark, P. L. Bartner, G. Chen, B. N. Pramanik, A. K. Ganguly, R. B. Cody, A. Kusai, *J. Mass Spectrom* **2000**, *35*, 1252.
- [118] J. M. Burrin, K. G. M. M. Alberti, *DIABETIC MEDICINE* **1990**, *7*, 199.
- [119] C. Truzzi, A. Annibaldi, S. Illuminati, C. Finale, M. Rossetti, G. Scarponi, *J Food Sci* **2012**, 77, C784.
- [120] S. Barwe, J. Weidner, S. Cychy, D. M. Morales, S. Dieckhofer, D. Hiltrop, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew Chem Int Ed Engl* **2018**, *57*, 11460.
- [121] M. Brebu, C. Vasile, *Cellulose Chemistry and Technology* **2010**, 44, 353.
- [122] D. Kalderis, M. S. Kotti, A. Méndez, G. Gascó, Solid Earth 2014, 5, 477.
- [123] U. Ekpo, A. B. Ross, M. A. Camargo-Valero, L. A. Fletcher, *Bioresour Technol* **2016**, *214*, 637.
- [124] U. Ekpo, A. B. Ross, M. A. Camargo-Valero, P. T. Williams, *Bioresour Technol* **2016**, *200*, 951.
- [125] M. Toufiq Reza, A. Freitas, X. Yang, S. Hiibel, H. Lin, C. J. Coronella, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2016**, *35*, 1002.
- [126] I. Oliveira, D. Blohse, H. G. Ramke, *Bioresour Technol* **2013**, *142*, 138.
- [127] D. Basso, E. Weiss-Hortala, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, L. Fiori, *Bioresour Technol* **2015**, *182*, 217.
- [128] H. K. Reddy, T. Muppaneni, S. Ponnusamy, N. Sudasinghe, A. Pegallapati, T. Selvaratnam, M. Seger, B. Dungan, N. Nirmalakhandan, T. Schaub, F. O. Holguin, P. Lammers, W. Voorhies, S. Deng, *Applied Energy* 2016, 165, 943.
- [129] H. K. Reddy, T. Muppaneni, Y. Sun, Y. Li, S. Ponnusamy, P. D. Patil, P. Dailey, T. Schaub, F. O. Holguin, B. Dungan, P. Cooke, P. Lammers, W. Voorhies, X. Lu, S. Deng, Fuel 2014, 133, 73.
- [130] D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt, S. B. Jones, *Bioresour Technol* **2015**, *178*, 147.
- [131] J. L. Faeth, P. E. Savage, J. M. Jarvis, A. M. McKenna, P. E. Savage, *AIChE Journal* **2016**, 62, 815
- [132] Y. Lu, R. B. Levine, P. E. Savage, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *54*, 4066.
- [133] R. B. Levine, C. O. S. Sierra, R. Hockstad, W. Obeid, P. G. Hatcher, P. E. Savage, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2013**, *32*, 962.

- [134] P. Rathsack, B. Wolf, M. M. Kroll, M. Otto, Anal Chem 2015, 87, 7618.
- [135] B. P. Koch, K.-U. Ludwichowski, G. Kattner, T. Dittmar, M. Witt, *Marine Chemistry* **2008**, *111*, 233.
- [136] T. Dittmar, J. Paeng, *Nature Geoscience* **2009**, *2*, 175.
- [137] R. Flerus, B. P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, M. Witt, G. Kattner, *Marine Chemistry* **2011**, 124, 100.
- [138] R. L. Sleighter, P. G. Hatcher, J Mass Spectrom 2007, 42, 559.
- [139] Z. Wu, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 2511.
- [140] S. Kim, R. W. Kramer, P. G. Hatcher, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5336.
- [141] C. A. Hughey, C. L. Hendrickson, R. P. Rodgers, A. G. Marshall, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4676.
- [142] C. S. Hsu, K. Qlan, Y. C. Chen, *Analytaca Chtmtca Acta* **1992**, *264*, 79.
- [143] A. Gaspar, E. Zellermann, S. Lababidi, J. Reece, W. Schrader, Anal Chem 2012, 84, 5257.
- [144] J. H. Choi, J. Ryu, S. Jeon, J. Seo, Y. H. Yang, S. P. Pack, S. Choung, K. S. Jang, *Environ Pollut* **2017**, *225*, 329.
- [145] J. A. Libra, K. S, C. Kammann, M.-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, A. Funke, N. D. Berge, Y. Neubauer, J. Kern, K.-H. Emmerich, *Biofuls* **2011**, *2*, 71.
- [146] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *40*, 673.
- [147] F. Saura-Calixto, J. Cafiellas, J. Garcia-Raso, Z Lebensm Unters Forsch 1983, 177, 200.
- [148] G. A. Mansoori, Journal of PetroLeum Science and Englneenng 1997, 17, 101.
- [149] S. E. Moschopedis, J. F. Fryer, J. G. Speight, Fuel Sciences Division 1976, 55, 227.
- [150] H. Groenzin, O. C. Mullins, J. Phys. Chem. A 1999, 103, 11237.
- [151] W. J. Zimmerschied, R. A. Dinerstein, A. W. Weitkamp, R. F. Marschner, *Ind. Eng. Chem.* **1950**, *42*, 1300.
- [152] J. J. Milledge, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 2010, 10, 31.
- [153] R. A. Kay, Crit Rev Food Sci Nutr 1991, 30, 555.
- [154] A. L. Ahmad, N. H. M. Yasin, C. J. C. Derek, J. K. Lim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *15*, 584.
- [155] J. Lüttmann, Carl-Von-Ossietzky-Universität Oldenburg (Oldenburg), 2019.
- [156] G. Markou, E. Nerantzis, *Biotechnol Adv* **2013**, *31*, 1532.
- [157] C. Safi, B. Zebib, O. Merah, P.-Y. Pontalier, C. Vaca-Garcia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *35*, 265.
- [158] Z. Du, B. Hu, A. Shi, X. Ma, Y. Cheng, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, R. Ruan, *Bioresour Technol* **2012**, *126*, 354.
- [159] T. E. Doll, F. H. Frimmel, Water Res **2005**, *39*, 403.
- [160] F. Han, V. S. R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajarathnam, R. Naidu, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *359*, 25.
- [161] N. Lydakis-Simantiris, D. Riga, E. Katsivela, D. Mantzavinos, N. P. Xekoukoulotakis, *Desalination* **2010**, *250*, 351.
- [162] T. Wanga, H. Wanga, P. Xuc, X. Zhaoa, Y. Liuc, S. Chaoa, *Thin Solid Films* 1998, 334, 103.108.
- [163] K. Zhang, K. C. Kemp, V. Chandra, *Materials Letters* **2012**, *81*, 127.
- [164] G. Ruppert, R. Bauer, J. Photochem Photobiol. A: Chem. 1993, 73, 75.
- [165] R. Bauer, H. Fallmann, Res. Chem. Intermed. 1997, 23, 341.
- [166] R. F. P. Nogueira, M. R. A. Silva, A. G. Trovó, Solar Energy 2005, 79, 384.
- [167] S.-F. Kang, C.-H. Liao, S.-T. Po, Chemosphere **2000**, 41, 1287.
- [168] A. Gani, I. Naruse, Renewable Energy **2007**, *32*, 649.
- [169] Y. Liu, T. Hu, Z. Wu, G. Zeng, D. Huang, Y. Shen, X. He, M. Lai, Y. He, *Environ Sci Pollut Res Int* **2014**, *21*, 14004.
- [170] P. Murugan, N. Mahinpey, K. E. Johnson, M. Wilson, Energy & Fuels 2008, 22, 2720.
- [171] S.-i. Tsujiyama, A. Miyamori, *Thermochimica Acta* **2000**, *351*, 177.

- [172] A. Awal, M. Sain, Journal of Applied Polymer Science 2011, 122, 956.
- [173] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chemistry* **2011**, 13.
- [174] H. Huang, C. A. Denard, R. Alamillo, A. J. Crisci, Y. Miao, J. A. Dumesic, S. L. Scott, H. Zhao, *ACS Catalysis* **2014**, *4*, 2165.
- [175] S. P. Simeonov, J. A. Coelho, C. A. Afonso, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 997.
- [176] R. Huang, W. Qi, R. Su, Z. He, Chem Commun (Camb) 2010, 46, 1115.
- [177] Y.-C. Lee, C.-T. Chen, Y.-T. Chiu, K. C. W. Wu, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2153.
- [178] J. Y. Chan, Y. Zhang, ChemSusChem 2009, 2, 731.
- [179] K. D. O. Vigier, A. Benguerba, J. Barrault, F. Jérôme, *Green Chem.* **2012**, *14*, 285.
- [180] S. Hu, Z. Zhang, Y. Zhou, J. Song, H. Fan, B. Han, Green Chemistry 2009, 11.
- [181] F. Liu, J. Barrault, K. De Oliveira Vigier, F. Jerome, ChemSusChem 2012, 5, 1223.
- [182] C. Moreau, R. Durand, J. Duhamet, P. Rivalier, *Journal of Carbohydrate Chemistry* **1997**, *16*, 709.
- [183] P. Wang, H. Yu, S. Zhan, S. Wang, Bioresour Technol 2011, 102, 4179.
- [184] H. Xie, Z. K. Zhao, Q. Wang, ChemSusChem 2012, 5, 901.
- [185] Z. Yang, W. Qi, R. Huang, J. Fang, R. Su, Z. He, *Chemical Engineering Journal* **2016**, *296*, 209.
- [186] F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du, Bioresour Technol **2011**, 102, 3424.
- [187] G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, *47*, 9345.
- [188] P. Daorattanachai, P. Khemthong, N. Viriya-Empikul, N. Laosiripojana, K. Faungnawakij, *Carbohydr Res* **2012**, *363*, 58.
- [189] J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, Green Chem. 2007, 9, 342.
- [190] P. Daorattanachai, S. Namuangruk, N. Viriya-empikul, N. Laosiripojana, K. Faungnawakij, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2012, 18, 1893.
- [191] A. S. Amarasekara, L. D. Williams, C. C. Ebede, *Carbohydr Res* **2008**, *343*, 3021.
- [192] L. Zhou, R. Liang, Z. Ma, T. Wu, Y. Wu, Bioresour Technol 2013, 129, 450.
- [193] Y. Su, H. M. Brown, X. Huang, X.-d. Zhou, J. E. Amonette, Z. C. Zhang, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *361*, 117.

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Außerdem versichere ich, dass ich die allgemeinen Prinzipien wissenschaftlicher Arbeit und Veröffentlichung, wie sie in den Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis der Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg festgelegt sind, befolgt habe.

\_\_\_\_\_\_

Ort Datum Unterschrift