



Herstellung mesoporöser Hydrokohlen unter Einsatz verschiedener biogener Reststoffe

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des akademischen Titels
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

angenommene Dissertation

von Herrn Manuel Nowotny
geboren am 11.02.1988 in Dortmund

Die Forschungsarbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Zeitraum vom 01. Oktober 2016 bis zum 31. Dezember 2019 durchgeführt. Die durchgeführten Untersuchungen erfolgten unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Michael Wark in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie I – Photokatalyse und nachhaltige Rohstoffherzeugung. Diese gehört zum Institut für Chemie (IfC) und ist Teil der Fakultät V für Mathematik und Naturwissenschaften.

Erstgutachter:	Prof. Dr. Michael Wark
Zweitgutachter:	Apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner
Tag der Disputation:	15.06.2020

*„Gott sei Dank! Nun ist's vorbei
mit der Übeltätereí!!“*

Max und Moritz von Wilhelm Busch

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Wark für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken. Dadurch wurde mir die Möglichkeit gegeben, an diesem vielseitigen und sehr interessanten Thema forschen zu können. Prof. Dr. Michael Wark gewährte mir in meiner Arbeit große Freiheiten und trug durch kritische sowie zielorientierte Diskussionen dazu bei, dass viele interessante und richtungsweisende Ergebnisse erzielt werden konnten.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm sowie Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Rößner danke ich für die Übernahme des Zweit- beziehungsweise Drittgutachtens.

Ein großer Dank gilt auch den Projektpartnern des Interreg-Projektes *GRÜNE KASKADE*. Sowohl durch die regelmäßig abgehaltenen Treffen als auch durch den ständigen Daten- und Wissensaustausch haben Dr. Klaus Zanter, Dimitri Georganas und Harry Laan dazu beigetragen, dass das Projekt erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Gleichmaßen möchte ich mich bei Dr. Tim Worriescheck für die stets anregenden Diskussionen im Rahmen des Projektes bedanken.

Weiterhin möchte ich einen herzlichen Dank an die gesamte Arbeitsgruppe Wark für die großartige Atmosphäre richten. Diese hat dazu beigetragen, dass das Arbeiten auch in schwierigen Zeiten zu meistern war. Ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle Josefine, Arno, Marco, Enno, Pascal und Raoul. Ebenso danke ich unseren Technikern Rainer und Bernd, die bei technischen Problemen stets zu helfen wussten. Unsere Sekretärin Nicole darf in der Danksagung ebenfalls nicht unerwähnt bleiben, da auch sie zur großartigen Arbeitsatmosphäre beigetragen hat und im Dschungel der Bürokratie stets die Fassung wahrte. Ferner möchte ich den Auszubildenden Sonja, Lea und Johanna dafür danken, dass sie mich bei den praktischen Arbeiten unterstützt haben. Nina danke ich dafür, dass sie sich im Rahmen ihres Forschungspraktikums dem Thema der zweistufigen HTC gewidmet hat. Gleichmaßen gilt auch ein Dank meinen studentischen Hilfskräften Jana und Julia, die mich ebenfalls bei den praktischen Arbeiten hervorragend unterstützt haben.

In den folgenden Zeilen möchte ich den Menschen danken, die mir sehr am Herzen liegen.

Bei Cordula bedanke ich mich dafür, dass sie mir die Eingewöhnung in Oldenburg erleichtert und die norddeutsche Euphorie gelehrt hat; Danke!

Julius danke ich für die tiefgründigen und reflektierenden Gespräche sowie die Besuche etlicher Fußballspiele, was mir sehr viel Kraft für die Promotion gegeben hat.

Meine Eltern sowie meine Geschwister Janin, Marcel und Yasmin prägen mich nach wie vor und haben mich zu demjenigen gemacht, der ich heute bin. Ebenso möchte ich Karl, Mia und Mathilda – der Familie meiner Schwester Yasmin – für schöne und ereignisreiche Tage in Oldenburg danken.

Meiner langjährigen Freundin Fabienne danke ich von ganzem Herzen, dass sie mich immer wieder motiviert, in schweren Zeiten mein bester Ansprechpartner ist und die richtigen Worte findet. Ebenso danke ich ihren Eltern Helga und Burkhard für Rat und Tat sowie für ein Dach über dem Kopf, wenn ich in Dortmund bin.

Bruni... wir stoßen einfach später an. Aufgeschoben ist nicht aufgehoben.

Zusammenfassung

Die vorliegende Ausarbeitung ist im Rahmen des Deutsch-Niederländischen Interreg-Projektes *GRÜNE KASKADE* angefertigt worden und befasst sich mit der Umwandlung von landwirtschaftlichen Abfallströmen (z. B. Gülle) in alternative Kohlenstoffmaterialien mithilfe der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC). Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, aus Schweinegülle mesoporöse Hydrokohlen herzustellen, welche beispielsweise als Sorptionsmittel, Elektrodenmaterialien oder Katalysatorträger verwendet werden können. Die aus dem HTC-Prozess gewonnenen Hydrokohlen verfügen über spezifische Oberflächen von etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie über große Mengen an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. In Anbetracht der potentiellen Anwendungsbereiche ist eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche erforderlich. In dieser Arbeit wird dies unter Verwendung einer nachgeschalteten physikalischen Aktivierung erreicht. Aufgrund der fortschreitenden Defunktionalisierung der Hydrokohlen, welche sich durch Abspaltung der funktionellen Gruppen während des Aktivierungsprozesses ergibt, nehmen die atomaren Verhältnisse von O/C und von H/C weiter ab. Demnach kann der Aktivierungsprozess als zusätzlicher Carbonisierungsschritt verstanden werden. Allgemein wirkt sich ein hoher Kohlenstoffanteil in der Hydrokohle positiv auf den Aktivierungsprozess aus, da der Kohlenstoff wie ein Festbettreaktor wirkt und die Aktivierungsreaktionen in der Gasphase katalysiert.

Zur Realisierung obiger Zielvorgabe werden verschiedene Versuche durchgeführt, wobei zunächst die optimalen Prozessparameter ermittelt werden (*Kapitel 5.1*). Weiterhin kann durch eine extraktive Aufreinigung der Hydrokohlen mit einem polaren Lösemittel (z. B. Ethanol) eine verbesserte Morphologie in den aktivierten Hydrokohlen erreicht werden (*Kapitel 5.2*). Darüber hinaus kann durch den Einsatz verschiedener chemischer Additive (z. B. Salze, Säuren und Basen) während des HTC-Prozesses die Zusammensetzung und die Morphologie der Hydrokohlen so beeinflusst werden, dass durch den Aktivierungsprozess große spezifische Oberflächen erreicht werden können. Hierzu werden in Anlehnung an die Hofmeister-Reihe kosmotrope wie auch chaotrope Salze verwendet, welche die Polarität des Reaktionsmediums beeinflussen können (*Kapitel 5.3*). Kosmotrope Salze (z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) erhöhen die Hydrophobie des Reaktionsmediums, sodass die Ausgangsbiomasse nur in geringem Maße in Lösung geht. Aufgrund der verringerten Löslichkeit der Ausgangsbiomasse kann diese nur bedingt im HTC-Prozess umgesetzt werden. Die Verwendung von chaotropen Salzen (z. B. BaI_2) erhöht hingegen die Hydrophilie des Reaktionsmediums, sodass eine verbesserte Löslichkeit der Ausgangsbiomasse erzielt

wird. Die aktivierten Hydrokohlen verfügen, unter Verwendung kosmotroper Salze, über sehr geringe durchschnittliche Porendurchmesser. Jedoch weisen aktivierte Hydrokohlen, unter Verwendung chaotroper Salze, große durchschnittliche Porendurchmesser auf. Es werden zudem ligninhaltige biogene Abfallstoffe (harte Biomassen) als Additiv im HTC-Prozess getestet, sodass komplexe Mischungen (z. B. Schweinegülle mit Kokosnussschalen) aus biogenen Abfallstoffen hydrothermal umgesetzt werden können. Weiterhin wird das *GRÜNE KASKADE*-Denken unterstützt, indem korrosive chemische Reagenzien ersetzt wurden (*Kapitel 5.5*).

In einer weiteren Versuchsreihe werden mögliche Verbesserungen der Hydrothermalen Carbonisierung geprüft. So wird beispielsweise der HTC-Prozess in einer Labormikrowelle durchgeführt, was zu einer Verringerung der Reaktionszeit und einem besser kontrollierbaren Energieeintrag in den Prozess führt (*Kapitel 5.5.1*).

In einer letzten Versuchsreihe erfolgt – mithilfe der Pyrolyse und der physikalischen Aktivierung ohne vorangegangene HTC sowie der thermischen Behandlung mittels Pyrolyse im Anschluss an die HTC – die Evaluierung alternativer Carbonisierungsmethoden (*Kapitel 5.6*). Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigen, dass die Möglichkeit gegeben ist, Aktivkohlen mit großen mesoporösen Anteilen zu generieren, sofern die Ausgangsbiomasse hydrothermal behandelt wurde. Die direkte thermische Umsetzung der Biomasse führt hingegen zu Aktivkohlen mit einem schlecht ausgeprägten Porensystem und geringen spezifischen Oberflächen.

Die Evaluierung hinsichtlich des Potentials eines zweistufigen HTC-Prozesses ist ebenfalls zentraler Gegenstand der letzten Versuchsreihe. Der zweistufige HTC-Prozess wirkt sich letztlich positiv auf die physikalische Aktivierung aus, was sich auch in den hohen spezifischen Oberflächen mit hohen mikroporösen Anteilen widerspiegelt. Ferner können nach dem zweistufigen HTC-Prozess bis zu 4,5 g/l Glucose und 25 g/l 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) im Prozesswasser angereichert werden. Hingegen können im Prozesswasser der einstufigen HTC weder Glucose noch 5-HMF detektiert werden (*Kapitel 5.6*). Das schwer zu isolierende Intermediat 5-HMF kann als Plattformchemikalie verwendet werden, um beispielsweise Polyethylenfuranoat herzustellen. Dieser Thermoplast hat das Potential das aus Erdöl hergestellte Polyethylenterephthalat (PET) in naher Zukunft zu ersetzen.

Abstract

This dissertation is part of the German-Dutch Interreg-project *GRÜNE KASKADE* and deals with the transformation of agricultural residues in alternative carbon materials via Hydrothermal Carbonisation (HTC). The aim of this thesis is on the production of mesoporous hydrochars derived from swine manure, which find application as sorption material, electrode material or catalyst carrier for example. Chars obtained from the HTC process, also known as hydrochars, contain many oxygenated functional groups and have small specific surface areas of about $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Considering the desired application fields to be played by the hydrochars, there is a need for the enlargement of its specific surface area. In this dissertation, an enlargement of the specific surface area will be achieved by using steam activation. Due to the advanced defunctionalisation of the hydrochar, as a result of the cleavage of functional groups, a steadily decreasing of the atomic ration of O/C and H/C occurs. Thus, the subsequent activation process is equal to an additional carbonisation step. In general, hydrochars with a high carbon content positively influence the activation process. High carbon contents act as a fix bed reactor supporting the activation reactions in the gaseous phase during the activation process.

Several experiments are performed to achieve the above-mentioned target. Foremost, the optimal reaction parameters are determined (*chapter 5.1*). Moreover, an extractive-purifying of the hydrochars with a polar solvent (e. g. ethanol) allows the formation of activated hydrochars with an improved morphology (*chapter 5.2*). There is also an opportunity to influence the composition and morphology of the obtained hydrochars with the use of different additives during the HTC process (e. g. salts, acids, bases). The subsequent activation process benefits from the improved hydrochars and allows the formation of activated hydrochars consisting of large specific surface areas. For this purpose, experiments according to the Hofmeister series utilizing chaotropic and kosmotropic salts are performed (*chapter 5.3*). These salts may influence the polarity of the reaction medium. Kosmotropic salts (e. g. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) increase hydrophobia and allow the biomass minor access to the reaction medium. In contrast, chaotropic salts (e. g. BaI_2) increase hydrophilia and cause improved access of the biomass to the reaction medium during the HTC process. Activated hydrochars derived from experiments dealing with kosmotropic salts contain small average pore diameters. Besides, activated hydrochars obtained from experiments approaching chaotropic salts have larger average pore diameters.

In addition, lignin-containing biogenic residues (hard biomasses) are also tested as an additive for the HTC process, thus complex mixtures (e. g. swine manure with coconut shell) made of biogenic residues can be converted in a hydrothermal way (*chapter 5.5*). Furthermore, the mindset of *GRÜNE KASKADE* is supported, since corrosive chemical agents are substituted. What is more, the test of potential improvements of the HTC process is recommended. The use of a laboratory microwave for example leads to shorter reaction time and enables a better controllable energy input into the HTC process (*chapter 5.1.1*). Besides this, further alternative carbonisation methods are tested (*chapter 5.6*). For this reason, the starting material undergoes an activation process either via pyrolysis or steam activation without using hydrothermal treatment. The starting material is as well thermally activated via pyrolysis after the HTC process. The results of this test series underline the necessity of a hydrothermal treatment regarding the production of activated hydrochars with high portions of mesopores. In case of direct conversion via pyrolysis, the obtained chars have a poorly developed pore system and small specific surface areas. The evaluation regarding the potential of a two-step HTC process is also part of the last series of experiments (*chapter 5.6*). Due to a hydrolytic pretreatment (first step), the starting material is more accessible for the subsequent HTC process (second step) and a more intensive carbonisation takes place. The subsequent steam activation benefits from the two-step HTC process, which can be recognized by the large specific surface areas and high amount of micropores in the resulted activated hydrochars. An enrichment up to 25 g/l of 5-HMF and 4.5 g of glucose in the process water after two-step HTC is also possible. However, a considerable amount of 5-HMF and glucose cannot be proven in the process water obtained from the one-step HTC-process. It is difficult to isolate the intermediate 5-HMF, but it can be used as chemical platform to produce polyethylene furanoate. Polyethylene furanoate is classified as a thermoplastic and has the potential to substitute petroleum-based polyethylene terephthalate (PET) in the near future.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Biokohleherstellung.....	3
2.1.1 Hydrothermale Carbonisierung.....	4
2.1.1.1 Zweistufige Hydrothermale Carbonisierung.....	9
2.1.1.2 Mikrowellenunterstützte Hydrothermale Carbonisierung....	10
2.1.1.3 Vapothermale Carbonisierung.....	11
2.1.2 Pyrolyse.....	11
2.2 Rohstoffe für die Hydrothermale Carbonisierung.....	13
2.3 Hydrothermale Umwandlung von Biomassen zu Hydrokohlen.....	14
2.4 Prozessparameter.....	20
2.4.1 Reaktionstemperatur.....	20
2.4.2 Reaktionszeit.....	21
2.5 Herstellung von porösen Hydrokohlen.....	22
2.5.1 Additive in der Hydrothermalen Carbonisierung.....	23
2.5.2 Aktivierung von Hydrokohlen.....	24
2.5.3 Morphologie aktivierter Hydrokohlen.....	25
2.6 Anwendung von aktivierten Hydrokohlen.....	30
2.7 Prozesswasser als Wertstoffquelle.....	31
3 Angewandte Methodik.....	34
3.1 Elementaranalyse und Aschegehaltbestimmung.....	34
3.2 Boehm-Titration.....	34
3.3 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie.....	35
3.4 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie.....	37
3.5 Rasterelektronenmikroskopie.....	40
3.6 Tieftemperatur-Stickstoffsorption.....	41
3.7 Thermogravimetrische Analyse.....	45
3.8 Prozesswasseranalytik.....	45
3.8.1 Ermittlung des TOC- und pH-Wertes.....	45
3.8.2 Bestimmung des Glucose- und des 5-HMF-Gehaltes.....	46
4 Experimentelle Durchführung.....	47
4.1 Verwendete Materialien.....	47
4.2 Durchführung der HTC-Versuche.....	48
4.2.1 Durchführung der einstufigen HTC-Versuche.....	48
4.2.2 Durchführung der zweistufigen HTC-Versuche.....	49
4.2.3 Durchführung der mikrowellenunterstützten HTC-Versuche.....	50
4.3 Extraktive Aufreinigung der Hydrokohlen.....	51
4.4 Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen.....	52
4.4.1 Physikalische Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen.....	52
4.4.2 Thermische Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen.....	54
4.5 Elementaranalyse und Aschegehalt.....	54
4.6 Boehm-Titration.....	55

4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	56
4.8 Festkörper-Resonanzspektroskopie.....	56
4.9 Rasterelektronenmikroskopie	57
4.10 Tieftemperatur-Stickstoffsorption.....	57
4.11 Thermogravimetrische Analyse.....	58
4.12 Prozesswasseranalytik.....	59
4.12.1 Ermittlung des TOC- und pH-Wertes.....	59
4.12.2 Bestimmung des Glucose- und 5-HMF-Gehaltes.....	60
5 Ergebnisse und Diskussion	61
5.1 Einflussnahme von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur auf den HTC-Prozess	61
5.2 Extraktive Aufreinigung von Hydrokohlen	71
5.3 Verwendung von Salzen der Hofmeister-Reihe als Additiv im HTC-Prozess.....	74
5.4 Verwendung verschiedener Zinksalze als Additiv im HTC-Prozess.....	79
5.5 Verwendung von ligninhaltigen Biomassen als Additiv im HTC-Prozess	84
5.5.1 Variation der Reaktionstemperatur während des physikalischen Aktivierungsprozesses	99
5.5.2 Mikrowellenunterstützte HTC von Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen.....	101
5.6 Untersuchung des Potentials eines zweistufigen HTC-Prozesses.....	105
5.6.1 Durchführung der zweistufigen HTC mit Schweinegülle	122
5.6.2 Durchführung der zweistufigen HTC mit Mischungen aus Schweinegülle und Kokosnussschalen (GKS)	126
6 Fazit und Ausblick	132
7 Literatur	136

Abkürzungsverzeichnis

5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl. attenuated total reflection)
BET	BRUNAUER-EMMET-TELLER
BJH	BARRETT-JOYNER-HALENDA
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CP	Kreuzpolarisation (engl. cross-polarisation)
DIN	Deutsches Institut für Normung
FDCA	2,5-Furandicarbonsäure
FT-IR	Fourier-Infrarot-Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
MAS	Magic Angle Spinning
N ₂	Stickstoff
NDIR	Nicht-dispersiver Infrarotsensor
NMR-Spektroskopie	Kernresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance)
ppm	Parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
TC	Gesamter Kohlenstoff (engl. total carbon)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl. total inorganic carbon)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (engl. total organic carbon)
VTC	Vapothermale Carbonisierung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1.1	Schematische Darstellung der verschiedenen Carbonisierungsverfahren zur Umwandlung von Cellulose in Biokohle.	3
Abbildung 2.1.2	Phasendiagramm von Wasser zur Einordnung der Reaktionsbedingungen während des HTC-Prozesses.	4
Abbildung 2.1.3	Änderung der morphologischen Struktur von Lignocellulose unter subkritischen Reaktionsbedingungen während des HTC-Prozesses.	5
Abbildung 2.1.4	Schematische Darstellung des HTC-Prozesses und die hieraus resultierenden Produktströme.	6
Abbildung 2.1.5	Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose nach <i>BERGIUS</i>	7
Abbildung 2.1.6	Schematische Darstellung eines HTC-Kreislauf-Verfahrens.	8
Abbildung 2.1.7	Schematische Darstellung des Ablaufs eines zweistufigen HTC-Prozesses am Beispiel von Cellulose.	10
Abbildung 2.3.1	Einteilung der potentiellen Biomassen für den HTC-Prozess nach ihrer elementaren Zusammensetzung.	15
Abbildung 2.3.2	Interaktion von Hemicellulosefragmenten mit Lignineinheiten unter hydrothermalen Bedingungen.	15
Abbildung 2.3.3	Schematische Darstellung des thermischen und hydrothermalen Abbaus von Cellulose.	17
Abbildung 2.3.4	Schematische Darstellung des hydrothermalen Abbaus von Hemicellulose am Beispiel von Xylan.	18
Abbildung 2.3.5	Monomereinheiten des Biopolymers Lignin.	18
Abbildung 2.3.6	Schematische Darstellung des thermischen und hydrothermalen Abbaus von Lignin.	19
Abbildung 2.5.1	Einteilung der verschiedenen Porentypen nach <i>ROUQUEROL ET AL.</i>	26
Abbildung 2.5.2	Übersicht der sechs Gassorptions-Isothermen nach <i>IUPAC</i>	27
Abbildung 2.5.3	Übersicht der vier Hysteresetypen nach <i>IUPAC</i>	28
Abbildung 2.7.1	Mögliche chemische Umsetzungen von 5-HMF nach <i>FAN ET AL.</i>	32
Abbildung 3.3.1	Funktionsweise der ATR-FTIR-Spektroskopie.	36
Abbildung 3.4.1	Klassische Darstellung der Energieniveaus und der Präzision der beiden Spinzustände für Kerne mit halb ganzzahligem Kernspin ($I = 1/2$, z. B. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P).	37
Abbildung 3.4.2	(i) Rotor am „Magic Angle“ und (ii) klassische Pulssequenz für ein Standard CP-NMR-Experiment.	39
Abbildung 3.5.1	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	40
Abbildung 4.2.1	Fotografien der verwendeten Materialien: (i) Teflon-Liner des Typs DAB-3, (ii) dazugehöriger Edelstahlautoklave sowie (iii) Umluft-Trockenschrank, in dem die HTC-Versuche durchgeführt werden.	48
Abbildung 4.2.2	Labormikrowelle des Typs MARS 6 der Firma CEM mit den dazugehörigen Reaktionsgefäßen.	50
Abbildung 4.3.1	Aufbau einer Soxhlet-Extraktions-Apparatur.	51

Abbildung 4.4.1	Fotografien zur Apparatur der physikalischen Aktivierung: (i) Vertikaler Röhrenofen zur physikalischen Aktivierung sowie (ii) Quarzglasröhre, in welcher der Probenriegel während der Aktivierung gestellt wird.	53
Abbildung 4.4.2	Horizontaler Röhrenofen für die thermische Aktivierung von Hydrokohlen.	54
Abbildung 4.10.1	Messapparatur zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Tieftemperatur-Stickstoffsorption.	58
Abbildung 4.12.1	TOC-Analysator des Typs TOC_VCPH der Firma Shimadzu.	59
Abbildung 5.1.1	Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.	62
Abbildung 5.1.2	Ergebnisse der Boehm-Titration für aktivierte (a) sowie nicht aktivierte (na) Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 180 °C und 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.	63
Abbildung 5.1.3	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der reinen Schweinegülle (1a; 1b), der Schweinegülle nach hydrothormaler Carbonisierung (2a; 2b) und der aktivierten Hydrokohle aus Schweinegülle (3a; 3b).	65
Abbildung 5.1.4	(i) ¹³ C-Festkörper-NMR- und (ii) FTIR-Spektrum reiner Schweinegülle, hydrothermal carbonisierter Schweinegülle sowie aktivierter Hydrokohle aus Schweinegülle.	66
Abbildung 5.1.5	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.	67
Abbildung 5.1.6	Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse ausgewählter aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.	70
Abbildung 5.2.1	Einflussnahme von Ethanol, Aceton und <i>n</i> -Hexan auf die elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	72
Abbildung 5.2.2	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption extraktiv aufgereinigter, aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur und vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	73
Abbildung 5.3.1	Einteilung chaotroper und kosmotroper Salze in der Hofmeister-Reihe. ^[327]	75

Abbildung 5.3.2	Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (iii) KCl und (iv) BaI_2 , als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	76
Abbildung 5.3.3	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (iii) KCl und (iv) BaI_2 , als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	77
Abbildung 5.4.1	Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	80
Abbildung 5.4.2	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	81
Abbildung 5.5.1	Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach (i) einer, (ii) vier sowie (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit und 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.....	86
Abbildung 5.5.2	^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren von (i) nicht aktivierten und (ii) aktivierten Hydrokohlen sowie FTIR-Spektren von (iii) nicht aktivierten und (iv) aktivierten Hydrokohlen von reiner Schweinegülle, reinen Kokosnussschalen wie auch einer Mischung aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen.....	87
Abbildung 5.5.3	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.....	89
Abbildung 5.5.4	Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunden Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.	91
Abbildung 5.5.5	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% verschiedener trockener Biomassen als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	95

Abbildung 5.5.6	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit (i) 50 Gew.-% verschiedener trockener Biomassen als Additiv sowie (ii) in reiner Form ohne Schweinegülle (100 Gew.-%) bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	96
Abbildung 5.5.7	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption für die Aktivierung von Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen, bei verschiedenen Aktivierungszeiten sowie Aktivierungstemperaturen.	99
Abbildung 5.5.8	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten, und Reaktionstemperaturen nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.	101
Abbildung 5.5.9	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen, nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.	102
Abbildung 5.6.1	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse, sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	107
Abbildung 5.6.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen von reinen Kokosnussschalen (1a; 1b), Kokosnussschalen nach hydrolytischer Vorbehandlung (2a; 2b), Hydrokohle aus Kokosnussschalen nach dem zweistufigen HTC-Prozess (3a; 3b) und von Hydrokohle aus Kokosnussschalen nach dem einstufigen HTC-Prozess (4a; 4b).	108
Abbildung 5.6.3	Elektronenmikroskopische Aufnahmen aktivierter Hydrokohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess (1a – 1d) sowie aus dem einstufigen HTC-Prozess (2a – 2d).	109
Abbildung 5.6.4	¹³ C-Festkörper-NMR-Spektren zur Umwandlung von Kokosnussschalen in aktivierte Hydrokohlen mithilfe des (i) einstufigen und (ii) zweistufigen HTC-Prozesses sowie dazugehörige FTIR-Spektren für den (iii) einstufigen und (iv) zweistufigen HTC-Prozess.	110
Abbildung 5.6.5	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	112
Abbildung 5.6.6	Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse ausgewählter aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem (i) ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozess sowie nach (ii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	114

Abbildung 5.6.7	pH-Werte sowie TOC-Werte der Prozesswässer aus dem ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozess mit Kokosnussschalen.	116
Abbildung 5.6.8	Glucose-Gehalte und 5-HMF-Gehalte der Prozesswässer aus dem einstufigen beziehungsweise zwei stufigen HTC-Prozess mit Kokosnussschalen.	117
Abbildung 5.6.9	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) Kokosnussschalen, (ii) Kakaoschalen, (iii) Gärresten sowie (iv) Klärschlamm, nach dem ein- beziehungsweise zweistufigem HTC-Prozess.....	119
Abbildung 5.6.10	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärresten und Klärschlamm nach dem (i) ein- beziehungsweise (ii) zweistufigem HTC-Prozess.....	120
Abbildung 5.6.11	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierte Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	123
Abbildung 5.6.12	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	124
Abbildung 5.6.13	pH-Werte und TOC-Werte der Prozesswässer aus dem einstufigen und zweistufigen HTC-Prozess mit Schweinegülle.....	126
Abbildung 5.6.14	Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.....	127
Abbildung 5.6.15	Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	128
Abbildung 5.6.16	pH-Werte und TOC-Werte der Prozesswässer aus dem einstufigen und zweistufigen HTC-Prozess mit Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen.	130

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1.1	Übersicht der verwendeten Chemikalien.....	47
Tabelle 4.1.2	Übersicht der verwendeten Materialien.....	48
Tabelle 5.1.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.	68
Tabelle 5.2.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie extraktiv aufgereinigter, aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur und vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.	72
Tabelle 5.3.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) (NH ₄) ₂ HPO ₄ , (iii) KCl und (iv) BaI ₂ als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	78
Tabelle 5.4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	83
Tabelle 5.5.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.....	92
Tabelle 5.5.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% verschiedener trockener Biomassen als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.....	97
Tabelle 5.5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen, bei verschiedenen Aktivierungszeiten sowie Aktivierungstemperaturen.	100
Tabelle 5.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen, nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.	103

Tabelle 5.6.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C und (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.....	113
Tabelle 5.6.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärresten sowie Klärschlamm nach dem (i) ein- beziehungsweise (ii) zweistufigen HTC-Prozess.....	121
Tabelle 5.6.3	Prozesswasseranalytik des ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozesses mit Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärreste sowie Klärschlamm.....	122
Tabelle 5.6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C und (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.	125
Tabelle 5.6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.....	129

Formelverzeichnis

Formel 3.1.1	Bestimmung des Sauerstoffgehalts in der elementaren Zusammensetzung.....	34
Formel 3.2.1	Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Carboxylgruppen mittels Boehm-Titration.....	35
Formel 3.2.2	Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Lactonen mittels Boehm-Titration.....	35
Formel 3.2.3	Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Phenolen mittels Boehm-Titration.....	35
Formel 3.4.1	Berechnung der Energiezustände mit Bezug auf die feldabhängige Energiedifferenz.....	38
Formel 3.4.2	Berechnung der Population unterschiedlicher Energieniveaus mithilfe der Boltzmann-Verteilung.....	38
Formel 3.6.1	Isothermengleichung nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER.	42
Formel 3.6.2	Verhältnis der Adsorptions- und Verflüssigungswärme in der zweiten und höher adsorbierenden Schicht(en).	42
Formel 3.6.3	Lineare Isothermengleichung nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER.....	43
Formel 3.6.4	Berechnung der spezifischen Oberfläche.	43
Formel 3.6.5	Berechnung der molekularen Querschnittsfläche.	43

1 Einleitung und Motivation

Erhöhte Kohlenstoffdioxid-Emissionen als Folge der stetig wachsenden Weltbevölkerung und der damit einhergehende Mehrbedarf an Energie und Mobilität stellen eines der größten Probleme der gegenwärtigen Menschheit dar.^[1]

Das ubiquitäre CO₂ ist für die globale Erderwärmung sowie für die immer extremer werdenden Klimabedingungen und den damit eng verbundenen Wetterphänomenen verantwortlich.^[2-3] Mit der Verabschiedung des Pariser Klimaabkommens im Jahr 2015, sollten Strategien entwickelt werden, mit denen es möglich ist, die durchschnittliche globale Erderwärmung auf unter 2 °C zu reduzieren.^[4-5] Dies soll durch verringerte Emissionen von Treibhausgasen und der Etablierung erneuerbarer Energieträger realisiert werden. Die Notwendigkeit ressourcenschonender Alternativen wird durch das immer frühere Erreichen des Erdüberlastungstages verdeutlicht. In entsprechende Berechnungen fließt der Verbrauch an Ackerland, Holz und Fischgründen, genauso wie der Flächenverbrauch und die CO₂-Emissionen mit ein. Im Jahr 2019 waren bereits am 29. Juli sämtliche zur Verfügung stehenden Ressourcen aufgebraucht.^[6] Unter Berücksichtigung des aktuellen Ressourcenverbrauchs wären 1,75 Erden notwendig, um den Ansprüchen Rechnung tragen zu können.^[6] Neben der Etablierung erneuerbarer Energieträger, erscheint die Entwicklung von alternativen, nicht erdölbasierten Kohlenstoffmaterialien (z. B. Aktivkohle, Katalysatorträger, Elektrodenmaterialien oder Energiespeicher; Genaueres in *Kapitel 2.6*) als ein richtungsweisender Lösungsansatz, um die anspruchsvollen aber dennoch notwendigen Ziele des Klimaabkommens erreichen zu können.^[7-25] Ein in großen Mengen verfügbarer Rohstoff ist Gülle (ca. 10 Mio. t/a), welcher zur Herstellung von Biokohlen in Betracht gezogen werden könnte.^[26] Zur Umwandlung von Biomassen in Biokohlen haben sich im Wesentlichen die Pyrolyse und die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) als Standardverfahren erwiesen.^[27-28] Seit Kurzem gewinnen die Vapothermale Carbonisierung (VTC) und die Torrefizierung immer mehr an Bedeutung. Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Biokohle werden in *Kapitel 2.1* näher erläutert. Von allen genannten Verfahren ermöglichen die HTC und die VTC den Einsatz von feuchten Biomassen (z. B. Klärschlamm oder Gülle) als Ausgangsmaterial.^[29-35] Eine hydrothermale Umsetzung von Gülle kann dem regionalen Überangebot entgegenwirken, da neben der Entwicklung alternativer Kohlenstoffmaterialien auch die Transportbarkeit in nährstoffärmere Regionen gewährleistet wird. Zusätzliche Motivation zur Realisierung dieses Vorhabens garantiert die Düngemittelverordnung, welche Verstöße mit einem Bußgeld von bis

zu 150.000 € ahndet.^[26] Zudem entsteht durch die Verwendung von Gülle und anderen Abfallstoffen (z. B. Gärreste und Klärschlamm) kein Interessenskonflikt im Hinblick auf die Teller-Tank-Diskussion. In der Teller-Tank-Diskussion wird die energetische Verwertung sowie die Herstellung von anderen Wertstoffen aus Biomassen kritisch betrachtet, wenn diese andernfalls in der Nahrungsmittelindustrie Verwendung finden können.^[36] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Ansätze untersucht, um landwirtschaftliche Abfallstoffe in hochporöse Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen zu überführen. Die aus dem HTC-Prozess gewonnenen Biokohlen (Hydrokohlen) haben mit etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ eine sehr geringe spezifische Oberfläche, weshalb zur Herstellung von hochporösen Biokohlen eine anschließende Aktivierung erforderlich ist.^[37] Poröse Biokohlen verfügen über große spezifische Oberflächen, sodass sie beispielsweise als Sorptionsmittel oder Katalysatorträger verwendet werden können (*Kapitel 2.6*). Zu Beginn der Untersuchungen erfolgt die Bestimmung der optimalen Prozessparameter, da diese den größten Einfluss auf den HTC-Prozess ausüben (*Kapitel 2.4*). Unerwünschte Begleitstoffe, die nach dem HTC-Prozess auf den Hydrokohlen verbleiben, haben einen negativen Einfluss auf den anschließenden Aktivierungsprozess. Aus diesem Grund wird geprüft, ob durch eine extraktive Aufreinigung der generierten Hydrokohlen, große spezifische Oberflächen erreicht werden können. Darüber hinaus wirkt sich der geringe Feststoffanteil in der Gülle negativ auf die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen aus. Daher werden Salze und biogene Reststoffe (z. B. Gärreste, Reishülsen, Klärschlamm) als Additiv im HTC-Prozess getestet. Abschließend werden mögliche Verbesserungen der Hydrothermalen Carbonisierung geprüft. So werden beispielsweise HTC-Versuche in einer Labormikrowelle durchgeführt. Somit können Versuche auch unter einer Stunde Reaktionszeit durchgeführt werden. Zudem wird das Potential eines zweistufigen HTC-Prozesses untersucht. Neben der intensiveren Carbonisierung der eingesetzten Biomassen, soll durch die hydrolytische Vorbehandlung Glucose und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) im Prozesswasser gebildet werden. Weiterhin erfolgt die Herstellung von Aktivkohlen unter Zuhilfenahme verschiedener Aktivierungsmethoden. Dazu werden die Biomassen ohne vorangegangene hydrothermale Behandlung mittels Pyrolyse und physikalischer Aktivierung zu Aktivkohle umgesetzt. Abschließend wird im Anschluss an den HTC-Prozess die thermische Aktivierung mittels Pyrolyse getestet.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Transformierung von Biomassen in Hydrokohlen mittels (HTC) behandelt. Dazu werden die Reaktionen, die während der HTC ablaufen, im Detail beschrieben. Ferner wird die hydrothermale Umsetzung an den Standardsubstraten Cellulose, Lignin und Hemicellulose veranschaulicht. Darüber hinaus werden weitere Carbonisierungsmethoden vorgestellt und mit der HTC verglichen. Abschließend werden Möglichkeiten und Konzepte aufgezeigt, wie die resultierenden Produktströme (i) Prozesswasser und (ii) Hydrokohle gewinnbringend verwertet werden können.

2.1 Biokohleherstellung

Die HTC und die Pyrolyse repräsentieren die am häufigsten angewendeten Verfahren zur Herstellung von Biokohle aus diversen Biomassen.^[27-28] Zudem existieren mit der Vapothermalen Carbonisierung (VTC) und der Torrefizierung zwei weitere Möglichkeiten zur Überführung von Biomasse in Biokohle.^[38-41] Mithilfe des in *Abbildung 2.1.1* dargestellten van Krevelen-Plots können die vier Verfahren anschaulich dargestellt werden.

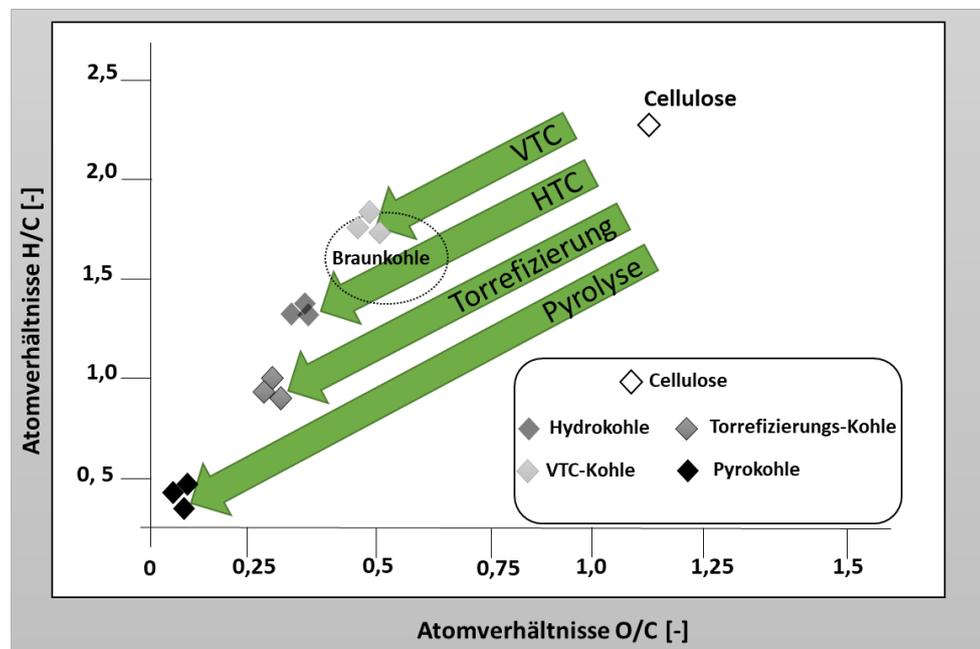


Abbildung 2.1.1 Schematische Darstellung der verschiedenen Carbonisierungsverfahren zur Umwandlung von Cellulose in Biokohle.^[20]

Bei allen vier Verfahren werden bei verschiedenen Reaktionsbedingungen unterschiedlich viele sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen (z. B. Ester, Ether, Alkohole) von der Oberfläche des Ausgangsmaterials entfernt. Verglichen mit der Pyrolyse und der Torrefizierung erfolgen die HTC und die VTC bei *moderaten* Reaktionsbedingungen. Die hieraus erhaltenen Kohlen haben noch einen hohen Anteil an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Die Pyrolyse und die Torrefizierung werden hingegen bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt, sodass hier eine höhere Defunktionalisierung erfolgt, welches sich im hohen Kohlenstoffanteil der gebildeten Produkte widerspiegelt.^[41-44]

2.1.1 Hydrothermale Carbonisierung

Die HTC beschreibt eine Methode der Biokohlenherstellung, bei der die Biomasse von Feuchtigkeit umgeben ist. Das Verhältnis von Biomasse zu Feuchtigkeit beträgt mindestens 1:8. Die Versuche erfolgen in einem Temperaturfenster von 180 – 250 °C in einem Druckautoklaven, wobei die Reaktionszeit von einer Stunde bis zu 24 Stunden stark variieren kann. Aufgrund des hohen Feuchtigkeitsanteils, kann während des HTC-Prozesses ein autogener Druck von bis zu 50 bar auftreten.^[45-46] HTC-Versuche zeichnen sich durch die Anwesenheit von stark überhitztem (etwa 250 °C) und unter Druck (über 1 bar) stehendem Wasser aus. Der thermodynamische Zustand des Wassers liegt dabei unterhalb des kritischen Drucks und der kritischen Temperatur. Der Zustand des Wassers kann somit als subkritisch beschrieben werden (*Abbildung 2.1.2*).^[47-48]

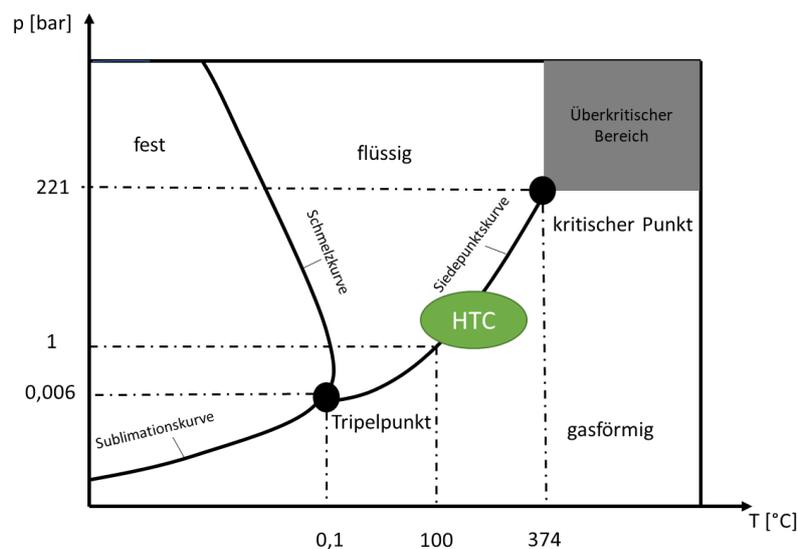


Abbildung 2.1.2 Phasendiagramm von Wasser zur Einordnung der Reaktionsbedingungen während des HTC-Prozesses.^[48]

Weiterhin verfügt subkritisches Wasser über eine höhere H^+ -Konzentration als flüssiges Wasser, sodass es als optimales Reaktionsmedium für säurekatalysierte Reaktionen (z. B. Hydrolyse) ohne Säurezusatz angesehen werden kann.^[49]

In der HTC werden die morphologischen Strukturen der Biomasse aufgebrochen. Wasserspeicher sowie chemisch gebundenes Wasser im Biomaterial werden frei und vermischen sich 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. Der Kohlenstoff, welcher ursprünglich ausschließlich in der Biomasse vorhanden war, reichert sich in der flüssigen Phase an. So können beispielsweise unpolare Stoffe während der HTC im Prozesswasser gelöst werden, sodass diese ebenfalls hydrothermal umgesetzt werden (*Abbildung 2.1.3*).^[50-52]

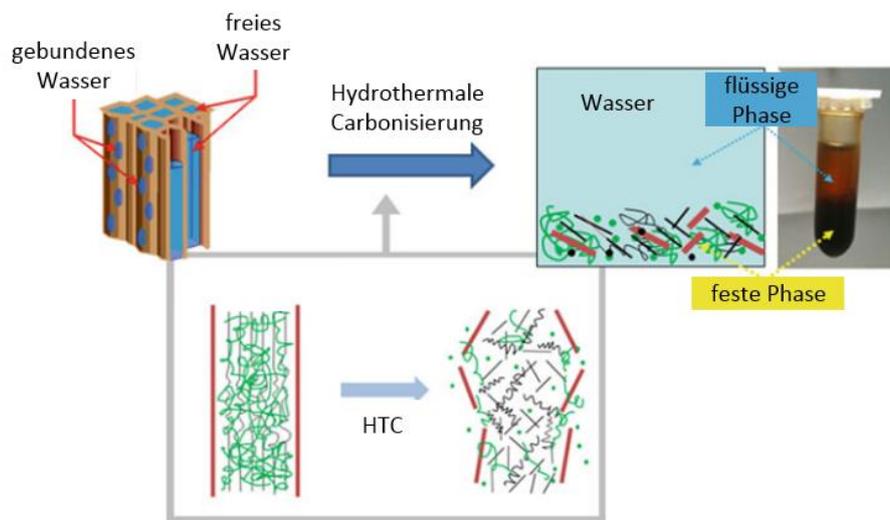


Abbildung 2.1.3 Änderung der morphologischen Struktur von Lignocellulose unter subkritischen Reaktionsbedingungen während des HTC-Prozesses.^[50]

Die HTC ermöglicht eine Carbonisierung von harten und weichen Biomassen innerhalb weniger Stunden. Unter natürlichen Bedingungen wird hierfür ein Zeitfenster von mehreren Millionen Jahren benötigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim natürlichen Prozess andere Bedingungen vorliegen und der Druckaufbau nur sehr langsam erfolgt.^[52] Der Druck während des HTC-Prozesses ist zur Erzeugung eines subkritischen Reaktionsmediums von entscheidender Bedeutung. In *Abbildung 2.1.4* sind die drei unterschiedlichen Produktphasen zu sehen, welche im Verlauf des HTC-Prozesses entstehen. Infolge der Defunktionalisierung des Ausgangsmaterials während des HTC-Prozesses, entstehen in geringen Mengen Gase (z. B. Kohlenstoffdioxid, Methan und auch Wasserdampf).^[53] Die Mengen an gebildeten Gasen betragen nur wenigen Millilitern, sodass sie für eine weitere

Verwendung nicht von Interesse sind. Die größte Produktphase stellt die wässrige Phase (Prozesswasser) dar, welche eine hohe Anzahl an gesundheits- und umweltschädlichen Verbindungen enthält.^[54-56]

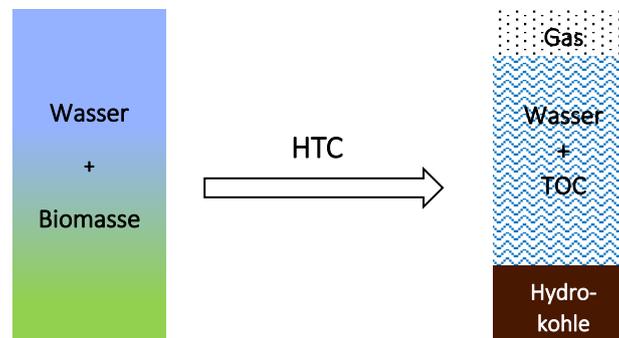


Abbildung 2.1.4 Schematische Darstellung des HTC-Prozesses und die hieraus resultierenden Produktströme.

Zur Einordnung des Kontaminierungsgrades des Prozesswassers können die Summenparameter TOC (Total Organic Carbon), CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf) verwendet werden.^[57] Der TOC-Wert gibt an, welche Menge an organischen Kohlenstoffverbindungen sich im Prozesswasser befindet.^[54-55] In Oberflächengewässern beträgt der TOC-Grenzwert nach der Abwasseremissionsverordnung 20 mg/l, wohingegen HTC-Prozesswässer bis zu hundertmal höhere TOC-Werte erreichen kann.^[58] Ein industrieller HTC-Betrieb würde eine entsprechende Prozesswasseraufbereitung erfordern. So verwendeten beispielsweise CATALKOPRU ET AL in Recyclingversuchen HTC-Prozesswässer aus gepressten Weintrauben, Orangen und Geflügelstreu bis zu viermal und konzentrierten die Anteile an organischen Verbindungen somit auf. Auf diese Weise konnten gering ansteigende Feststoffausbeuten an Hydrokohlen erreicht werden, welche sich jedoch mit fortlaufendem Recyclingversuch kaum in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterschieden. Dies ist vermutlich auf die bereits im Prozesswasser vorliegende Menge an TOC zurückzuführen, welche dem HTC-Prozess dann erneut zur Verfügung steht.^[59]

Weiterhin besteht die Möglichkeit Wertstoffe (z. B. Stickstoff oder Phosphor) im Prozesswasser anzureichern. Dabei liegt Stickstoff als Ammoniumion (NH_4^+) und Phosphor als Phosphation (PO_4^{3-}) vorliegen. Die Rückgewinnung von Ammonium sowie Phosphat aus dem HTC-Prozesswasser von Schweinegülleversuchen war zentraler Bestandteil in der von EKPO ET AL. durchgeführten Arbeit. Sie fanden heraus, dass im Prozesswasser vorwiegend Ammonium vorliegt. Phosphat hingegen adsorbiert auf der Oberfläche der Hydrokohle und kann durch einen sauren Aufschluss desorbiert werden.^[60]

Von WARK ET AL. wurde im Rahmen des deutsch-niederländischen Interreg Projekts *GRÜNE KASKADE* eine weitere Dissertation angefertigt, die sich mit der Prozesswasseraufbereitung befasst.^[56] Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Identifizierung von Stoffklassen in verschiedenen Prozesswässern, unter Zuhilfenahme eines ultrahochauflösenden Massenspektrometers. Ein weiterer zentraler Aspekt der Arbeit bestand in der Aufbereitung des Prozesswassers mittels verschiedener Methoden. Zum einen wurde dies mit der Photo-Fenton Reaktion getestet, die den Einsatz von Eisen(II)salzen, Wasserstoffperoxid und UV-Licht erfordert. Im zweiten Lösungsansatz wurde das Prozesswasser unter Anwendung der Mikroalge *Chlorella vulgaris* aufbereitet. Sowohl der chemische als auch der mikrobiologische Lösungsansatz führte zu einer verringerten Kontamination des Prozesswassers. Ein signifikant schnellerer Abbau der schädlichen Substanzen erfolgte mit der Photo-Fenton Reaktion, bei der CO₂ und H₂O als Folgeprodukte entstehen. Die Mikroalgen wiederum bilden während der Schadstoffdegradation Fettsäuren, die für die Kosmetik- und Lebensmittelindustrie von Interesse sind. Die Extraktion der Fettsäuren aus den Algen ist jedoch sehr aufwendig, weshalb weitere Forschungen zur Optimierung erforderlich sind.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation liegt auf dem Wunschprodukt der HTC, der Hydrokohle. Die Prozesswasseraufbereitung wird lediglich in *Kapitel 4.6* behandelt. Möglichkeiten, wie sich durch einen vorgeschalteten Hydrolyseschritt Wertstoffe (z. B. Glucose oder 5-HMF) in das Prozesswasser transferieren lassen, werden dort erörtert.

Verglichen mit der Pyrolyse erfolgt die Carbonisierung während des HTC-Prozesses bei wesentlich moderateren Reaktionsbedingungen. Dies hat zur Folge, dass die entstandene Hydrokohle über eine hohe Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen verfügt und der chemischen Zusammensetzung von Braunkohle ähnelt.^[61-62] Erstmals wurde der Prozess der HTC 1913 von FRIEDRICH BERGIUS am Modellsubstrat Cellulose beschrieben, wofür er 1931 den Chemienobelpreis erhielt (*Abbildung 2.1.5*).^[63-64]

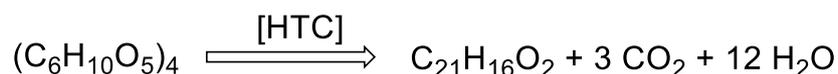


Abbildung 2.1.5 Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose nach BERGIUS.^[63-64]

Allerdings widmete sich BERGIUS sich nur geringfügig den organischen Stoffen im Prozesswasser. Im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung des HTC-Prozesses ist die Aufreinigung des Prozesswassers allerdings erforderlich, da es in Relation zum Hauptprodukt, der Hydrokohle, in mindestens achtfacher Menge vorhanden ist.

Fälschlicherweise wurde bis zum Beginn der 2000er Jahre davon ausgegangen, dass es sich bei der HTC um einen exothermen Prozess handelt. Dies ist nicht der Fall, da zu Beginn Energie in Form von Wärme in das System eingebracht wird. In Relation zu der freiwerdenden Energiemenge beläuft sich die Energiebilanz auf nahezu null. Die Herstellung von Biokohlen unter Anwendung der HTC erwies sich in Konkurrenz zu den kostengünstigeren, erdölbasierten Produkten als nicht rentabel.^[27-28, 65] In der vergangenen Dekade wurde die Forschung hinsichtlich des HTC-Verfahrens intensiviert, was primär auf das Bestreben des Pariser Klimaabkommens zurückzuführen ist. Dieses sieht die Etablierung nachwachsender Rohstoffe und die nachhaltige Herstellung von alternativen Kohlenstoffmaterialien vor.^[5] Insbesondere die Arbeitsgruppen um Prof. Dr. Andrea Kruse^[66-73] und Prof. Dr. Dr. h.c. Markus Antonietti^[74-79] trugen mit ihren Arbeiten dazu bei, dass das Verfahren für die Verarbeitung biogener Reststoffe von hohem wissenschaftlichen Interesse ist. Ein großer Vorteil des HTC-Verfahrens besteht darin, dass nahezu jede Biomasse als Ausgangsmaterial ohne vorherige Trocknung oder Aufbereitung verwendet werden kann. In *Abbildung 2.1.6* ist ein beispielhafter, schematischer HTC-Kreislauf dargestellt. Die Landwirtschaft stellt die Biomasse(n) (z. B. Gülle, Gärreste, Grasverschnitt) für den HTC-Prozess zur Verfügung. Nach Beendigung des HTC-Prozesses werden das Prozesswasser und die Hydrokohle separiert.

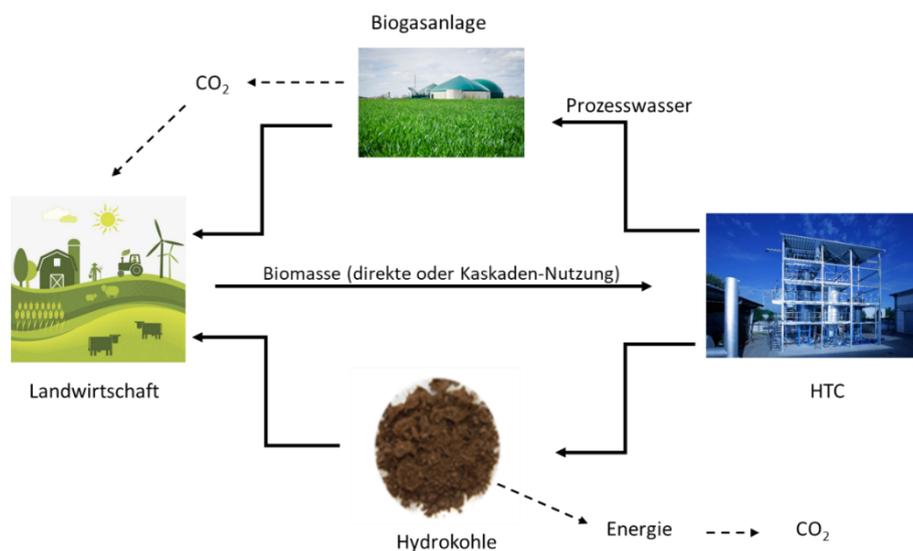


Abbildung 2.1.6 Schematische Darstellung eines HTC-Kreislauf-Verfahrens.^[33]

Die gewonnene Hydrokohle ist aufgrund des vergleichsweise geringen Carbonisierungsgrades gegenüber hohen Temperaturen bei aeroben Bedingungen nicht stabil, sodass ein Einsatz als Sorbens zur Aufreinigung von Abwasser oder Abgasen nicht direkt in Betracht

gezogen werden kann. Aufgrund des braunkohleähnlichen Charakters wurde die Hydrokohle zu Beginn zur Energiegewinnung eingesetzt. Dieses Vorhaben ist jedoch nicht zielführend, da bei der Verbrennung von Hydrokohlen große Mengen CO₂ emittiert werden.^[80] Weiterhin werden Hydrokohlen als mögliche Bodenverbesserer beziehungsweise Pflanzenhilfsstoffe getestet, sodass durch eine Kohlenstoffsequestrierung eine potentielle CO₂-Senke erzeugt werden kann. Allerdings ist ein großflächiger Einsatz von Hydrokohlen als Bodenverbesserer nicht realisierbar, da nach §5 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (2012) Hydrokohlen als Abfall zu behandeln sind, da diese aus Abfallstoffen hergestellt werden.^[81]

Vielversprechender ist die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen, die in verschiedensten Bereichen als alternative Kohlenstoffmaterialien (z. B. Katalysatorträger, Elektrodenmaterial oder Adsorbens) eingesetzt werden können. In *Kapitel 2.5* werden verschiedene Möglichkeiten zur Aktivierung von Hydrokohlen vorgestellt und miteinander verglichen. In *Kapitel 2.6* werden mögliche Anwendungsbereiche für aktivierte Hydrokohlen vorgestellt.

2.1.1.1 Zweistufige Hydrothermale Carbonisierung

Bei der Durchführung eines zweistufigen HTC-Prozesses erfolgt im ersten Prozessschritt die Aufbereitung der eingesetzten Biomasse mittels Hydrolyse (100 – 175 °C). Im zweiten Prozessschritt erfolgt die hydrothermale Umsetzung zur Hydrokohle. Während der Hydrolyse werden unter Einsatz von Wasser Ether- und Esterbindungen in der Biomasse gespalten (siehe auch *Kapitel 2.3*), weshalb infolge der moderaten Degradation die Ausgangsbiomasse für die HTC leichter zugänglich ist. FAKKAEW ET AL. konnten ermitteln, dass (i) lange Reaktionszeiten während der HTC (weniger als zwei Stunden) nicht erforderlich sind und (ii) die Integration eines Hydrolyseschrittes den Energieeintrag gegenüber der konventionellen HTC um 25 % senkt. Weiterhin haben FAKKAEW ET AL. in ihrer Arbeit herausgefunden, dass unter Anwendung des zweistufigen HTC-Prozesses 5-HMF im Prozesswasser angereichert wird, was mit den Ergebnissen in *Kapitel 5.6* übereinstimmt.^[82] In der konventionellen einstufigen HTC hingegen ist eine Anreicherung von 5-HMF im Prozesswasser nur schwer realisierbar, da die intensiveren Reaktionsbedingungen die Herstellung von Hydrokohle aus dem intermediären 5-HMF mittels Polykondensationsreaktionen begünstigen (*Kapitel 2.3*). Die Herstellung von 5-HMF aus komplexen Biomassen würde das HTC-Verfahren als perspektivischen Prozess, hinsichtlich der Umwandlung von biogenen Rest- und Abfallstoffen attraktiver gestalten. In vielen Arbeiten wurde 5-

HMF bereits als Plattformchemikalie getestet, die über das Potential verfügt erdölbasierte Materialien zu substituieren (*Kapitel 2.6*).^[83-86] In *Abbildung 2.1.7* sind der schematische Ablauf der konventionellen einstufigen HTC und der zweistufigen HTC gegenübergestellt.

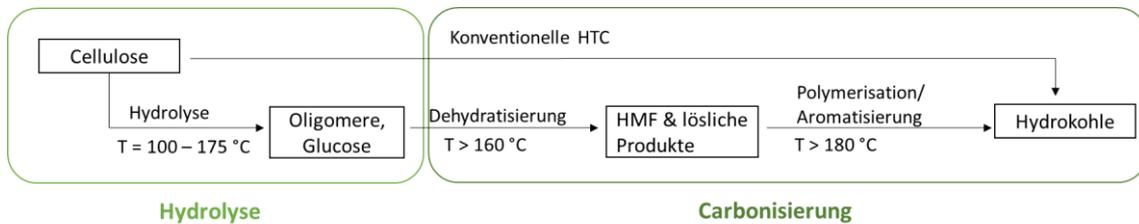


Abbildung 2.1.7 Schematische Darstellung des Ablaufs eines zweistufigen HTC-Prozesses am Beispiel von Cellulose.^[82]

2.1.1.2 Mikrowellenunterstützte Hydrothermale Carbonisierung

Ein Vorteil der mikrowellenunterstützten HTC, gegenüber der konventionellen Autoklavensynthese, ist die schnellere, energieeffizientere und kostengünstige Durchführung der Reaktion. Außerdem kann der Energieeintrag besser kontrolliert werden, wodurch mögliche Folgereaktionen, wie sie beispielsweise bei der Autoklavensynthese ablaufen, ausgeschlossen werden können.^[87-88] Durch das sehr langsame Abkühlen des Edelstahlautoklaven wird das Reaktionsgemisch im Autoklaven selbst nach Beendigung des HTC-Versuchs weiter erwärmt. Folglich können auch nach Beendigung der Reaktion Decarboxylierungs- und Dehydratisierungsreaktionen auftreten. Ebenso sind weitere Polymerisationsreaktionen zur Hydrokohle möglich.

Die Vorteile der Mikrowellenchemie liegt in den Mechanismen der Wärmeentwicklung des Reaktionsmediums durch Mikrowellenstrahlung. Die Mikrowellenstrahlung sorgt für ein sich schnell änderndes und alternierendes elektrisches Feld, in dem polare Moleküle (z. B. Wassermoleküle) versuchen sich zu orientieren. Durch die so entstehenden Rotationen, Zusammenstöße und Reibungen zwischen den Molekülen kommt es zu einer Wärmeentwicklung.^[89] Das schnelle Erreichen der Zieltemperatur durch die Anwendung von Mikrowellenstrahlen ist auf den Temperaturgradienten von der Gefäßwandung hin zum Kern des Reaktionsmediums zurückzuführen. Nicht die direkte Absorption der Mikrowellenstrahlung, sondern die effektive Erwärmung des Reaktionsmediums ist ausschlaggebend für die verbesserte Reaktionsführung gegenüber der konventionellen Autoklavensynthese.^[89]

Die mikrowellenunterstützte HTC ist in einigen Arbeiten zentraler Gegenstand der Forschung.^[90-91] ELAIGWU ET AL. untersuchten die mikrowellenunterstützte HTC an

lignocellulosen Abfallstoffen sowie Glucose.^[92-94] GUIOTOKU ET AL. verwendeten in ihren Untersuchungen ebenfalls lignocellulose Abfallstoffen als Ausgangsmaterial für die mikrowellenunterstützte HTC.^[95-96] Allerdings war die Herstellung aktivierter Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen nicht zentraler Bestandteil in den Arbeiten beider Forschungsgruppen.

2.1.1.3 Vapothermale Carbonisierung

Die Vapothermale Carbonisierung (VTC) findet wie die HTC bei Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C statt, unterscheidet sich dabei jedoch im verwendeten Reaktionsmedium. Während der HTC wird heißes, komprimiertes Wasser als Reaktionsmedium verwendet, während bei der VTC gesättigter Wasserdampf als Reaktionsmedium genutzt wird.^[40, 97] Obwohl sich keine genaue Aussage darüber treffen lässt, ob flüssiges Wasser oder gesättigter Wasserdampf bei der Aufbereitung der eingesetzten Biomasserohstoffe wirksamer ist, haben beide Verfahren ihre Vorteile. So ermöglicht die hohe Wasserdichte im HTC-Prozess eine höhere Wärmeübertragung, während der Wasserdampf schneller in das Porensystem eindringen kann.^[39] Die verringerte Wasserdichte in der VTC ermöglicht zudem einen höheren Feststoffgehalt, da der Kohlenstoffverlust in der wässrigen Phase deutlich geringer ist. Allerdings ist der Kohlenstoffgehalt in der VTC-Kohle wesentlich geringer als in der HTC-Kohle, da unter subkritischen Reaktionsbedingungen eine intensivere Carbonisierung der Ausgangsbiomasse erfolgt.^[97]

2.1.2 Pyrolyse

Während der Pyrolyse wird die Biomasse durch Erhitzen unter Sauerstoffausschluss zersetzt, wobei Sauerstoff aus der eingesetzten Biomasse nicht vernachlässigt werden darf. Anhand der Reaktionstemperatur wird die Pyrolyse in Tieftemperatur- (bis 500 °C), Mitteltemperatur- (500 – 800 °C) und Hochtemperaturpyrolyse (> 800 °C) unterteilt.^[98-99] Gemessen an der Reaktionszeit, kann zudem in langsame Pyrolyse und Flashpyrolyse unterschieden werden.^[100] Es besteht zudem die Möglichkeit, trockene Biomassen mittels Torrefizierung in Biokohlen zu überführen. Die Torrefizierung beschreibt ein partielles Pyrolyseverfahren, das bei Temperaturen zwischen 250 °C und 300 °C durchgeführt wird.^[38, 101] Die Pyrolyse unterscheidet sich im Wesentlichen von der HTC darin, dass nur trockene Biomassen eingesetzt werden und für die Umwandlung der Biomasse in

Pyrokohle signifikant höhere Temperaturen erforderlich sind. Hauptprodukte des Pyrolyseverfahrens sind Pyrokohle, Gas und geringe Mengen an Ölen, die eine hohe Anzahl an phenolischen Verbindungen aufweisen.^[102] Wie bei der HTC hat die Reaktionstemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionen, die während der Pyrolyse ablaufen (Decarboxylierung, Dehydratisierung und Kondensation). Zudem können aufgrund unterschiedlicher Temperaturprofile im Pyrolysereaktor parallel ablaufende Reaktionsmechanismen auftreten. Durch die Abwesenheit einer wässrigen Umgebung, wie es im HTC-Prozess der Fall ist, kann kein subkritisches Reaktionsmedium ($p > 1 \text{ bar}$; $T \sim 250 \text{ °C}$) entstehen. Entsprechend laufen während der Pyrolyse radikalische, statt ionische Reaktionen ab.^[103] Ferner wird durch die wässrige Umgebung im ersten Schritt des HTC-Prozesses die Hydrolyse von Biomakromolekülen hervorgerufen. Hierbei werden Oligosaccharide, Hexosen, Pentosen und Fragmente des Lignins gebildet, welche die Initiierung unterschiedlicher chemischer Reaktionswege und möglicher Produkte zulassen.^[104] Die verschiedenen Reaktionsmechanismen, im Verlauf der HTC, werden in *Kapitel 2.3* näher betrachtet. Bei der trockenen Zersetzung von Cellulose wird beispielsweise Anhydroglucose gebildet, wohingegen 5-HMF bei der HTC als ausschlaggebendes Zwischenprodukt entsteht.^[102] Die während des Pyrolyseprozesses gebildete Pyrokohle verfügt über eine Vielzahl an hochkondensierten aromatischen Strukturen.^[103] Im Vergleich hierzu besitzt die Hydrokohle eine deutlich geringere aromatische Struktur und ist gegenüber hohen Temperaturen und äußeren Umwelteinflüssen weniger stabil als Pyrokohlen.^[105-106] Allerdings können Pyrokohlen eine hohe Anzahl an Schwermetallen aufweisen. Schwermetalle sind gegenüber hohen Temperaturen inert und können während des Pyrolyseprozesses nicht abgebaut werden.^[107-108] Während des HTC-Prozesses können wiederum Schwermetalle in das Prozesswasser transferiert werden, sodass Hydrokohlen wesentlich geringere Schwermetallgehalte aufweisen. Allerdings verdeutlicht dies auch die Notwendigkeit, dass für eine ökologische und ökonomische Anwendung des HTC-Prozesses Lösungen zur Prozesswasseraufbereitung gefunden werden müssen.

2.2 Rohstoffe für die Hydrothermale Carbonisierung

Für die HTC können nahezu alle Biomassen als Rohstoffe in Betracht gezogen werden, wobei lignocellulose Biomassen am häufigsten verwendet werden. Diese Art der Biomasse entspricht einem Verbundmaterial, welches sich aus den Grundbausteinen Lignin, Cellulose und Hemicellulose zusammensetzt. Die jeweiligen Anteile können von Biomasse zu Biomasse stark variieren.^[109-111] Generell werden Pflanzen, Tiere sowie deren Rückstände und Absonderung als Biomasse aufgefasst. Die Biomassen werden hierbei in drei Klassen unterteilt. Die primäre Biomasse bildet sich durch Photosynthese und beinhaltet alle Pflanzenmassen, wohingegen die sekundäre Biomasse aus der Umwandlung von kohlenstoffhaltigen Stoffen in andere Organismen entsteht. Ein klassisches Beispiel der sekundären Biomasse ist Gülle. Unter tertiärer Biomasse werden primäre und sekundäre Biomassen gefasst, die technisch verarbeitet werden. Weiterhin können Biomassen in harte (hoher Ligninanteil – z. B. Kokosnussschalen) und weiche Biomassen (geringer Ligninanteil – z. B. Gülle) unterteilt werden.^[47] Aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der jeweiligen Biomasse resultieren unterschiedliche Eigenschaften, die den HTC-Prozess und die gebildete Hydrokohle in unterschiedlichster Weise beeinflussen. Insbesondere der pH-Wert ist von großer Bedeutung, da er die hydrolytische Spaltung der Biomakromoleküle steuern kann.^[112] Allgemein wird der HTC-Prozess in Bezug auf die Bildung von organischen Säuren (z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Levulinsäure) als autokatalytisch angesehen, was zu einem verringertem pH-Wert im Prozess führt.^[113] Weiterhin können Säuren oder Basen als Katalysatoren im HTC-Prozess verwendet werden, was zum einen die Erhöhung der Ionenstärke bewirkt und zum anderen die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt.^[113] In ihrer Arbeit zur hydrothermalen Umsetzung von Cellulose, unter Einsatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Natriumhydroxid und Calciumhydroxid in verschiedenen Konzentrationen, konnten LU ET AL. feststellen, dass alle Additive mit zunehmender Konzentration die glykosidische Bindung in Cellulose schneller aufspalten. Folglich wird die Zersetzung von Cellulose beschleunigt, wodurch eine erhöhte Ausbeute an Glucose erzielt wird. Darüber hinaus stellten sie fest, dass die Präsenz von Säuren die Dehydratisierung verstärkt, was einen signifikant geringeren Sauerstoffgehalt zur Folge hat. Ebenfalls konnte durch die additive Zugabe von Säure eine verstärkt ablaufende Decarboxylierung detektiert werden, die sich negativ auf den Kohlenstoffgehalt in der Hydrokohle auswirkt.^[114] Während niedrige pH-Werte die Hydrolyse und Dehydratisierung katalysieren, konnten YANG ET AL in ihrer Arbeit eine Zersetzung des Lignins bei

hohen pH-Werten beobachten. Die Autoren untersuchten die hydrothermale Umsetzung von Nüssen und Schalen bei einem pH-Wert zwischen 4 und 13 und fanden heraus, dass ein pH-Wert von 13 die Feststoffausbeute deutlich verringert. Bei den anderen pH-Werten sind keine nennenswerten Veränderungen aufgetreten. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass zersetztes Lignin in die wässrige Phase übergeht.^[115]

Neben dem pH-Wert kommt auch der Konzentration, in der die eingesetzten Biomassen vorliegen, eine wichtige Rolle zu. KNEŽEVIĆ ET AL. zeigten, dass hohe Anfangskonzentrationen an Glucose die Bildung von 5-HMF begünstigen.^[116] Aus 5-HMF werden im weiteren Verlauf des HTC-Prozesses durch Polykondensationsreaktionen aromatische Strukturen gebildet. Zu hohe Konzentrationen des Ausgangssubstrats können zu unvollständigen Hydrolysereaktionen führen, woraufhin die nicht zersetzten Stoffe aus der Ausgangsbio-masse polymerisieren.^[109] SEVILLA ET AL. haben beobachtet, dass hohe Konzentrationen an Cellulose als Ausgangsmaterial die Hydrokohlenausbeute verringern. Es entstehen Feststoffe mit hohen O/C- und H/C-Verhältnissen. Dies ist auf die Bildung großer Mengen an Monomeren zurückzuführen, da der Hydrolyseschritt unvollständig ist.^[117] Generell nimmt die Partikelgröße der Hydrokohlen mit steigender Substratkonzentration zu, da hohe Konzentrationen an gelöstem Substrat schnelle Polymerisationen fördern, was sich in der Agglomeration von Mikrokugeln widerspiegelt.^[118-119]

2.3 Hydrothermale Umwandlung von Biomassen zu Hydrokohlen

Während der Hydrothermalen Carbonisierung treten im Wesentlichen vier Hauptreaktionen auf: (i) Hydrolyse, (ii) Dehydratisierung, (iii) Decarboxylierung und (iv) Aromatisierung/Polymerisation. Diese Reaktionen sind nicht konsekutiv, sondern bilden ein Netzwerk unterschiedlicher, parallel ablaufender Reaktionen und sind abhängig von der Struktur des Eingangsstoffs (z. B. Lignin, Proteine, Fette) sowie der jeweiligen Reaktionsparameter.^[27] Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Eingangsstoffe ist in *Abbildung 2.3.1* zu sehen.

In der ersten auftretenden Reaktion, der Hydrolyse, werden Makromoleküle (z. B. Cellulose, Hemicellulose oder Lignin) durch die Spaltung von Ether-, Ester- und glycosidischen Bindungen in Oligomere und Monomere überführt. Die Hydrolyse von Cellulose unter hydrothermalen Bedingungen erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 200 °C,

wohingegen die Hydrolyse von Hemicellulose bereits ab 180 °C auftritt.^[120] Der hydrothermale Abbau von Lignin ist aufgrund seiner vielen Etherbindungen erst bei etwa 200 °C realisierbar und bildet viele hochreaktive Verbindungen, die infolge von Kondensationsreaktionen aus dem Reaktionsmedium ausfallen.^[121]

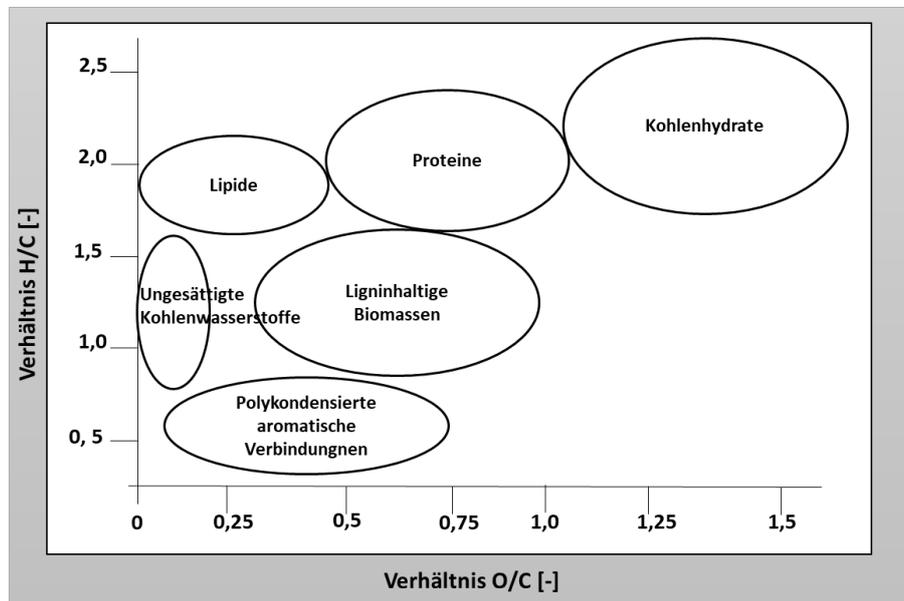


Abbildung 2.3.1 Einteilung der potentiellen Biomassen für den HTC-Prozess nach ihrer elementaren Zusammensetzung.^[20]

Durch die Interaktion von Hemicellulosefragmenten mit Lignin wird ein Oligomer gebildet, welches unter hydrothermalen Bedingungen stabil ist. Weiterhin kann durch die Oligomerbildung die Löslichkeit der hocharomatischen Struktur des Lignins verbessert werden, wodurch Lignin während des HTC-Prozesses besser abgebaut werden kann (*Abbildung 2.3.2*).^[122-123]

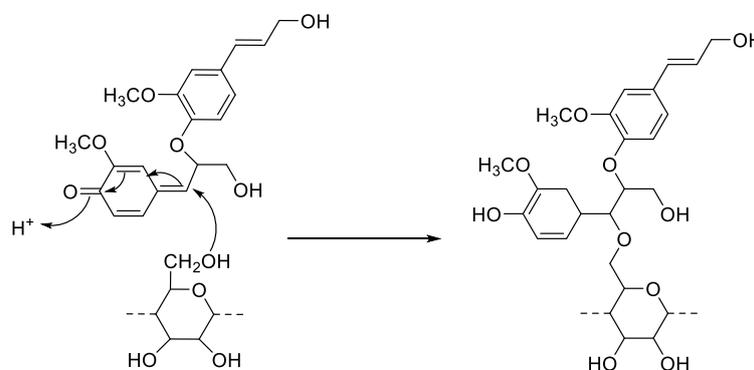


Abbildung 2.3.2 Interaktion von Hemicellulosefragmenten mit Lignineinheiten unter hydrothermalen Bedingungen.^[123]

Die Hydrolysegeschwindigkeit ist durch Transportphänomene innerhalb der Biomasse-matrix limitiert.^[124-126] Im Anschluss an die Hydrolyse erfolgt durch Dehydratisierung und

Decarboxylierung eine weitere Defunktionalisierung des Ausgangsmaterials. In diesen Vorgängen wird die braunkohleähnliche Hydrokohle gebildet. Die Dehydratisierung kann sowohl chemische Reaktionen als auch physikalische Prozesse umfassen, bei denen Wasser aus der Biomassematrix entfernt wird. Dies erfolgt ohne Änderung der chemischen Konstitution.^[112, 127] Die physikalische Entwässerung unter hydrothermalen Bedingungen wird aufgrund der verringerten Viskosität von Wasser, der Zerstörung kolloidaler Strukturen und der Gasbildung erheblich verbessert.^[128] Die Bildung von Carbonylverbindungen (z. B. Carbonsäuren) als Produkte der Hydrolyse beziehungsweise Dehydratisierung, bewirken eine verstärkt ablaufende Decarboxylierung und begünstigen die Formierung von CO und CO₂, was eine verringerte Kohlenstoffeffizienz zur Folge hat. Die eher ungewollte Decarboxylierung lässt sich nicht vermeiden, da sie schon ab 150 °C erfolgt und mit zunehmender Reaktionstemperatur verstärkt abläuft.^[129-131] Durch Abspaltung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen entstehen ungesättigte, hochreaktive Verbindungen, die leicht polymerisieren. Die Formierung der HTC-Kohle erfolgt hauptsächlich durch Kondensationspolymerisation, insbesondere durch Aldolkondensationen.^[132]

Da der gesamte HTC-Prozess unter subkritischen Bedingungen abläuft, sind Radikalmechanismen nicht zu erwarten, da die freien Radikale durch das vorhandene Wasser und den durch Aromatisierung gewonnenen Wasserstoff gesättigt werden.^[133] Folglich wird die Kondensationspolymerisation durch Stufenwachstumspolymerisation gesteuert. Kondensationsreaktionen von Monosacchariden erfolgen sehr langsam, da die vernetzte Polymerisation mit der Rekondensation in Konkurrenz steht, wobei Abbauprodukte von Monosacchariden, wie z. B. 5-HMF, eine vielfach höhere Reaktivität aufweisen.^[134] Auch der stabilisierende Effekt von Hemicellulosefragmenten gegenüber Lignin bewirkt deutlich verlangsamte Polykondensationsreaktionen.^[104, 135] Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, dass die in der Biomassematrix befindlichen Kondensationsfragmente die verbleibenden Biomakromoleküle blockieren. Dadurch wird der Zugang zu dem für die Hydrolyse benötigten Wasser verhindert.^[124, 126] Durch vernetzende Kondensation werden aromatischer Ringe hergestellt, welche den Hauptbestandteil der Naturkohle ausmachen. Dies kann was die hohe Übereinstimmung zwischen Naturkohle und Hydrokohle erklären.^[136]

Aus *Abbildung 2.3.3*, *Abbildung 2.3.4* und *Abbildung 2.3.6* ist die schematische hydrothermale Umsetzung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin zur Hydrokohle zu entnehmen. Das Polysaccharid Cellulose besteht aus Glucose-Einheiten, welche über 1,4-glykosidische Bindungen miteinander verknüpft sind.^[109]

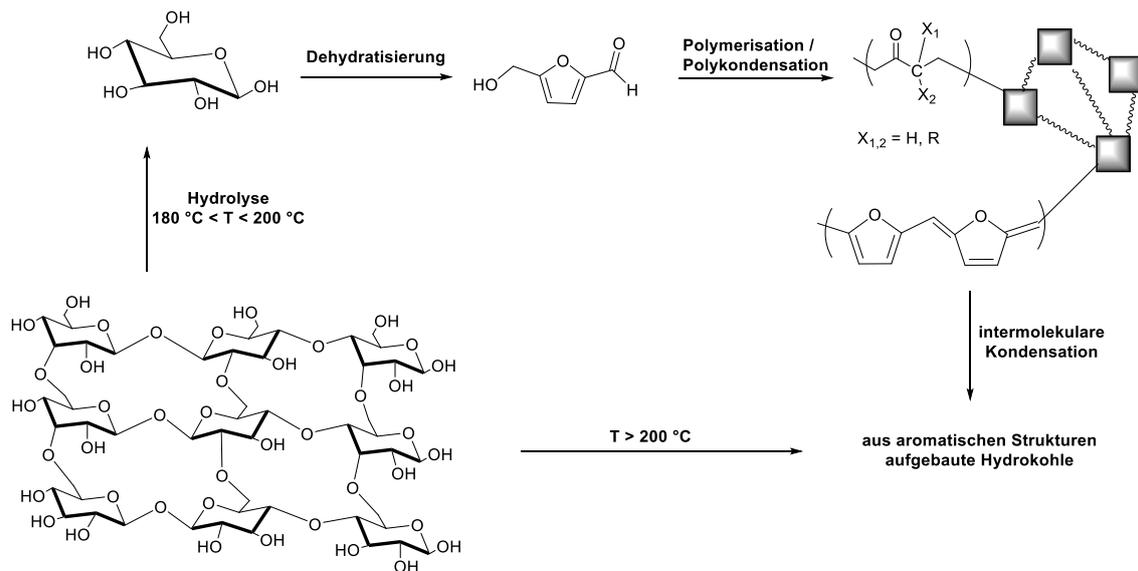


Abbildung 2.3.3 Schematische Darstellung des thermischen und hydrothermalen Abbaus von Cellulose.^[109]

Die Struktur von Cellulose zerfällt durch Hydrolyse im ersten Schritt zu niedermolekularen Oligomeren und anschließend zu Glucose. Letztere isomerisiert teilweise zu Fructose, wobei anschließend eine Isomerisierung sowie eine Dehydratisierung und eine Fragmentierung zu 5-HMF oder Furfural erfolgt. Infolge der Polymerisation beziehungsweise der (Aldol-)Kondensation werden die hochreaktiven Intermediate zur hocharomatischen Hydrokohle umgesetzt (*Abbildung 2.3.3*).^[109] Ferner können die entstandenen Intermediate zu organischen Säuren (z. B. Essig-, Lävulin- oder Milchsäure) reagieren, welche den pH-Wert des Prozesswassers stark beeinflussen.^[113, 137] Allgemein ist ein Aufbrechen der Cellulosestruktur erst bei Temperaturen von über 200 °C zu beobachten.^[120]

Hemicellulose weist einen geringeren Polymerisationsgrad als Cellulose auf. Der Grund dafür liegt darin, dass Hemicellulose ein aus Pentosemonomeren bestehendes Heteropolymer ist, wobei die Struktur aufgrund unterschiedlicher Monomere stark variieren kann.^[120] Hemicellulose geht während der Carbonisierung ab 180 °C in Lösung und bildet während der Hydrolyse das Hauptprodukt Xylose, welches durch Dehydratisierung Furfural und Ameisensäure bildet. Durch die Polymerisation von Furfural entsteht nun die Hydrokohle. Die Bildung der Hydrokohle kann aber auch direkt aus der Xylose erfolgen (*Abbildung 2.3.4*).^[104]

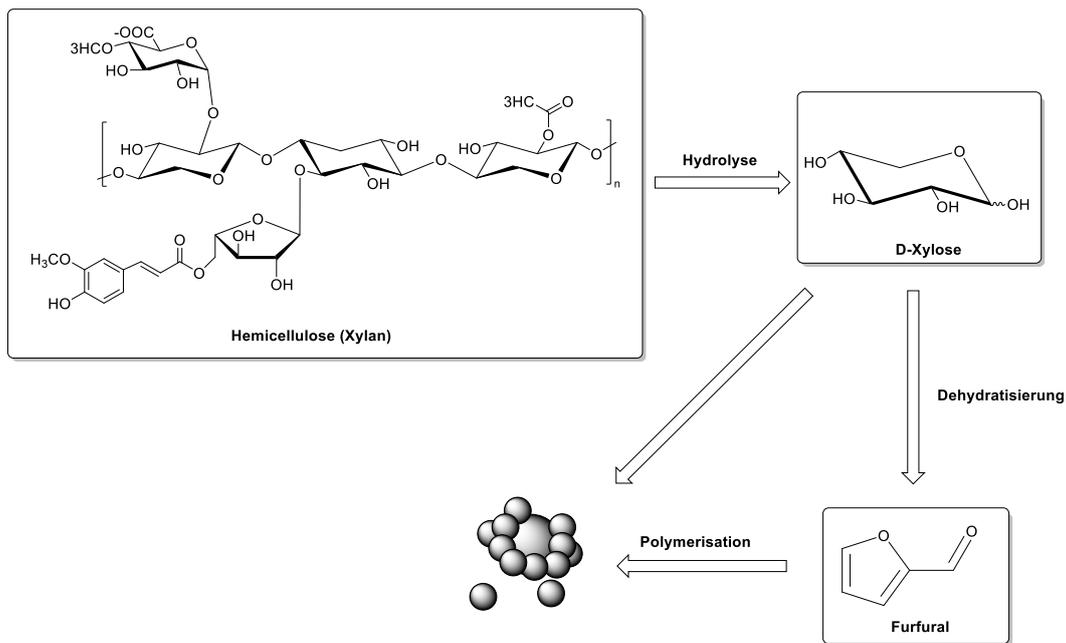


Abbildung 2.3.4 Schematische Darstellung des hydrothermalen Abbaus von Hemicellulose am Beispiel von Xylan.^[138]

Lignin weist eine ungeordnetere Struktur als Cellulose und Hemicellulose auf. Das hocharomatische amorphe Heteropolymer Lignin besteht im Wesentlichen aus den Monomeren (i) Cumarylalkohol, (ii) Coniferylalkohol und (iii) Sinapylalkohol, welche über Etherbindungen miteinander verknüpft sind (*Abbildung 2.3.5*).^[139]

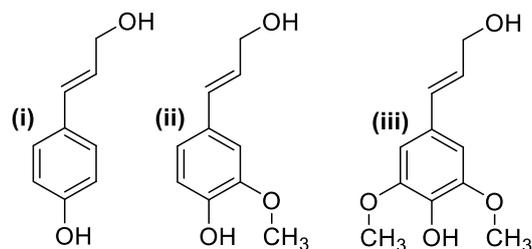


Abbildung 2.3.5 Monomereinheiten des Biopolymers Lignin.^[65]

Lignin ist teilweise kovalent an Hemicellulose gebunden und geht geringfügig ab 200 °C in Lösung. Durch die ungeordnete Struktur des Lignins sind die Reaktionsmechanismen hinsichtlich der Lösung und der Degradation sehr komplex. Nicht gelöstes Lignin kann durch eine pyrolyseähnliche Fest-Fest-Reaktion zu Hydrokohle umgewandelt werden.^[139] Die Reaktionspfade sind in *Abbildung 2.3.6* schematisch dargestellt; sie sind in der Realität jedoch weitaus komplexer.

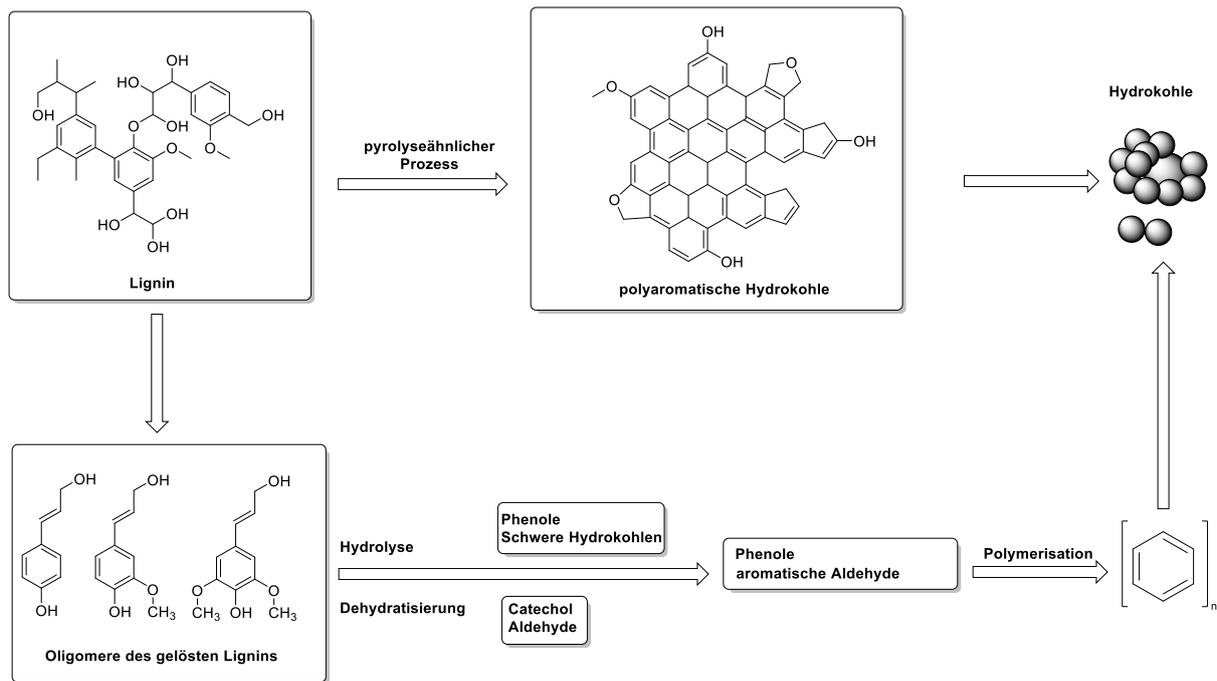


Abbildung 2.3.6 Schematische Darstellung des thermischen und hydrothermalen Abbaus von Lignin.^[65]

KANG ET AL. haben in ihrer Arbeit die gängigen Methoden zur hydrothermalen Umsetzung zusammengefasst und verglichen. Lignin kann beispielsweise mithilfe der Nassoxydation bei Temperaturen zwischen 100 °C – 200 °C hydrothermal umgesetzt werden. Dabei erfolgt in erster Linie die Spaltung von Etherbindungen, sodass im weiteren Reaktionsverlauf eine Oxidation des primären Kohlenstoffs erfolgt. Auf diese Weise können aromatische Aldehyde hergestellt werden. In einem Temperaturfenster von 250 °C – 400 °C erfolgt die Verflüssigung von Lignin, wobei durch komplexe Bindungsspaltungen phenolische Öle entstehen. Das energieintensivste Verfahren zur hydrothermalen Umsetzung von Lignin stellt die Vergasung dar. Dabei erfolgt bei hohen Temperaturen zwischen 400 °C – 750 °C ein nahezu kompletter Abbau des Lignins, woraufhin primär Gase (z. B. Methan oder Wasserstoff) gewonnen werden können. Durch die Anwendung eines Katalysators kann die Reaktionstemperatur während der Vergasung auf ein Temperaturfenster von 350 °C – 500 °C reduziert werden. Wie in den einzelnen Abbildungen zur Degradation von Cellulose, Hemicellulose und Lignin zu sehen ist, entstehen verschiedenste sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen.^[121]

Mithilfe der Boehm-Titration kann die Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen approximiert werden, sodass hieraus auch das Maß der Defunktionalisierung abgeleitet werden kann. Hierzu wird das zu untersuchende Material mit Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat versetzt. Die vorhandenen sauerstoff-

haltigen funktionellen Gruppen werden in einer Säure-Base-Reaktion neutralisiert. Aufgrund der unterschiedlichen pK_s -Werte kann eine Vielzahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen erfasst werden.^[140-142] Die genaue Versuchsdurchführung ist in *Kapitel 5.6* dargestellt.

2.4 Prozessparameter

Durch die Variation der äußeren Parameter, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur, kann ein maßgeblicher Einfluss auf den HTC-Prozess ausgeübt werden. Auch die eingesetzten Rohstoffe können aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung unterschiedliche pH-Werte sowie Viskositäten aufweisen und somit ebenfalls einen großen Einfluss auf den HTC-Prozess haben.^[65, 112, 128] Dieses Kapitel soll Aufschluss darüber geben, wie durch die Wahl der optimalen Prozessparameter der HTC-Prozess beeinflusst und die Ausbeute sowie die Eigenschaften der Hydrokohlen gesteuert werden können.

2.4.1 Reaktionstemperatur

In Relation zu den anderen äußeren Parametern hat die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf den HTC-Prozess.^[65, 143] Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, liegt während des gesamten HTC-Prozesses eine subkritische wässrige Phase vor, in welcher verstärkt ionische Reaktionen ablaufen. Die vorwiegend ionischen Reaktionen während des HTC-Prozesses verursachen mit steigender Reaktionstemperatur eine Viskositätsverringerng, wodurch das Eindringen in poröse Medien erleichtert und folglich die Biomasse kontinuierlich abgebaut wird.^[144-145] Allgemein sind die Anteile, der aus dem HTC-Prozess resultierenden Produkte, stark von der Reaktionstemperatur abhängig.^[146-147] So beobachteten GAO ET AL. bei Temperaturen über 200 °C einen verbesserten Abbau des Cellulosefeststoffs und eine gleichzeitige Zunahme an niedermolekularen Gasen und Flüssigkeiten.^[148] Ist die gewählte Reaktionstemperatur zu gering, können die Hauptkomponenten in der Biomassematrix nicht aufgebrochen werden, wohingegen bei zu hohen Reaktionstemperaturen die Gefahr einer Sekundärzersetzung besteht, bei welcher eine weitere Zersetzung der gebildeten Hydrokohle erfolgt.^[112, 149] Durch einen Temperaturanstieg von 215 °C auf 255 °C registrierten HOEKMAN ET AL. in ihrer Arbeit eine

Verringerung der Hydrokohlenausbeute von 69,1 % auf 50,1 %. Dies ist primär auf die Bildung von Zuckermolekülen und organischen Säuren aus Makromolekülen der Biomassmatrix zurückzuführen, die aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in der wässrigen Phase aufzufinden sind.^[150] Neben der Reaktionstemperatur kann der HTC-Prozess auch durch die gewählte Heizrate beeinflusst werden. Im Allgemeinen werden geringe Heizraten (z. B. 10 °C/min) für den HTC-Prozess verwendet, da hohe Heizraten zum einen die Wärme- und Stoffübertragungsbeschränkungen reduzieren und zum anderen die Zeit minimieren, die für die Nebenreaktionen der Zwischenprodukte beim HTC-Prozess zur Verfügung steht. Aus den Nebenreaktionen entstehen die kondensierten aromatischen Strukturen.^[146] BRAND ET AL. konnten in ihrer Arbeit eine vergleichbare Tendenz beobachten. Sie haben während der hydrothermalen Umwandlung von Cellulose und Kiefernstämmeln die Heizrate von 2 °C/min auf 20 °C/min erhöht. Dies hatte zur Folge, dass vermehrt Bioöl anstelle von Hydrokohle gebildet wurde.^[151] Der hohe Carbonisierungsgrad der Hydrokohle lässt sich somit durch die Anwendung niedriger Heizraten bei hohen Reaktionstemperaturen und -zeiten am besten realisieren.

2.4.2 Reaktionszeit

Obwohl der Reaktionstemperatur eine größere Bedeutung zukommt, ist der Einfluss der Reaktionszeit nicht zu vernachlässigen. Die Reaktionszeit steuert den Zersetzungsgrad der eingesetzten Biomasse bei einer bestimmten Reaktionstemperatur, indem sie die Hydrolyse und schlussendlich die Polymerisation der Monomere bestimmt.^[152] Lange Reaktionszeiten können zur Polymerisation von gelösten Fragmenten aus dem Prozesswasser führen, was die Bildung einer sekundären Hydrokohle mit polyaromatischen Strukturen zur Folge hat.^[138, 153] Die Herstellung der sekundären Hydrokohle, ausgehend von beispielsweise lignocellulösen Biomassen, erfolgt aufgrund der großen Mengen an gelösten Monomeren erst nach langen Reaktionszeiten. Darüber hinaus erhöht sich mit steigender Reaktionszeit die Menge an Zwischenprodukten signifikant, was einen großen Einfluss auf den Carbonisierungsgrad hat.^[154-156] GAO ET AL. konnten in ihrer Arbeit zeigen, dass die Hydrokohle von Wasserhyazinthen nach 30 Minuten HTC bei 240 °C lediglich Risse und Gräben auf der Oberfläche aufweist. Nach sechs Stunden Reaktionszeit konnte die Bildung von Mikrokugeln beziehungsweise Kohlenstoffmikrokugeln beobachtet werden, die nach mehr als 24 Stunden Reaktionszeit Aggregate auf der Hydrokohlenoberfläche bilde-

ten.^[157] Mithilfe der Standardsubstrate Glucose und Saccharose konnten ROMERO-ANAYA ET AL. nachweisen, dass Reaktionszeiten zwischen 12 und 48 Stunden die Morphologie der gebildeten Hydrokohlen beeinflussen.^[119]

2.5 Herstellung von porösen Hydrokohlen

Hydrokohlen haben zurzeit nur in aktivierter Form das Potential Anwendung in der Wirtschaft zu finden. Aktivierte Hydrokohlen können als ökonomisches Sorptionsmaterial zur Aufreinigung von Abwässern und Abgasen genutzt werden. Aus aktuellen Arbeiten geht hervor, dass sie ebenfalls als Katalysatorträger, als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen oder als sogenannte Superkondensatoren verwendet werden können.^[158-161] In *Kapitel 2.6* wird näher auf die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten von aktivierten und nicht aktivierten Hydrokohlen eingegangen. Mit den unterschiedlichen Anwendungsbereichen gehen auch unterschiedliche Anforderungen an die aktivierten Hydrokohlen einher. Aus der Literatur geht hervor, dass ein erhöhter Kohlenstoffanteil die Gasphasenreaktionen, insbesondere bei der chemischen Aktivierung, unterstützt, da dieser wie ein Festbettreaktor fungiert, an dem die Aktivierungsreaktionen ablaufen. Zudem ist darauf zu achten, dass der anorganische Anteil der produzierten Hydrokohlen möglichst gering ist, da dieser den Aktivierungsprozess negativ beeinflusst.^[162] Biokohlen weisen nach einer hydrothermalen Behandlung geringere anorganische Anteil auf, als jene Kohlen die durch Pyrolyse hergestellt wurden, da der Großteil der Anorganik in das Prozesswasser transferiert wurde.^[42] Im Folgenden werden verschiedene Möglichkeiten erläutert, anhand derer (i) die Morphologie und (ii) die daraus resultierende spezifische Oberfläche modifiziert werden kann. Abschließend werden Methoden vorgestellt, mit denen eine Charakterisierung und Evaluierung der Morphologie der aktivierten und nicht aktivierten Hydrokohlen möglich ist.

2.5.1 Additive in der Hydrothermalen Carbonisierung

Bei der Verwendung von Additiven während des HTC-Prozesses werden diese vor Beginn des Versuchs mit der umzusetzenden Biomasse vermengt und zur Reaktion gebracht. Dabei wurden in verschiedenen Arbeiten in Abhängigkeit der Zielvorgabe unterschiedlichste Additive verwendet. Primär kamen chemische Additive (z. B. Salze, Säuren und auch Wasserstoffperoxid) zum Einsatz, um die Zersetzung der hocharomatischen, inerten Ligninstruktur von harten Biomassen (z. B. Holz, Kokosnussschalen oder Reishülsen) zu unterstützen.^[163-173] Insbesondere Zinkchlorid hat sich als effektiver lewis-saurer Katalysator für die Degradation von ligninhaltigen Biomassen erwiesen. Somit ist die Möglichkeit einer hydrothermalen Umsetzung des chemisch inerten Lignins gegeben.^[174-178] Ferner wird so der Kohlenstoffanteil der resultierenden Hydrokohle gesteigert, was sich positiv auf den anschließenden Aktivierungsprozess auswirkt. Durch die Verwendung von Zinkchlorid konnten FECHLER ET AL. in ihrer Arbeit eine Ostwaldreifung vermeiden, was sich in großen spezifischen Oberflächen widerspiegelt. Sie setzten Glucose in Gegenwart von Zinkchlorid unter hydrothermalen Bedingungen um und konnten ohne einen weiteren Aktivierungsprozess poröse Hydrokohlen mit einer spezifischen Oberfläche von 673 m²/g herstellen.^[179] In diversen Arbeiten wurden neben strukturzerstörenden Additiven auch formgebende Additive (Template) verwendet. Mit ihnen konnten Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen und hierarchischen Porensystemen hergestellt werden können.^[180-184] Neben der verbesserten Morphologie können formgebende Additive auch die elektrochemischen Eigenschaften von Hydrokohlen verbessern. WANG ET AL. konnten durch den Einsatz von reduziertem Graphenoxid die Form der Partikel in der Hydrokohle von Kugeln zu Flocken verändern. Somit wurde eine verbesserte Graphitisierung der hergestellten Hydrokohlen erwirkt, sodass diese als potentielle Superkondensatoren in Betracht gezogen werden können.^[127]

Trotz der verbesserten Eigenschaften der Hydrokohle, die mit Verwendung verschiedener Additive einhergehen, sind deren negative Aspekte (z. B. Korrosivität) nicht zu vernachlässigen. Ein vielversprechender, aber noch wenig erforschter, Ansatz stellt die Nutzung von trockenen Biomassen als Additive während des HTC-Prozesses dar. LANG ET AL. setzten diesbezüglich Maisstiele und andere lignocellulose Biomassen mit Schweinegülle unter hydrothermalen Bedingungen zu Hydrokohle um.^[185-186] Im Fokus der Arbeit von ZHENG ET AL. stand die hydrothermale Umsetzung von Klärschlamm und Essensresten zu Hydrokohle.^[187] Das Interesse der beiden Autorengruppen bestand jedoch in der

Verbesserung der Verbrennungseigenschaften und nicht in der Modifizierung der Morphologie der Hydrokohlen, wie es in der vorliegenden Arbeit der Fall ist.

2.5.2 Aktivierung von Hydrokohlen

Die Aktivierung von Hydrokohlen erfolgt in den meisten Fällen im Anschluss an den HTC-Prozess. Dabei wird in thermische, chemische und physikalische Aktivierung unterschieden.^[158, 188] Ziele der jeweiligen Aktivierungsprozesse sind (i) das Porenvolumen zu erhöhen, (ii) die Porendurchmesser zu vergrößern und (iii) eine verbesserte Porosität zu erwirken. Im Verlauf des Aktivierungsprozesses kommt es infolge der fortlaufenden Defunktionalisierung des eingesetzten Materials zur vermehrten Bildung aromatischer Verbindungen. Der Aktivierungsprozess kann somit als zusätzlicher Carbonisierungsschritt verstanden werden.^[158] Chemische Aktivierungsprozesse erfolgen unter Einsatz chemischer Reagenzien, wie z. B. Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Schwefelsäure oder Phosphorsäure. Hierzu werden die Hydrokohle und das entsprechende Reagenz in einem definierten Verhältnis miteinander vermengt und anschließend im Aktivierungsprozess zur Reaktion gebracht.^[158] Kaliumhydroxid beispielsweise fungiert während der chemischen Aktivierung als Katalysator und Oxidationsreagenz, sodass die während der Aktivierung auftretenden Reaktionen als alkali-katalysierte *in-situ* Vergasungen betrachtet werden können.^[162] Chemisch aktivierte Hydrokohlen weisen spezifische Oberflächen von 2000 m²/g und mehr auf, was auf die verstärkte Ausbildung von Mikroporen zurückzuführen ist.^[189-198]

Bei einer thermischen Aktivierung werden die erhaltenen Hydrokohlen unter Pyrolysebedingungen aktiviert. Thermisch aktivierte Hydrokohlen weisen vergleichsweise geringe Oberflächen auf.^[199-201] Eine der thermischen Aktivierung vorgeschaltete hydrothermale Biomassebehandlung hat den Vorteil, dass ein Großteil der anorganischen Verbindungen in die wässrige Phase transferiert wird.^[42] Obwohl sich das Entfernen der anorganischen Verbindungen positiv auf die Ausbildung hoher spezifischer Oberflächen auswirkt, wird die Schadstoffbelastung im Prozesswasser signifikant erhöht. Zudem können biogene Reststoffe mit einem hohen Feuchtigkeitsanteil ohne aufwendige Trocknung in poröse Hydrokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen überführt werden.^[160]

Physikalische Aktivierungsprozesse werden unter Anwendung verschiedener Gase (z. B. Wasserdampf oder CO₂) durchgeführt und stellen in Relation zu den genannten

Aktivierungsmöglichkeiten die moderateste dar.^[202-209] Die verschiedenen Aktivierungsmöglichkeiten jedoch führen auch zu unterschiedlichen Produkten. PRAUCHNER ET AL. testeten den Einfluss der chemischen (H_3PO_4 und KOH) und der physikalischen (CO_2) Aktivierung unbehandelter Kokosnussschale und kamen zu dem Ergebnis, dass die physikalische Aktivierung eine engere Porengrößenverteilung ermöglicht. Weiterhin stellten sie fest, dass durch die chemische Aktivierung größere Anteile an Mesoporen gebildet werden können.^[210] WU ET AL. und KHEZAMI ET AL. richteten in den Fokus ihrer Arbeit auf den Vergleich von chemischer (KOH) zu physikalischer Aktivierung (CO_2).^[211-212] Die Ergebnisse der physikalischen Aktivierung decken sich mit denen von PRAUCHNER ET AL.^[210] Allerdings bildeten sich bei der Verwendung von Kaliumhydroxid mehr Mikroporen als bei der Nutzung von Phosphorsäure, sodass mit Kaliumhydroxid größere spezifische Oberflächen erzielt werden konnten. Die vermehrte Bildung von Mikroporen bei der Verwendung von Kaliumhydroxid, wird damit begründet, dass Lignin sich im Alkalischen besser löst. Bei der Verwendung von Phosphorsäure bleibt jedoch die hocharomatische Struktur des Lignins in großen Teilen erhalten. Durch den geringfügigen Abbau des Lignins kann dieses nur schwer in der HTC umgesetzt werden, weshalb die Bildung von Mikroporen im Aktivierungsprozess schwer zu realisieren ist.^[210]

Ergänzend zu den zuvor genannten Aktivierungsmöglichkeiten können die Hydrokohlen vor der Aktivierung mit entsprechenden Reagenzien versetzt werden.^[213-215] SEVILLA ET AL. konnten durch die Einbringung von Melamin eine mesoporöse, stickstoffdotierte Aktivkohle mit einer Oberfläche von $3540 \text{ m}^2/\text{g}$ herstellen.^[216] In einer anderen Arbeit konnten SEVILLA ET AL. durch den Einsatz verschiedener Zusatzstoffe (z. B. Kaliumcarbonat) den Erhalt der sphärischen Morphologie in den aktivierten Hydrokohlen ermöglichen. Die sphärische Morphologie gewährleistet bessere Packungseigenschaften und verringerte Ionendiffusionsabstände in den Kohlen, was zu einer hohen Superkondensator-Leistung führt.^[217]

2.5.3 Morphologie aktivierter Hydrokohlen

Poren sowie die daraus resultierende Porosität der Hydrokohle können durch die Verwendung von formgebenden Materialien beziehungsweise Stoffgruppen, wie z. B. Tenside (Soft-Templating) oder Zeolithe (Hard-Templating), herbeigeführt werden.^[218-220] Weiterhin können Poren auch bei der Transformation von Biomassen in Biokohlen mithilfe

verschiedenster Carbonisierungsmethoden (*Kapitel 2.1*) erzeugt werden.^[65, 112] In *Kapitel 2.3* sind die verschiedenen Reaktionsmechanismen eines HTC-Prozesses bereits näher erläutert worden. Nach ROUQUEROL ET AL. lässt sich die Einteilung der verschiedenen Porentypen anhand eines einfachen Bildes eines Kornes erläutern (*Abbildung 2.5.1*).^[221] Einseitig geöffnete Poren (**B**lind pores), die nur eine einzige Verbindung zur Oberfläche haben, können beispielsweise in röhrenförmigen, einseitig geschlossenen Fullerenen auftreten. Untereinander verbundene Poren (**I**nterconnected pores) treten in Zeolithen als poröses Netzwerk auf. Eindimensional durchgehende Poren (**T**hrough pores) zeigen sich hingegen als fast ideale Zylinderporen in SBA-15 und MCM-41 Materialien.^[222]

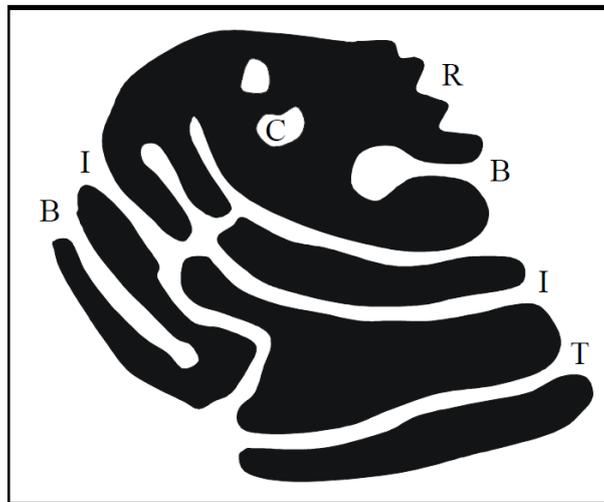


Abbildung 2.5.1 Einteilung der verschiedenen Porentypen nach ROUQUEROL ET AL.^[221]

Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass auch geschlossene Poren (**C**losed pores) gebildet werden. Der Buchstabe R bezeichnet die Oberflächenrauigkeit des Kornes (**R**oughness). Poren werden ihrem Porendurchmesser nach in Ultramikro- ($< 0,7$ nm), Supermikro- ($0,7 - 2$ nm) Meso- ($2 - 50$ nm) und Makroporen (> 50 nm) unterteilt.^[223]

Nahezu ideale, kugelförmige Partikel aggregieren zu einem Material mit regelmäßig durchzogenen Hohlräumen, wohingegen plättchenförmige Partikel tendenziell zu Substanzen mit schlitzförmigen Poren aggregieren. Zudem verfügen unregelmäßige Primärpartikel über Netzwerke von ungeordneten Hohlräumen ohne definierten Porenradius. Die spezifische Oberfläche eines jeden Materials ist somit ein Resultat unterschiedlichster Poren, wobei eine vermehrte Agglomeration von Mikroporen eine größere spezifische Oberfläche zur Folge hat. Primär ist die Einteilung in die genannten Porenklassen auf das Adsorptionsverhalten von Stickstoff und dessen mittleren Moleküldurchmesser von $0,4$ nm zurückzuführen.^[223-224]

Die Charakterisierung der spezifischen Oberfläche ist mithilfe der dynamischen Gasadsorption möglich. In *Kapitel 3.6* werden dazu die verschiedenen Modelle und Methoden zur dynamischen Gasadsorption beschrieben. Die daraus resultierenden Gasadsorptions-Isothermen werden in sechs verschiedene Typen unterschieden (*Abbildung 2.5.2*). Eine vollständig reversible Isotherme des Typs I tritt bei mikroporösen Substanzen (z. B. Zeolithe, poröse Oxide) auf und weist ein charakteristisch langes Plateau zur p/p_0 -Achse auf, was als Indiz für eine relativ gering ausgeprägte Mehrschichtadsorption betrachtet werden kann. Mikroporöse Substanzen verfügen über eine vergleichsweise geringe äußere Oberfläche.^[223-224]

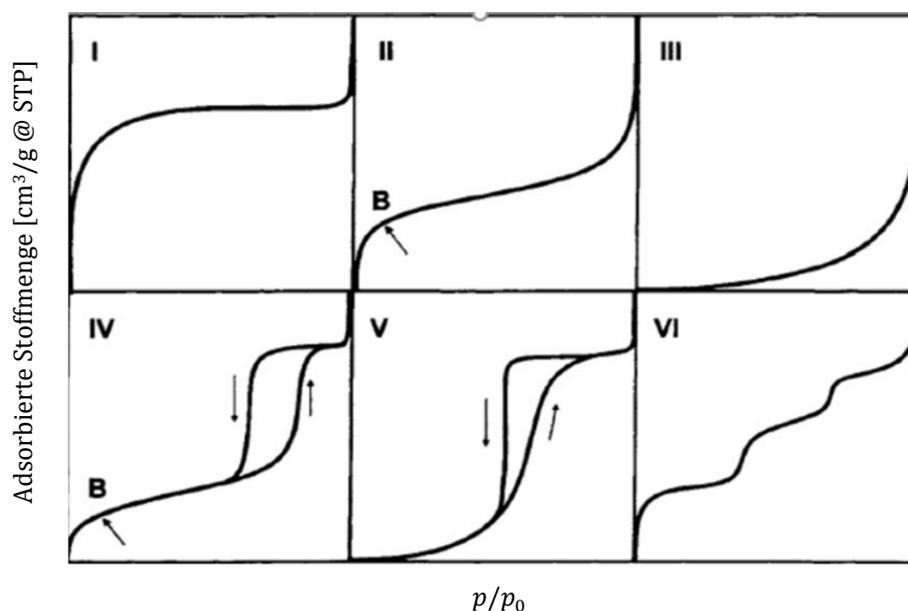


Abbildung 2.5.2 Übersicht der sechs Gassorptions-Isothermen nach IUPAC.^[223]

Isothermen des Typs II adsorbieren reversibel und sind typisch für nicht-poröse Materialien. Der in *Abbildung 2.5.2* angegebene Punkt B gibt an, dass die erste Monolage vollständig ist und daher keine weitere Adsorption mit weiterem geringem Druckanstieg im darauffolgenden linearen Teil der Isotherme möglich ist.^[223-224]

Die Adsorption weiterer Lagen erfolgt dann mit steigendem Druck. Typ III-Isothermen werden nur in seltenen Fällen beobachtet, beispielsweise bei Wasser an hydrophoben Oberflächen. Im oberen Druckbereich ist die Typ III-Isotherme der Typ II-Isotherme sehr ähnlich, weist allerdings keine identifizierbare Monolage auf (Punkt B). Isothermen des Typs IV entsprechen im ersten Teil der Typ II-Isotherme, sodass auch hier der Punkt B die Vervollständigung der ersten Monolage darstellt. Ein markantes Charakteristikum der Isothermen des Typs IV ist die auftretende Hysterese, die durch Kapillarkondensation in

den Mesoporen hervorgerufen wird. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden weitere Hystereseformen vorgestellt, da sie zusammen mit den verschiedenen Isothermentypen zur Materialcharakterisierung herangezogen werden können. Isothermen des Typs V entsprechen im Wesentlichen der Typ III-Isotherme bei porösen Materialien und treten beispielsweise bei der Adsorption polarer Komponenten an hydrophoben Oberflächen auf. Geringe Drücke bewirken eine geringe Adsorption an der Oberfläche, sodass die konsequente Adsorption durch das vorhandene Adsorbat gefördert wird. Die Typ VI-Isotherme repräsentiert den Verlauf einer schrittweise erfolgenden Mehrschichtadsorption an einer einheitlichen nicht-porösen Oberfläche. Dies ist beispielsweise bei der Adsorption von Krypton oder Stickstoff an graphitisiertem Ruß zu beobachten.^[223-224]

Verschiedene Hysteresetypen können, wie sie im Bereich der Mehrschichtadsorption der Gasadsorptions-Isothermen durch Kapillarkondensation auftreten, ebenfalls zur Materialcharakterisierung herangezogen werden.^[225] Die Existenz von Hysteresen korreliert stark mit der Temperatur, wobei eine Temperaturverringerung zu vergrößerten Hystereseformen führt und eine Temperaturerhöhung hingegen das Auflösen der Hystereseform begünstigt. Hysteresen zeigen zudem eine Abhängigkeit gegenüber dem verwendeten Adsorptiv. Insgesamt gibt es vier verschiedene Hysteresetypen (*Abbildung 2.5.3*), die mithilfe der klassischen Thermodynamik nicht erklärt werden können, sodass der Schluss naheliegt, dass während der Adsorption metastabile, aber dennoch definierte Zustände vorliegen.^[224-225]

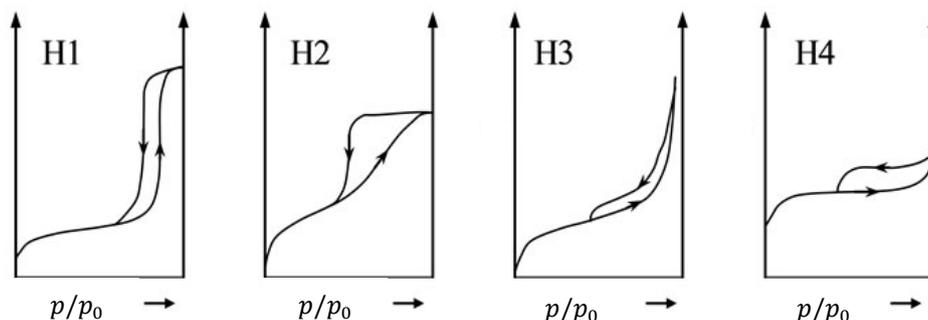


Abbildung 2.5.3 Übersicht der vier Hysteresetypen nach IUPAC.^[223]

Eine dichte Verteilung gleichgroßer Poren bewirkt den Hysteresetypen H1, der einen charakteristischen, langsam ansteigenden Verlauf der Adsorption vor dem später steilen Anstieg aufweist. Dieser Adsorptionsverlauf deutet darauf hin, dass die Grenze der Metastabilität der Adsorbatschicht erreicht ist, wohingegen am Punkt der Hystereseschließung das nichtadsorbierte Gas sowie das Kondensat in den Poren eine Koexistenz eingehen.

Hysteresen des Typs H2 werden oft bei getrockneten Gelen anorganischer Oxide beobachtet. Die dort auftretende Porenstruktur ist sehr komplex und abhängig von der Gestalt der Primärteilchen, sodass ein Netzwerk von untereinander verbundenen Hohlräumen mit unterschiedlichen Formen und Größen im Mikro-, Meso- sowie Makroporenbereich entstehen kann. Sowohl Hysteresetypen H1 als auch Hysteresetypen H2 weisen definierte obere Begrenzungen mit vollständig gefülltem Porensystem auf. Hysteresen des Typs H3 basieren auf der Bildung von Aggregaten plättchenförmiger, flexibler Primärteilchen. Bei diesem Hysteresetypen ist eine vollständige Befüllung des Porensystems nicht realisierbar, sodass eine exakte Bestimmung des Porenvolumens nur schwer möglich ist. Wie bei H3 bilden Hysteresen des Typs H4 ebenfalls kein Plateau vor Erreichen der Kondensation. Auch hier ist die Ausbildung der Hysterese auf Aggregate plättchenförmiger, flexibler Primärteilchen zurückzuführen, wobei die Porenradienverteilung eher mikroporöse Anteile aufweisen. Bei der gasadsorptiven Oberflächencharakterisierung handelt es sich um volumetrische Verfahren, die nur bei mikro- und mesoporösen Materialien zuverlässige Ergebnisse generieren.^[224-225]

Zur Charakterisierung von makroporösen Materialien wird vorzugsweise die gravimetrische Quecksilberporosimetrie angewendet, die nach dem Prinzip der druckabhängigen Quecksilberintrusion arbeitet. Quecksilber verfügt über einen Kontaktwinkel zum Feststoff, der größer als 90° ist, sodass diese schlecht benetzende Flüssigkeit nur unter erhöhtem Druck in die Poren eindringen kann. Allerdings können auch Probleme durch den erhöhten Druck auftreten, denn einerseits kann das poröse Gerüst unter dem aufgebrachten Druck kollabieren und andererseits können zu kleine Poren durch einen zu großen Bauch sowie einem zu kleinen Hals vorgetäuscht werden.^[226]

Neben der gasadsorptiven Oberflächencharakterisierung kann das Porensystem und die damit verbundene Morphologie ebenfalls durch das Adsorptionsvermögen gegenüber Iod (Mikroporen) oder dem Farbstoff Methylenblau (Mesoporen) charakterisiert werden.^[142] Mithilfe dieser Schnelltests können erste Erkenntnisse hinsichtlich der Oberflächenmorphologie gewonnen werden.

2.6 Anwendung von aktivierten Hydrokohlen

In vereinzeltten Arbeiten wird über die Verwendung von nicht aktivierten Hydrokohlen berichtet, da diese wegen ihrer hohen Zahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen als Adsorbentien in Betracht gezogen werden können. Nach aktuellem Stand ist die Anwendung von Hydrokohlen nur in aktivierter Form rentabel. Am aussichtsreichsten ist die Anwendung als Adsorbent zur Aufreinigung von Abwässern und Abgasen.^[117, 227-240] In vielen Arbeiten wurden aktivierte Hydrokohlen zur Entfernung organischer Farbstoffe aus wässrigen Proben, wie beispielsweise Malachitgrün, Methylorange oder Methylenblau, verwendet.^[241-252] Insbesondere die Entfernung von Methylenblau aus Oberflächenwässern ist für die Textilindustrie von großem Interesse. Ebenso können Hydrokohlen zur Entfernung von Schwermetallionen, wie Chrom-(VI), Blei oder Cadmium, verwendet werden.^[253-260] KUMAR ET AL. konnten in ihrer Arbeit mit nicht aktivierten Hydrokohlen aus Ruten-Hirse erfolgreich Uran(VI)-Verbindungen aus dem Grundwasser entfernen.^[261] In einer Arbeit von WNETRZAK ET AL. wurden nicht aktivierte Hydrokohlen aus Schweinegülle zur Aufreinigung von Böden verwendet, die mit Chrom(III)-Verbindungen kontaminiert waren.^[262] Durch die Imprägnierung von Hydrokohlen mit einer Manganoxid-Schicht, konnten TAN ET AL. eine Sorptionskapazität für Pb(II) von 305,25 mg/g erreichen, sodass diese Kohlen für die Aufreinigung von realen Abwässern verwendet werden können.^[263] JIANG ET AL. stellten in ihrer Arbeit thermisch aktivierte Hydrokohlen aus Schweinegülle-Gärresten her, mit denen sie erfolgreich Antibiotika aus künstlich angelegten wässrigen Proben im Labormaßstab entfernten.^[264] In einer weiteren Arbeit zur komplexen Abwasserbehandlung verwendeten CHUNG ET AL. Mais als Ausgangsmaterial, um chemisch aktivierte Hydrokohlen (KOH) herzustellen, mithilfe derer ein mit *E. coli* verseuchtes Wasser zu 96 % dekontaminiert wurde.^[265] Neben der Abwasseraufbereitung war die Behandlung verschiedener Abgase mithilfe von Hydrokohlen Gegenstand verschiedener Arbeiten. So aktivierten LUO ET AL. Hydrokohlen aus der Mikroalge *Chlorococcum sp.* mithilfe von (i) Kaliumhydroxid sowie (ii) Ammoniak. Die Forschergruppe stellte fest, dass die KOH-aktivierten Hydrokohlen ein deutlich besseres Adsorptionsvermögen gegenüber CO₂ aufweisen als jene, welche mit Ammoniak aktiviert wurden.^[266] Aktivierte Hydrokohlen wurden auch bereits im elektrochemischen Bereich erfolgreich eingesetzt. So verwendeten SCHONVOGEL ET AL. Bioaktivkohlen als alternative Elektrodenmaterialien in Brennstoffzellen. Die ersten Ergebnisse sind erfolgversprechend, wobei die elektrische Leitfähigkeit und die Langzeitstabilität noch optimiert werden müssen.^[267]

Ferner können aktivierte Hydrokohlen als Superkondensatoren neuartiger und leistungsstarker Energiespeicher verwendet werden. Für die Anwendung im elektrochemischen Bereich ist von Vorteil, wenn die Hydrokohlen über einen hohen Graphitisierungsgrad verfügen.^[268] Dieser kann mit einer hohen Anzahl an Mikroporen erreicht werden kann. Hohe Graphitisierungsgrade werden für gewöhnlich am ehesten durch eine chemische Aktivierung erreicht.^[269-273]

In einigen Arbeiten wurde der Einsatz verschiedenster Hydrokohlen als Treibstoff diskutiert. In Relation zu der hierfür verwendeten Ausgangsbiomasse wäre dieses Vorhaben im Hinblick auf die Teller-Tank-Diskussion wenig zielführend ist.^[274-275] Die Herstellung von Fettsäuren durch die hydrothermale Umsetzung von Mikroalgen stellt eine sinnvolle Alternative dar. Diesbezüglich haben LU ET AL. mittels HTC aus *Nannochloropsis sp.* die hochwertige Omega-3-Fettsäure Eicosapentaensäure (EPA) gewinnen können.^[276]

Anhand der hier vorgestellten Anwendungsmöglichkeiten wird ersichtlich, dass die Herstellung von aktivierten Biokohlen, basierend auf biogenen Reststoffen, eine erfolgversprechende Alternative zu den momentan verfügbaren Kohlenstoffmaterialien ist. Darüber hinaus kann die Integration von biogenen Reststoffen in die Wertschöpfungskette dazu beitragen, dass die formulierten Ziele des Pariser Klimaabkommens realisierbar werden.

2.7 Prozesswasser als Wertstoffquelle

Nach aktuellem Stand erfolgt eine Aufreinigung der stark kontaminierten HTC-Prozesswässer durch zeit- und kostenintensive Methoden. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Potential eines zweistufigen HTC-Prozesses evaluiert werden, der es ermöglicht, Wertstoffe (z. B. Glucose oder 5-HMF) im Prozesswasser einzulagern. Somit könnte das Prozesswasser gezielt als Speichermedium für Wertstoffe verwendet werden. Bei 5-HMF handelt es sich um ein Molekül, welches unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweist, die auf verschiedenen Wegen zur Reaktion gebracht werden können (*Abbildung 2.7.1*). In den meisten veröffentlichten Arbeiten wurde Zucker oder Cellulose unter Anwendung verschiedenster Reagenzien in 5-HMF umgewandelt.^[277-279] YANG ET AL. beispielsweise verwendeten funktionalisierte Silica-Nanopartikel, um Fructose in 5-HMF umzuwandeln. Auf diese Weise konnten bis zu 87 % HMF gewonnen werden.^[280] HUANG ET AL. setzten in einem

tandem-katalysierten Prozess, unter Zuhilfenahme eines Isomeraseenzyms, Glucose zu 5-HMF um. Die Forschergruppe konnte so eine 5-HMF-Ausbeute von 30 % erzielen.^[281] Anhand dieser Literaturbeispiele wird deutlich, dass die Gewinnung von 5-HMF mittels HTC großes Potential hat. Bisher sind jedoch keine Arbeiten verfügbar, die sich mit der Gewinnung von 5-HMF aus dem zweistufigen HTC-Prozess befassen, sodass mit den in *Kapitel 5.6* gezeigten Ergebnissen die Möglichkeit gegeben ist, richtungsweisende Ergebnisse aufzuzeigen. Anhand der in *Abbildung 2.7.1* dargestellten Reaktionspfade können einige Beispiele aufgezeigt werden, wofür 5-HMF in Betracht gezogen werden kann.^[84, 86] Der Furan-Ring dient als Ausgangsverbindung für Diels-Alder-Reaktionen. Weiterhin kann durch die Oxidation der Alkoholgruppe (grün) und der Aldehydgruppe (lila) eine Dicarbonsäure hergestellt werden, die infolge einer Polykondensationsreaktion zu Polyethylenfuranoat umgesetzt wird. Dieser Thermoplast hat das Potential das petrochemische Polymer Polyethylenterephthalat zu ersetzen.

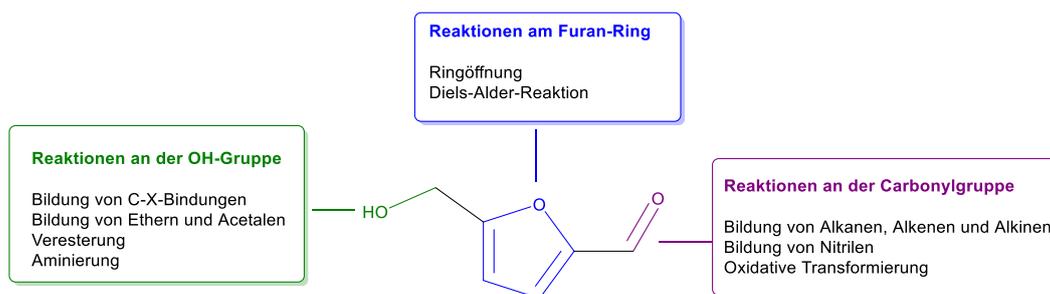


Abbildung 2.7.1 Mögliche chemische Umsetzungen von 5-HMF nach FAN ET AL.^[85]

BARWE ET AL. untersuchten in ihrer Arbeit die elektrokatalytische Oxidation von 2,5-Furandicarbonsäure (FDCA) unter Anwendung von modifiziertem Ni-Schaum mit hochoberflächigem Nickelborid (Ni_xB) als Elektrode. Sie erzielten auf diese Weise eine Ausbeute von bis zu 98 % an FDCA.^[83] Neben 5-HMF ist die Anreicherung von Glucose im Prozesswasser ebenfalls von großem Interesse. Im Rahmen des Interreg Projekts *GRÜNE KASKADE* wurde von Tim Worriescheck eine Dissertation angefertigt, die sich schwerpunktmäßig mit der Aufbereitung stark kontaminierter Prozesswässer und der Determinierung der dort enthaltenen Stoffgruppen befasst. Ein zentraler Aspekt seiner Dissertation bestand darin, unter Anwendung der Mikroalge *Chlorella vulgaris*, der Kontamination des Prozesswassers auf ökologischem Wege entgegenzuwirken. Dazu wurde der Algenstamm über einen definierten Zeitraum gezüchtet und das Zuchtmedium im Anschluss durch Prozesswasser substituiert. Trotz der hohen schädlichen organischen Belastung konnte innerhalb einer Woche der TOC um fast 60 % reduziert werden.^[56] Ferner konnten die Mikroalgen in der

lebensunwirklichen Umgebung zusätzlich Fettsäuren produzieren. Sollte die Anreicherung von Glucose im Prozesswasser gelingen, könnten die Mikroalgen dieses für ihr Wachstum verwenden, was sich möglicherweise positiv auf den TOC-Abbau auswirkt.

3 Angewandte Methodik

Dieses Kapitel beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten Methoden und Analyseverfahren, mit denen die in Kapitel 5 diskutierten Ergebnisse erzielt werden.

3.1 Elementaranalyse und Aschegehaltbestimmung

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse können van Krevelen-Diagramme konstruiert werden, anhand derer die hydrothermale Umwandlung der Ausgangsbiomasse visualisiert wird.

In einem Verbrennungsofen (mit O₂) werden die Oxidationsprodukte mit einem Trägergas (hier Helium) über Wolfram- und Kupferspäne geleitet, wobei Stickoxide zu Stickstoff reduziert werden. Anschließend wird Stickstoff mit den Oxidationsprodukten CO₂, H₂O, SO₂ über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor geleitet und schlussendlich der Stickstoff-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- sowie Schwefelgehalt der Probe ermittelt.^[282] Der Sauerstoffgehalt wird durch die Differenz aus dem Aschegehalt der Probe zu 100 % und den in der Elementaranalyse bestimmten Gehalten ermittelt (*Formel 3.1.1*).

Formel 3.1.1 Bestimmung des Sauerstoffgehalts in der elementaren Zusammensetzung.

$$\text{Sauerstoff (\%)} = 100 \% - \text{Kohlenstoff (\%)} - \text{Stickstoff (\%)} - \text{Wasserstoff (\%)} - \text{Schwefel (\%)} - \text{Aschegehalt (\%)}$$

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgt gravimetrisch nach der Vorschrift ASTM D3174-02.^[283]

3.2 Boehm-Titration

Durch die Boehm-Titration soll Oberflächen-gebundener Sauerstoff in Hydrokohlen nachgewiesen werden, der viele Eigenschaften der Kohlenstoffmaterialien, wie beispielsweise das Adsorptionsverhalten, beeinflusst.^[142]

Das Prinzip der Boehm-Titration basiert auf einer Säure-Base Reaktion, bei der die unterschiedlich starken Basen (NaOH, NaHCO₃ und Na₂CO₃) verschiedene sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen neutralisieren.^[140] Zur Realisierung dieses Vorhabens werden die

Proben zunächst aufgeschlossen werden, um den Sauerstoff nachweisen zu können. Die Versuchsdurchführung ist in *Kapitel 4.6* hinterlegt. Die Anzahl an Carboxyl-Gruppen kann mit einem Aufschluss mit Natronlauge und Natriumhydrogencarbonat berechnet werden. Die Anzahl an Phenol-Gruppen können mit der Differenz zwischen Natronlauge und Natriumcarbonat und die Anzahl an Lacton-Gruppen mit der Differenz zwischen Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat berechnet werden. Die Quantifizierung bezüglich der Stoffmenge der verschiedenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wird im Folgenden erläutert.^[141]

Formel 3.2.1 Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Carboxylgruppen mittels Boehm-Titration.^[284]

$$n_{\text{Carboxylgruppen}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g Hydrokohle}} \right] = \frac{(V_{\text{Probe, NaHCO}_3} - \bar{V}_{\text{Referenz, NaHCO}_3}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]_{\text{Titrator}}}{\text{Einwaage (Hydrokohle)} \cdot \frac{1}{5}}$$

Formel 3.2.2 Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Lactonen mittels Boehm-Titration.^[284]

$$n_{\text{Lactone}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g Hydrokohle}} \right] = \frac{(V_{\text{Probe, Na}_2\text{CO}_3} - \bar{V}_{\text{Referenz, Na}_2\text{CO}_3}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]_{\text{Titrator}}}{\text{Einwaage (Hydrokohle)} \cdot \frac{1}{5}} - n_{\text{Carbonylgruppen}}$$

Formel 3.2.3 Quantitative Bestimmung der Stoffmenge an Phenolen mittels Boehm-Titration.^[284]

$$n_{\text{Phenole}} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{g Hydrokohle}} \right] = \frac{(V_{\text{Probe, NaOH}} - \bar{V}_{\text{Referenz, NaOH}}) [\text{ml}] \cdot \text{Titer} \cdot c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]_{\text{Titrator}}}{\text{Einwaage (Hydrokohle)} \cdot \frac{1}{5}} - (n_{\text{Carbonylgruppen}} + n_{\text{Lactone}})$$

V_{Probe} der jeweiligen Reaktionsbase entspricht dem verbrauchten Titratorvolumen für die Titration der kohlenstoffbehandelten Reaktionsbase und V_{Referenz} der jeweiligen Reaktionsbase entspricht dem verbrauchten Titratorvolumen während der Titration der unbehandelten Reaktionsbase. Der Faktor $\frac{1}{5}$ entspricht dem Aliquoten, welcher sich dadurch ergibt, dass von 50 ml Gesamtvolumen 10 ml für die Titration entnommen wurden.^[140-142, 284-285]

3.3 Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektroskopie) kann zur Detektion von funktionellen Gruppen und aromatischen Strukturen verwendet werden.

Ferner kann sie herangezogen werden, um die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Spektroskopie (*Kapitel 3.4 und 4.8*) zu bekräftigen.

Die Absorption von Infrarotstrahlung verursacht Schwingungen und Rotationen von Bindungen innerhalb von Molekülen und wird direkt für IR-Spektren oder indirekt als Streustrahlung in der Raman-Spektroskopie gemessen.^[286] Ein IR-Spektrometer misst die Adsorptionsänderung über einen Wellenzahlenbereich zwischen 400 und 5000 cm^{-1} . Die FTIR-Spektroskopie ermöglicht die gleichzeitige Erfassung aller Frequenzen, sodass ein zeitintensiver Wellenlängenscan nicht notwendig ist.^[287] Bevor die Strahlung auf die Probe gebracht wird, erfolgt die Umwandlung polyfrequenter Infrarotstrahlung in ein zeitabhängiges Interferogramm mithilfe eines Interferometers (z. B. Michelson-Interferometer).^[287] Wird das Licht durch Ablenken, Aufteilen und Reflektieren des Lichts durch einen Strahlteiler und verschiedene Spiegel in zwei Strahlen aufgeteilt, kann eine Interferenz erreicht werden. Aus der Konvergenz dieser beiden Strahlen kann eine interferometrisch kombinierte Amplitude einschließlich der Interferogramme aller Frequenzen hergeleitet werden. Ein Detektor registriert nach der selektiven Absorption aus der Probe das ankommende Infrarotlicht als Interferogramm, was durch eine mathematische Fourier-Transformation wieder in ein frequenzabhängiges Spektrum umgewandelt wird.^[287] Einige funktionelle Gruppen organischer Moleküle weisen eine Absorption von Infrarotstrahlung bei einer bestimmten Wellenlänge auf, sodass die chemische Natur der Bindung bestimmt werden kann. Bestimmte Arten von funktionellen Gruppen können durch ihre Position im Spektrum, ihrer Größe und ihrer Intensität zugeordnet werden.^[286]

In der vorliegenden Arbeit wird FTIR-Spektrometer verwendet, welches über ein MKII Golden Gate-Diamant-ATR-System mit Einfachreflexion verfügt. Bei diesem ATR-Aufbau wird ein Infrarotstrahl gemessen, der durch einen optisch dichten Kristall geht. Dieser Kristall steht mit der Probe in Kontakt (*Abbildung 3.3.1*).

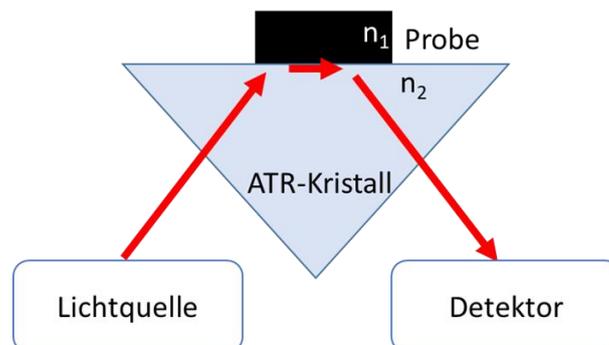


Abbildung 3.3.1 Funktionsweise der ATR-FTIR-Spektroskopie.^[288]

Wie in *Abbildung 3.3.1* zu sehen, erzeugt das interne Reflexionsvermögen im ATR-Kristall eine abklingende Welle, welche sich wenige Mikrometer über die Oberfläche des Kristalls hinaus, in die mit dem Kristall in Kontakt gehaltene Probe erstreckt.^[288] Wenn die Probe Bereiche des IR-Spektrums absorbiert, wird die Welle gedämpft oder verändert und der resultierende IR-Strahl zu einem Detektor geleitet, aus dem das System durch Fourier-Transformation ein Infrarotspektrum erzeugt.^[288]

3.4 Festkörper-Kernresonanzspektroskopie

Mithilfe dieses spektroskopischen Analyseverfahrens können Einblicke in die tatsächliche Kohlenstoffstruktur der eingesetzten Substrate sowie der aktivierten und nicht aktivierten Hydrokohlen gewonnen werden. Im Verlauf der hydrothermalen Carbonisierung wird die Ausgangsbiomasse zunächst defunktionalisiert, um im Anschluss aus den gebildeten Fragmenten mittels Polykondensationsreaktionen aromatische Strukturen herzustellen. Sowohl das Verschwinden funktioneller Gruppen als auch die Bildung aromatischer Strukturen können in einem Spektrum der Kernresonanzspektroskopie sichtbar gemacht werden.

Bei der Kernresonanzspektroskopie wird die Probe in einen Magnetpolspalt gelegt und dem Hochfrequenzfeld (HF-Feld) eines Oszillators ausgesetzt. Atomkerne, welche ein magnetisches Moment aufweisen, können sich in Gegenwart des Magnetfeldes (B_0) in verschiedene Zustände ausrichten (magnetische Quantenzustände). Das magnetische Moment resultiert aus einer Zirkulation der Kernladung, dem Spin (*Abbildung 3.4.1*).^[289]

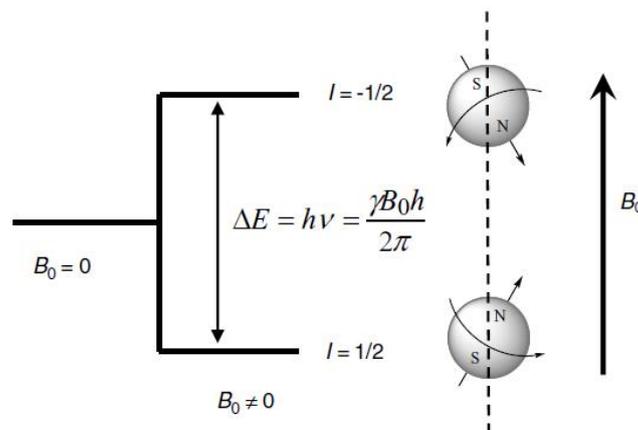


Abbildung 3.4.1 Klassische Darstellung der Energieniveaus und der Präzision der beiden Spinzustände für Kerne mit halb ganzzahligem Kernspin ($I = 1/2$, z. B. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P).^[289]

Eine Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien ist nur mit dem ^{13}C -Isotop möglich, da das natürlich vorkommende Kohlenstoffisotop ^{12}C sich wie ein nicht drehender kugelförmiger Körper verhält. Dieses Verhalten ist auf die Kernladung des ^{12}C -Isotops zurückzuführen, die sich gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Das Kohlenstoffisotop ^{13}C verfügt über einen Kern mit einem Spinwert $I = \frac{1}{2}$, sodass sich das ^{13}C -Isotop wie ein sich drehender Kern mit kugelförmiger Ladungsverteilung verhält.^[289]

Die Momentenvektoren entlang der Achse des Magnetfeldes haben bestimmte zulässige Werte, welche durch ihre Magnetquantenzahl m beschrieben werden. Für einen Kernspin von $I = \frac{1}{2}$ ergeben sich folglich durch die Magnetquantenzahlen $m = +\frac{1}{2}$ beziehungsweise $m = -\frac{1}{2}$ die hier vorliegenden Energiezustände, welche durch die feldabhängige Energiedifferenz ΔE getrennt werden (*Formel 3.4.1*).^[289]

Formel 3.4.1 Berechnung der Energiezustände mit Bezug auf die feldabhängige Energiedifferenz.^[289]

$$\Delta E = h \cdot \gamma \cdot \frac{B_0}{2\pi}$$

Hierbei entspricht γ dem magnetogyrischen Verhältnis, welches das magnetische Moment mit den Kernspinwerten verbindet, B_0 der Größe des statisch angelegten Magnetfeldes und h dem Planck'schen Wirkungsquantum. Der untere Zustand (α -Zustand) entspricht der magnetischen Quantenzahl $m = +\frac{1}{2}$, wobei das magnetische Moment parallel zum angelegten magnetischen Zustand ist. Der höhere Zustand (β -Zustand) wird demnach mit $m = -\frac{1}{2}$ ausgedrückt und entspricht einem antiparallelen magnetischen Moment. In Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld und der Kernspezies können sowohl der α - als auch der β -Zustand ungleichmäßig besetzt sein. Das Verhältnis dieser Besetzung kann mithilfe der Boltzmann-Verteilung beschrieben werden (*Formel 3.4.2*). Dabei entsprechen N_α und N_β dem unteren beziehungsweise dem oberen Energiezustand, k_B der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur.^[289]

Formel 3.4.2 Berechnung der Population unterschiedlicher Energieniveaus mithilfe der Boltzmann-Verteilung.^[289]

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right)$$

Durch Anlegen eines zweiten Magnetfeldes B_1 , welches mit einer geeigneten Hochfrequenz schwingt, kann die Magnetisierung aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht werden. Aufgrund des Bestrebens der Kerne eine Gleichgewichtsverteilung zwischen diesen verschiedenen magnetischen Quantenzuständen herzustellen, laufen nun Prozesse ab, die als

nukleare Relaxationen zusammengefasst werden. Nukleare Relaxationen werden durch die Absorption von HF-Energie hervorgerufen, welche mithilfe eines Detektors gemessen wird. Die Absorption tritt bei bestimmten Kombinationen der Magnetfeldstärke mit einer Oszillationsfrequenz auf und hängt primär von der magnetischen und chemischen Umgebung der Kerne ab. Werden mit dem Oszillator Resonanzen bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken induziert, können die Atomkerne der Probe charakterisiert werden.^[289] Im Folgenden werden mit MAS (Magic Angle Spinning) und CP (Cross Polarisation) zwei Techniken vorgestellt, mithilfe derer bei einer Festkörper-Probe eine Signalverbesserung bewirkt werden kann. Anisotrope magnetische Wechselwirkung von Kristalliten innerhalb der Probe, wie z. B. die dipolare Kopplung (Wechselwirkung durch den Raum in Bezug auf den Abstand zwischen den Kernen) oder die chemische Verschiebungsanisotropie (mit Bezug auf die chemische Umgebung der Kerne), wirken sich negativ auf die Messung aus und können zu einer erheblichen Signalverbreiterung führen. Zur Behebung dieses Problems wird die Technik MAS (Magic Angle Spinning) angewendet. Hierzu wird der Winkel θ zwischen dem statischen Magnetfeld B_0 und der Hauptachse des rotierenden Probenhalters (in den meisten Fällen ein Zirkoniumoxidrotor) auf $54,74^\circ$ eingestellt. Die Probe rotiert hierbei schneller um den magischen Winkel als die Anisotropie der Wechselwirkung, was eine reduzierte Linienverbreiterung bewirkt. Bei der Cross Polarisation (CP) wird die Magnetisierung von vorhandenen Protonen auf räumlich nahe ^{13}C -Kernspins übertragen, wodurch die Empfindlichkeit der resultierenden Spektren erheblich verbessert wird.^[290-294] In *Abbildung 3.4.2* sind die klassische Pulsfrequenz der Cross Polarisation und die Rotation beim MAS abgebildet.^[293]



Abbildung 3.4.2 (i) Rotor am „Magic Angle“ und (ii) klassische Pulssequenz für ein Standard CP-NMR-Experiment.^[293]

3.5 Rasterelektronenmikroskopie

Mithilfe dieser bildgebenden Analysemethode können mögliche Veränderungen der Oberflächenmorphologie visualisiert werden. Die Detektion von rauen Anteilen auf der Kohlenoberfläche kann beispielsweise als Indikator für eine intensive Carbonisierung verwendet werden.

Der Aufbau des Rasterelektronenmikroskops (REM) ähnelt dem eines Auflichtmikroskops, bei dem die Probe vom Objektiv aus beleuchtet und nicht durchstrahlt wird. Verglichen mit einem Lichtmikroskop kann mit einem REM eine vierhundertmal größere Schärfentiefe erreicht werden. Zudem ist die Auflösung beim REM mit etwa 3 nm deutlich höher.^[295-296] In *Abbildung 3.5.1* ist eine schematische Darstellung eines REMs zu sehen. In der Ionenquelle wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch die Blende und die elektromagnetischen Linsen gebündelt wird. Eine Ablenkspule induziert ein Magnetfeld, mit dem der Elektronenstrahl die Probe abrastern kann. Trifft der Elektronenstrahl nun auf die Probe, werden Elektronen aus dieser gelöst, die sogenannten Sekundärelektronen. Ferner entstehen durch elastische Streuung Rückstreuelektronen.^[295-296]

Werden durch den Elektronenstrahl aus niedrigeren Energieniveaus des Probenmaterials Elektronen emittiert und das Atom in einen angeregten Zustand überführt, können Röntgenstrahlen freigesetzt werden. Der Elektronenübergang aus höheren Energieniveaus in ein tiefer liegendes Energieniveau kann mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie detektiert werden, wodurch die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Probe ermöglicht wird.^[295-296]

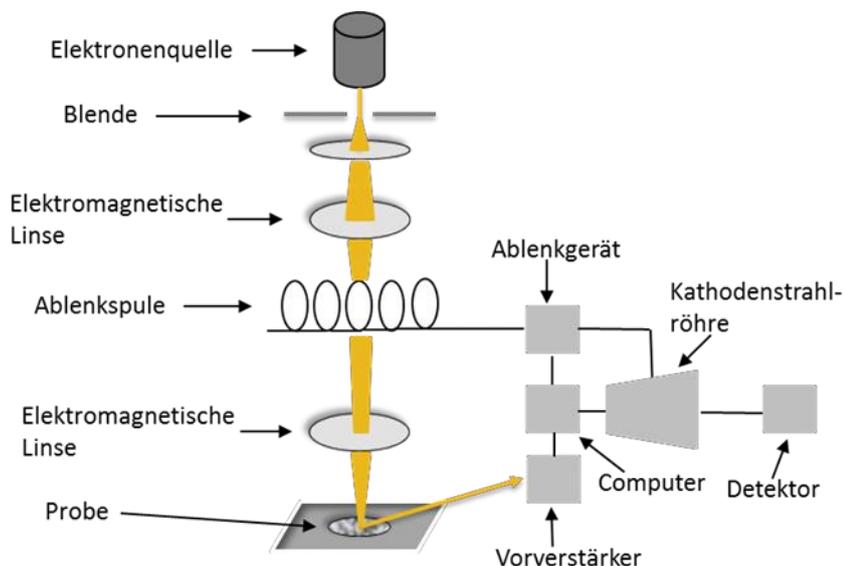


Abbildung 3.5.1 Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.^[296]

3.6 Tieftemperatur-Stickstoffsorption

Anhand der Tieftemperatur-Stickstoffsorption können die spezifische Oberfläche sowie Anteile an Mikro- und Mesoporen der aktivierten und nicht aktivierten Hydrokohlen ermittelt werden. Somit können Rückschlüsse formuliert werden, wie durch die Variation der äußeren Parameter oder durch die Verwendung von Additiven die Porosität der Kohlen beeinflusst werden kann.

Mithilfe der physikalischen Sorption eines Gases (Adsorptiv) bekannter Größe an die Oberfläche eines Feststoffes (Adsorbens) mit bekannter Masse, kann die spezifische Oberfläche in Quadratmeter pro Gramm (m^2/g) ermittelt werden. Die spezifische Oberfläche errechnet sich aus der Menge an physikalisch adsorbiertem Gas auf dem Adsorptionsmittel unter Verwendung verschiedenster mathematischer Modelle, die im Folgenden vorgestellt werden. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Aktivkohlen werden häufig Stickstoff, Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, organische Dämpfe (z. B. Methan, Ethan und *n*-Hexan) und Edelgase als Adsorptionsmittel verwendet. Die Verwendung unterschiedlicher Gase bewirkt aufgrund verschiedener Adsorptiv-Adsorbens-Wechselwirkungen ein jeweils gänzlich anderes Adsorptionsverhalten. Weiterhin ist für jedes Adsorptiv die jeweilige Siedetemperatur des Gases erforderlich, um das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes zwischen freiem und adsorbiertem Gas zu beschleunigen. Folglich resultieren, je nach verwendetem Adsorptiv, unterschiedliche Ergebnisse zur spezifischen Oberfläche.^[223-225]

In den meisten Arbeiten erfolgt die Charakterisierung der Porosität von Aktivkohlen mit Stickstoff (77 K Messtemperatur) oder Kohlenstoffdioxid (273 K Messtemperatur). Viele Systeme zur Gassorption arbeiten statisch volumetrisch. Dabei wird das Adsorptiv aus einem Reservoir mit definiertem Volumen auf das Probenröhrchen expandiert, wobei die adsorbierte Menge des Adsorptivs aus dem Druckabfall berechnet wird, nachdem sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Um eine exakte Bestimmung der spezifischen Oberfläche zu gewährleisten, muss zunächst mithilfe eines Inertgases (z. B. Helium) das Freiraumvolumen im Probengefäß bestimmt werden. Anders als bei der Chemisorption bewirkt die, durch die van-der-Waals-Kräfte hervorgerufene, Physisorption des Gases keine Veränderung der chemischen Spezies der Oberfläche und des Adsorbats. Zudem handelt es sich bei der Physisorption um einen reversiblen Prozess, wohingegen die Chemisorption irreversibel ist.^[223-225]

Die Adsorption des Adsorptivs auf der Oberfläche (Adsorbens) wird durch eine Isotherme gekennzeichnet, welche bei variierendem Partialdruck p/p_0 (p = Gleichgewichtsdruck; p_0 = Sättigungsdampfdruck des Adsorptionsmittels) in Erscheinung tritt. Dabei können in Abhängigkeit von der Porenstruktur und dem für die Messung verwendeten Adsorptionsgas unterschiedliche Isothermenformen auftreten.^[224] In *Kapitel 2.5.3* sind die verschiedenen Isothermentypen und die damit verbundenen Porenstrukturen näher erläutert. Eine allgemeine mathematische Beziehung für eine Isotherme wurde erstmals 1907 von FREUNDLICH vorgeschlagen.^[297] Diese wurde von LANGMUIR 1916 erweitert, in dem er die Theorie der Bildung einer monomolekularen Schicht auf der Grundlage der Schlussfolgerungen von Lord RAYLEIGH einführte.^[298] Die BRUNAUER-EMMET-TELLER-Methode (BET-Methode) aus dem Jahr 1938 erweitert den Langmuir-Ansatz empirisch. Die BET-Methode besagt, dass ein nahezu linearer Abschnitt der Adsorptionsisotherme nach einer anfänglichen Gasaufnahme die Vervollständigung der Monoschicht charakterisiert (Punkt B). Hiernach beginnt eine mehrschichtige Bedeckung der Oberfläche. Die ursprüngliche Isothermengleichung nach BRUNAUER, EMMET und TELLER angegeben ist in *Formel 3.6.1* angegeben ^[299]

Formel 3.6.1 Isothermengleichung nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER. ^[299]

$$v = \frac{v_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) \right]}$$

Dabei entspricht v dem adsorbierten Gesamtvolumen und v_m dem adsorbierten Gasvolumen, welches erreicht wird, wenn die gesamte Adsorbensoberfläche mit einer vollständigen unimolekularen Schicht bedeckt ist. Der Sättigungsdruck des Gases wird mit p_0 gekennzeichnet und der Gleichgewichtsdruck mit p bezeichnet. Die Konstante C gibt eine Beziehung zwischen der Adsorptionswärme und der Verflüssigungswärme der adsorbierten Moleküle an und beschreibt, dass die Verdampfungs- und Kondensationseigenschaften der Moleküle in der zweiten und höheren adsorbierten Schicht die gleichen sind wie die des flüssigen Zustands. Dieser Zusammenhang wird in *Formel 3.6.2* formuliert.^[299]

Formel 3.6.2 Verhältnis der Adsorptions- und Verflüssigungswärme in der zweiten und höher adsorbierenden Schicht(en).^[299]

$$C = \frac{a_1 \cdot g}{b_1} e^{\frac{(E_1 - E_L)}{R \cdot T}}$$

Für gewöhnlich wird *Formel 3.6.1* in linearer Form angegeben (vgl. *Formel 3.6.3*), was die Bestimmung von v_m und c aus experimentellen Daten durch die Auftragung von $\frac{p}{p_0}$ gegen $\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)}$ ermöglicht.^[225]

Formel 3.6.3 Lineare Isothermengleichung nach BRUNAUER, EMMET UND TELLER.^[225]

$$\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C - 1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Letztlich kann die spezifische Oberfläche wie folgt berechnet werden (*Formel 3.6.4*):

Formel 3.6.4 Berechnung der spezifischen Oberfläche.^[225]

$$SSA = v_m \cdot L \cdot \sigma$$

L entspricht hierbei der Avogadro-Konstanten und σ der durchschnittlichen Fläche, die jedes Molekül in der Monoschicht einnimmt. Anhand der *Formel 3.6.5* kann dazu die molekulare Querschnittsfläche berechnet werden.^[300]

Formel 3.6.5 Berechnung der molekularen Querschnittsfläche.

$$\sigma = f \cdot \left(\frac{M}{\rho \cdot L} \right)^{2/3}$$

Hierbei entspricht f dem Packungsfaktor (1,091 für hexagonale Packungsdichte), M der molaren Masse des Adsorptivs und ρ der absoluten Dichte des flüssigen Adsorptivs bei Betriebstemperatur. In den Datenbanken der jeweiligen Analysegeräte sind Werte für das genutzte Gas hinterlegt, wie z. B. $\sigma(N_2) = 0,162 \text{ nm}^2$ und $\sigma(CO_2) = 0,170 \text{ nm}^2$ (Daten der Sorptionsapparatur ASAP 2020 von Micromeritics). Damit die BET-Methode auf einen linearen Abschnitt der Gassorptions-Isotherme angewendet und die spezifische Oberfläche berechnet werden kann, wurden von ROUQUEROL ET AL. folgende Kriterien vorgeschlagen, mit denen die Bestimmung eines geeigneten Druckbereichs erleichtert wird:^[225]

- (i) Beim Auftragen von $\frac{p}{p_0}$ gegen $\frac{p}{v \cdot (p_0 - p)}$ sollte der ausgewählte lineare Teil der Daten einen positiven Schnittpunkt auf der Ordinate aufweisen, was sich in einer positiven C-Konstante widerspiegelt.
- (ii) Mit relativem Druck steigt der Wert von $v \cdot (p_0 - p)$ oder von $v \cdot \frac{(1-p)}{p_0}$ für die ausgewählten Daten kontinuierlich an.

- (iii) Die berechnete BET-Monoschichtkapazität sollte einem relativen Druck entsprechen, der innerhalb des für die Berechnung verwendeten Druckbereichs liegt.
- (iv) Für den aus der C -Konstante und dem experimentell berechneten relativen Druck der Monoschichtkapazität sollte der Unterschied nicht mehr als 10 % betragen.

Die DIN-Norm DIN ISO 9277 aus dem Jahr 2014 legt die Grundlagen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen nach der BET-Methode fest. Die Norm empfiehlt, die Methode nur für Gasadsorptions-Isothermen der Typen II und IV mit einem zusätzlichen Ansatz für Typ I (mikroporöse Materialien) zu verwenden. Die Berechnung von v_m und C aus der linearen Auftragung der BET-Gleichung (*Formel 3.6.3*) sollte in einem relativen Druckbereich von $p/p_0 = 0,05$ bis $0,3$ erfolgen, wobei der lineare Teil der Daten auf der Ordinate einen positiven Achsenabschnitt aufweist, was den von ROUQUEROL ET AL. beschriebenen Kriterien entspricht.^[225] Die spezifische Oberfläche wird mittels BET-Modell mit den zuvor erwähnten ROUQUEROL-Kriterien bestimmt. Um die Porenvolumina und die durchschnittlichen Porendurchmesser ermitteln zu können, erfolgt zunächst die Messung mithilfe des Auswertungsprogramms Microactive, wobei die BARRETT-JOYNER-HALENDA-Methode (BJH-Methode) verwendet wird.^[301] Eine Korrelation zwischen dem ermittelten Porenvolumen und der spezifischen Oberfläche existiert nicht. Vielmehr werden die ermittelten Porenvolumina und die durchschnittlichen Porendurchmesser verzeichnet, um eine präzisere Beschreibung des vorliegenden Porensystems zu ermöglichen. Nur wenn ein hierarchisches Porensystem vorliegt, kann das Porenvolumen zu der spezifischen Oberfläche in Relation gesetzt werden. Bei einem hierarchischen Porensystem liegt ein klar definiertes Porensystem vor, dessen Aufbau bekannt ist. Somit können Aussagen darüber getroffen werden, wie viele Mikro-, Meso- oder Makroporen in dem zu untersuchenden Material vorliegen. Anhand der exakten Anzahl der unterschiedlichen Porentypen können zuverlässige Rückschlüsse bezüglich der Korrelation zwischen Porendurchmesser und spezifischer Oberfläche formuliert werden.^[302] Allerdings weisen aktivierte Hydrokohlen in vielen Fällen keine hierarchischen Porensysteme auf, was auf die komplexe Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse zurückzuführen ist. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung werden während des HTC-Prozesses unterschiedlichste Verbindungen gebildet, welche ein inhomogenes Porensystem nach der Aktivierung verursachen.

3.7 Thermogravimetrische Analyse

Die Bestimmung der thermischen Stabilität aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen erfolgt mithilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA). Anhand der thermischen Stabilität können Aussagen über den aromatischen Anteil in der untersuchten Probe getroffen werden.

Die Massenänderung wird als Funktion von Temperatur und Zeit gemessen. Für die Messung wird die Probe in einen Tiegel aus inertem Material (z. B. Platin) gegeben und bei konstanter Heizrate erhitzt. Für gewöhnlich wird die Messung unter Stickstoff durchgeführt, da durch die Verwendung von Sauerstoff Oxide gebildet werden. Die Bildung von Oxiden führt zu einer Massenzunahme und verfälscht die Ergebnisse. Die Massenänderung wird unter Verwendung einer Mikrowaage erfasst, die ihre Kalibrierung durch elektromagnetische Kompensation und einen leeren Referenztiegel aufrechterhält. Die Massenänderung in Abhängigkeit von der Temperatur erlaubt dann Rückschlüsse auf die Art der Zusammensetzung der Probe oder der in der jeweiligen Stufe verflüchtigten Komponenten.^[303]

3.8 Prozesswasseranalytik

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen Analysemethoden vorgestellt, mit denen der Total Organic Carbon (TOC-Wert), der pH-Wert, der Glucosegehalt und der 5-HMF-Gehalt im Prozesswasser ermittelt werden können.

3.8.1 Ermittlung des TOC- und pH-Wertes

Der TOC-Wert gibt die Menge an organischem Kohlenstoff im Prozesswasser an, womit der Eintrag von organischen Materialien während des HTC-Prozesses in das Prozesswasser bestimmt wird. Während der Analyse wird der Kohlenstoff mittels katalytischer Oxidation unter Sauerstoffatmosphäre in einem Verbrennungsrohr (680 °C) umgesetzt. Die Oxidation im Verbrennungsrohr erfolgt mithilfe eines Platinkatalysators. Anschließend wird mit einem nicht-dispersiven Infrarotsensor (NDIR) die Menge an entstandenem Kohlenstoffdioxid detektiert. Der TOC-Wert entspricht der Differenz aus Totalem

Kohlenstoff (TC) und Totalem anorganischen Kohlenstoff (TIC).^[304] Die Bestimmung des pH-Wertes wird die Elektrode in das Prozesswasser eingetaucht und der pH-Wert notiert, wenn dieser für fünf Sekunden stabil bleibt. Der TOC-Wert ist stark vom pH-Wert abhängig. Bei geringem pH-Wert können sich vermehrt organische Substanzen im Prozesswasser lösen, was einen erhöhten TOC-Wert zur Folge hat.^[304]

3.8.2 Bestimmung des Glucose- und des 5-HMF-Gehaltes

Die quantitative Bestimmung des Glucose- und 5-HMF-Gehalts erfolgt mithilfe einer reflektometrischen Messung, die mit kalibrierten Teststäbchen durchgeführt wird. Die Teststäbchen zur Bestimmung des 5-HMF-Gehalts wenden die Reaktion an, bei der 5-HMF mit einem Barbitursäure-Derivat und einem Aminophenazon-Derivat zu reagiert Dabei färbt sich der Teststreifen rot-violett.^[305]

Die Ermittlung des Glucose-Gehalts erfolgt ebenfalls mit Teststäbchen, die reflektometrisch ausgewertet werden. Auf den Teststreifen läuft eine Reaktion ab, bei der Glucose durch die katalytische Wirkung von Glucose-Oxidase zu Gluconsäurelacton reagiert. Dabei entsteht Wasserstoffperoxid, das durch Peroxidase mit einem organischen Redoxindikator zu einem blau-grünen Farbstoff umgesetzt wird.^[306]

4 Experimentelle Durchführung

In den folgenden Unterkapiteln werden sowohl die verwendeten Materialien und Chemikalien als auch die verschiedenen Carbonisierungs- und Aktivierungsmethoden, die extraktive Aufreinigung der Hydrokohlen sowie die Durchführung der Analyseverfahren im Detail beschrieben.

4.1 Verwendete Materialien

Die in dieser Arbeit verwendeten Kokosnussschalen sind eine Industriespende der Continental AG aus Hannover. Herr Jens Geveke, KMU des Interreg Projekts *GRÜNE KASKADE*, stellte die Gärreste zur Verfügung. Die Bereitstellung von Schweinegülle und allen weiteren Biomassen (Kakaoschalen, Klärschlamm und Reishülsen) erfolgte durch Kontaktpersonen von Emission Partner (KMU des Interreg Projekts *GRÜNE KASKADE*). Sämtliche, für die Durchführung der verschiedenen Versuche benötigten, kommerziell erworbenen Chemikalien und verwendeten Materialien sind in *Tabelle 4.1.1* und *Tabelle 4.1.2* aufgelistet.

Tabelle 4.1.1 Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	CAS-Nr.	Lieferant	Reinheit	Verwendungszweck
Aceton	67-64-1	VWR	99,9 %	Soxhlet
Bariumiodid, Hydrat	85017-89-6	Acros	98 %	Hofmeister-Versuche
Diammoniumhydrogenphosphat	7783-28-0	Acros	98 %	Hofmeister-Versuche
Ethanol	64-17-5	VWR	96%	Soxhlet
<i>iso</i> -Propanol	67-63-0	VWR	99 %	Reinigung von Geräten
n-Hexan	110-54-3	VWR	99 %	Soxhlet
Natriumcarbonat, wasserfrei	497-19-8	VWR	99 %	Boehm-Titration
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	VWR	99 %	Boehm-Titration
Natriumhydroxid	1310-73-2	VWR	99,9 %	Boehm-Titration
Salzsäure	7647-01-0	Merck	37 %	Boehm-Titration
Schwefelsäure	7664-93-9	Merck	96 %	Carosche Säure
Wasserstoffperoxid	7722-84-1	Carl Roth	29,9 %	Carosche Säure
Zinkacetat, wasserfrei	557-34-6	Acros	98 %	Additive in der HTC
Zinkchlorid	7646-85-7	Fisher	99 %	Additive in der HTC
Zinkstearat	557-05-1	Fisher	99 %	Additive in der HTC

Tabelle 4.1.2 Übersicht der verwendeten Materialien.

Material	Lieferant	Beschreibung	Verwendungszweck
Druckautoklave	Berghof	DAB-3	Durchführung der HTC-Versuche
Extraktionshülse	VWR	Cellulose	Soxhlet
Porzellantiegel	VWR	DIN 459-0210	Aschegehaltbestimmung
Porzellanschiffchen	VWR		Pyrolyse von Biomasse
RQflex 20	Merck		Bestimmung von Glucose und 5-HMF
Teflonliner	Berghof	DAB-3	Durchführung der HTC-Versuche
Teflonpaste	Berghof		Pflege der DAB 3 Autoklaven

4.2 Durchführung der HTC-Versuche

Im Folgenden wird die Durchführung der einstufigen, der zweistufigen sowie der mikrowellenunterstützten HTC näher erläutert. Die konkreten Reaktionsparameter sowie die versuchsbedingte Anwendung von Additiven werden zu Beginn jedes Unterkapitels in *Kapitel 5* beschrieben.

4.2.1 Durchführung der einstufigen HTC-Versuche

Zur Herstellung der Hydrokohlen mithilfe des einstufigen HTC-Prozesses, wird die entsprechende Ausgangsbiomasse in einen 210 ml Teflon-Liner des Typs DAB-3 der Firma Berghof eingewogen (*Abbildung 4.2.1_i*):

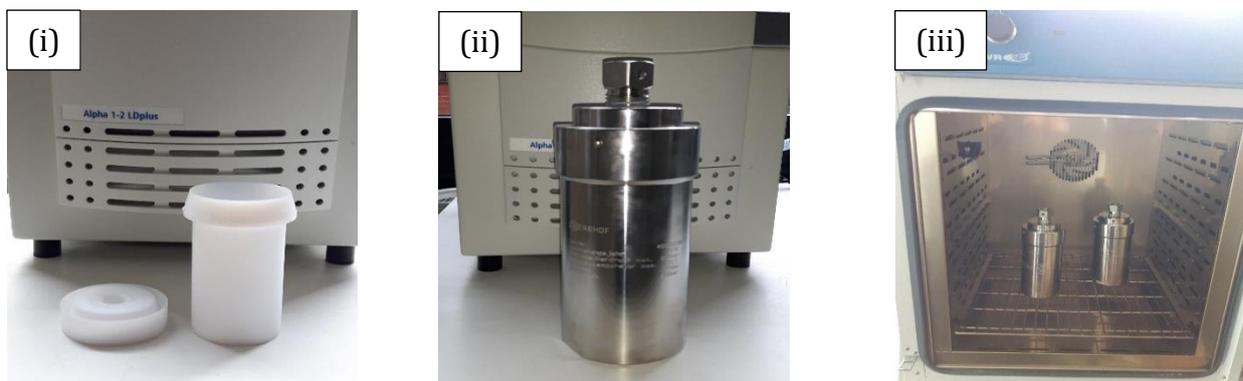


Abbildung 4.2.1 Fotografien der verwendeten Materialien: (i) Teflon-Liner des Typs DAB-3, (ii) dazugehöriger Edelstahlautoklave sowie (iii) Umluft-Trockenschrank, in dem die HTC-Versuche durchgeführt werden.

Es ist zu beachten, dass der Teflon-Liner aus Sicherheitsgründen maximal bis zu drei Viertel seiner Füllmenge befüllt wird. Anschließend wird der verschlossene Teflon-Liner in den dazugehörigen Edelstahlautoklaven gestellt (Abbildung 4.2.1_ii), welcher mit einem Drehmomentschlüssel verschlossen wird (20 Nm). Der verschlossene Edelstahlautoklave wird nun in einen Umluft-Trockenschrank des Modells VENTI-Line der Firma VWR gestellt, welcher bereits auf die gewünschte Reaktionstemperatur (*Kapitel 5.1 bis Kapitel 5.6*) vorgeheizt wurde (Abbildung 4.2.1_iii). Die gesamte Reaktionszeit des HTC-Prozesses verlängert sich um zwei Stunden, da diese benötigt werden, um das Reaktionsmedium im Teflon-Liner auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufzuheizen. Nach Beendigung des Versuchs wird der heiße Edelstahlautoklave zum Abkühlen in einen Abzug gestellt. Ist der Edelstahlautoklave nach etwa drei Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt, kann das Produktgemisch mittels Vakuumfiltration separiert werden. Der gewonnene Feststoff wird auf ein Uhrglas überführt, für zwölf Stunden bei 120 °C getrocknet und abschließend gemörsert. Abschließend wird das Prozesswasser in einer 100 ml PET-Weithalsflasche gesammelt, mit Parafilm versiegelt und im Kühlschrank bei 7 °C gelagert.

4.2.2 Durchführung der zweistufigen HTC-Versuche

Bei der Durchführung des zweistufigen HTC-Prozesses wird der Edelstahlautoklave in gleicher Reihenfolge bestückt, wie es in *Kapitel 4.2.2* beschrieben wird. Nach Beendigung der Hydrolyse wird der Edelstahlautoklave ebenfalls zum Abkühlen in einen Abzug gestellt. Nachdem der Edelstahlautoklave auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird das Produktgemisch separiert. Infolge des geringen Energieeintrags während der Hydrolyse ist das Hydrolyseprodukt der Ausgangsbiomasse noch sehr ähnlich. Eine Abtrennung des Feststoffs vom Prozesswasser unter den hier verwendeten Reaktionsbedingungen mittels Vakuumfiltration ist nicht möglich. Daher erfolgt die Abtrennung des Feststoffs vom Prozesswasser des Hydrolyseprodukts mithilfe eines Lochsiebs (Partikelgröße = 30 µm). Der Feststoff wird dann auf ein Uhrglas überführt, für zwölf Stunden bei 120 °C getrocknet. Das Prozesswasser der Hydrolyse wird in eine 100 ml PET-Weithalsflasche überführt, mit Parafilm versiegelt und bei 7 °C im Kühlschrank gelagert. Nach dem Trocknen wird der Feststoff aus der Hydrolyse in einen Teflon-Liner überführt und mit so viel frischer Flüssigkeit (Wasser bei Kokosnussschalen und Gülle bei allen Gülleversuchen) versetzt, so dass ein Verhältnis von einem Teil Biomasse zu zehn Teilen Wasser vorliegt. Der Teflon-

Liner wird nun in den Edelstahlautoklaven gestellt, mit einem Drehmoment von 20 Nm verschlossen und im vorgeheizten Ofen platziert. Auch hier verlängert sich die Reaktionszeit um zwei Stunden, da diese benötigt werden, um das Reaktionsmedium im Teflon-Liner auf die jeweilige Reaktionstemperatur aufzuheizen. Nach Beendigung der Reaktion wird der Edelstahlautoklave erneut zum Abkühlen in einen Abzug gestellt. Nachdem der Edelstahlautoklave auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird die gewonnene Hydrokohle mittels Vakuumfiltration separiert. Der Feststoff wird auf ein Uhrglas überführt, für zwölf Stunden bei 120 °C getrocknet und abschließend gemörsert. Das Prozesswasser wird in eine 100 ml PET-Weithalsflasche abgefüllt, mit Parafilm versiegelt und bei 7 °C im Kühlschrank gelagert.

4.2.3 Durchführung der mikrowellenunterstützten HTC-Versuche

Die mikrowellenunterstützten HTC-Versuche werden in einer Labormikrowelle des Typs MARS 6 der Firma CEM durchgeführt (Abbildung 4.2.2_ii). Hierzu werden vor Versuchsbeginn die 100 ml Teflon-Liner des Typs EasyPrep (Abbildung 4.2.2_i) mit der Ausgangsbiomasse befüllt, in den Haltevorrichtungen arretiert, mit einem Drehmoment von 20 Nm verschlossen und auf den Probenhalter in der Labormikrowelle gestellt.



Abbildung 4.2.2 Labormikrowelle des Typs MARS 6 der Firma CEM mit den dazugehörigen Reaktionsgefäßen.

Aus Sicherheitsgründen ist darauf zu achten, dass die Teflon-Liner jeweils maximal zu einem Viertel gefüllt werden. Ferner sind die Reaktionsgefäße so auf dem Probenhalter anzuordnen, dass das Gewicht gleichmäßig verteilt ist. Alle Versuche in der Labormikrowelle werden bei einer Leistung von 800 Watt durchgeführt. Das Probengefäß auf Position eins des Probenhalters verfügt über ein Glasinlet im Teflon-Liner, in das ein Thermoelement eingeführt werden kann. Dieses Thermoelement erlaubt eine exakte Einhaltung

der Reaktionstemperatur während des HTC-Versuchs. Nach Beendigung des Versuchs kühlen die Teflon-Liner in der Mikrowelle auf Raumtemperatur ab. Anschließend werden die Produktgemische jeweils mittels Vakuumfiltration separiert. Der gewonnene Feststoff wird auf ein Uhrglas gegeben, bei 120 °C für zwölf Stunden getrocknet und abschließend gemörsert. Das Prozesswasser wird in eine 100 ml PET-Weithalsflasche gefüllt, mit Parafilm versiegelt und bei 7 °C im Kühlschrank gelagert.

4.3 Extraktive Aufreinigung der Hydrokohlen

Anhand der extraktiven Aufreinigung mittels Soxhlet-Extraktion sollen unerwünschte Begleitstoffe von den Hydrokohlenoberflächen entfernt werden, die während des HTC-Prozesses entstehen. Bei den unerwünschten Begleitstoffen kann es sich beispielsweise um Fragmente aus der Biomasse handeln, die nicht gänzlich hydrothermal umgesetzt wurden. Folglich besetzen sie die Hydrokohlenoberfläche und wirken sich negativ auf die Porenbildung während des Aktivierungsprozesses aus. Für die Durchführung werden 5 g Hydrokohle in eine Extraktionshülse auf Cellulose-Basis eingewogen. Die Extraktionshülse wird mit Watte verschlossen, sodass die Probe während des Extraktionsvorgangs nicht aus der Extraktionshülse entweichen kann. Die präparierte Extraktionshülse wird nun in den Soxhlet-Extraktor eingesetzt (*Abbildung 4.3.1*).



Abbildung 4.3.1 Aufbau einer Soxhlet-Extraktions-Apparatur.

Anschließend wird auf den Soxhlet-Extraktor ein Rückflusskühler installiert, an dem der Lösemitteldampf kondensieren kann. Des Weiteren werden in einem Einhalsrundkolben

200 ml des entsprechenden Lösemittels mit einem Magnetrührkern vorgelegt und am unteren Ende des Soxhlet-Extraktors angebracht. Zur Temperierung des Lösemittels im Einhalsrundkolben wird ein Ölbad hochgefahren

Nach der Extraktion wird die Hydrokohle mit 50 ml des Lösemittels, in dem es extrahiert wurde, mittels Vakuumfiltration gewaschen. Anschließend wird die Kohle erneut mit 200 ml destilliertem Wasser gewaschen. Danach wird aufgereinigte Hydrokohle auf ein Uhrglas überführt und bei 120 °C für zwölf Stunden getrocknet. Die wässrige Phase wird im organischen, halogenfreien Lösemittelabfall entsorgt.

4.4 Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen

Um die spezifische Oberfläche der hergestellten Hydrokohlen zu vergrößern müssen diese aktiviert werden. Dazu wird im Folgenden die Durchführung der physikalischen sowie der thermischen Aktivierung näher erläutert. Über die versuchsspezifische Aktivierung und die dazugehörigen Reaktionsparameter wird zu Beginn eines jeden Unterkapitels in *Kapitel 5* Auskunft gegeben.

4.4.1 Physikalische Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen

Die physikalische Aktivierung erfolgt in einem vertikalen Röhrenofen, in dem eine Quarzglasröhre installiert ist (*Abbildung 4.4.1_i*). Diese Quarzglasröhre enthält in der Mitte ein Plateau. Während der Aktivierung wird der mit Hydrokohle befüllte Porzellantiegel auf das Plateau abgestellt (*Abbildung 4.4.1_ii*). Am Ende der Quarzglasröhre wird ein mit destilliertem Wasser gefüllter Zweihalsrundkolben angebracht, in dem der Wasserdampf für den Aktivierungsprozess erzeugt wird. Im Verlauf der Reaktion wird der Wasserdampf durch die Quarzglasröhre geleitet und im Röhrenofen auf die gewünschte Zieltemperatur weiter erhitzt. Zudem wird durch eine externe Zufuhr Stickstoff durch den Zweihalsrundkolben geleitet. Am oberen Ende der Quarzglasröhre ist ein APT100 Thermoelement angebracht, welches mit einem Temperaturcontroller gekoppelt ist und die generierte Temperatur des Röhrenofens steuert. Vor Versuchsbeginn werden die Hohlräume zwischen Röhrenofen und Quarzglasröhre mit hitzebeständigem Isoliermaterial abgedichtet. Anschließend wird der Röhrenofen auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach Erreichen dieser Zieltemperatur wird das destillierte Wasser im Zweihalsrundkolben erhitzt.

Ab einer Ölbadtemperatur von 100 °C wird der Stickstoffstrom eingeschaltet und die Quarzglasröhre im Röhrenofen mit dem Inertgas geflutet. Im Anschluss werden etwa 2,5 g getrocknete, gemörserte Hydrokohle in einen Porzellantiegel eingewogen und mithilfe einer eigens konstruierte Drahtvorrichtung auf das Plateau in der Quarzglasröhre gestellt und für die vorgesehene Reaktionszeit aktiviert.

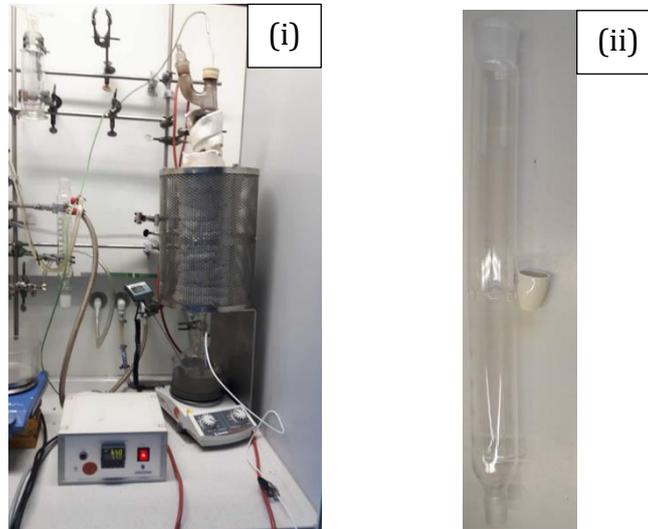


Abbildung 4.4.1 Fotografien zur Apparatur der physikalischen Aktivierung: (i) Vertikaler Röhrenofen zur physikalischen Aktivierung sowie (ii) Quarzglasröhre, in welcher der Proben Tiegel während der Aktivierung gestellt wird.

Nach Beendigung der physikalischen Aktivierung wird das Isoliermaterial entfernt, der Magnetrührer ausgeschaltet und der Temperaturcontroller auf 80 °C eingestellt. Beträgt die Temperatur im Röhrenofen weniger als 450 °C wird die Stickstoffzufuhr ausgeschaltet. Nach dem Abkühlen auf 80 °C wird der Porzellantiegel mithilfe der Drahtvorrichtung aus dem Röhrenofen genommen.

Die gewonnene Aktivkohle wird mit etwa 200 ml destilliertem Wasser über einem Büchnertrichter gewaschen, um etwaige anorganische Rückstände zu entfernen. Die gewaschene Aktivkohle wird auf ein Uhrglas gegeben und für zwölf Stunden bei 120 °C getrocknet.

4.4.2 Thermische Aktivierung der hergestellten Hydrokohlen

Die thermische Aktivierung der Hydrokohlen erfolgt in einem horizontalen Röhrenofen der Firma Nabertherm (*Abbildung 4.4.2*). Im Ofen befindet sich eine Quarzglasröhre, an deren Enden Zu- und Ableitung für Inertgas angeschlossen werden. Zu Beginn werden etwa 2,5 g Hydrokohle in ein Porzellanschiffchen eingewogen, welches nun in der Mitte der Quarzglasröhre platziert wird. Nachdem die Zu- und Ableitung für das Inertgas angeschlossen sind wird der Ofen unter Einsatz von Stickstoff (100 l/h) mit einer Heizrate von 10 °C/min auf die Zieltemperatur erhitzt.



Abbildung 4.4.2 Horizontaler Röhrenofen für die thermische Aktivierung von Hydrokohlen.

Nach Versuchsende wird der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird die gewonnene Aktivkohle mit etwa 200 ml destilliertem Wasser über einem Büchnertrichter gewaschen, um etwaige anorganische Rückstände zu entfernen. Die gewaschene Aktivkohle wird auf ein Uhrglas gegeben und für zwölf Stunden bei 120 °C getrocknet.

4.5 Elementaranalyse und Aschegehalt

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung ausgewählter Proben erfolgt mithilfe des Elementaranalysators Euro EA 3000 CHNS-Analyzer der Firma Heka Tech, der zudem über eine automatische Probenaufgabe verfügt. Es werden 1,5 mg – 2,5 mg der zu untersuchenden Probe in ein Zinnhütchen eingewogen und in den Autosampler gestellt. Als referenzierender Standard wird Sulfanilamid verwendet.

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgt gravimetrisch nach der Vorschrift ASTM D3174-02.^[283] Hierzu werden 1 g Probenmaterial in einen ausgeheizten Porzellantiegel eingewogen, welcher in einen Muffelofen gestellt wird. Das in der Vorschrift ASTM D3174-02 angegebene Temperaturprogramm sieht vor, dass der Muffelofen mit einer Heizrate von 10 °C/min auf eine Temperatur von 500 °C geheizt wird. Diese Temperatur wird für eine Stunde gehalten und anschließend innerhalb einer Stunde auf 750 °C erhöht. Diese Temperatur wird für eine weitere Stunde gehalten. Im Anschluss wird auf Raumtemperatur abgekühlt und der Tiegel aus dem Muffelofen entnommen. Abschließend wird durch das Massenverhältnis der Anfangs- zur Endprobe der Aschegehalt bestimmt.

4.6 Boehm-Titration

Zu Beginn wird jeweils 0,5 g Hydrokohle in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gegeben und mit 50 ml einer 0,05 M Natriumhydroxyd-Lösung, 50 ml einer 0,05 M Natriumcarbonat-Lösung beziehungsweise 50 ml einer 0,05 M Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. In einem weiteren 100 ml Erlenmeyerkolben wird 0,5 g Hydrokohle vorgelegt und mit 50 ml einer 0,05 M Salzsäure-Lösung versetzt. Diese Probe wird bei der quantitativen Bestimmung als Referenz verwendet. Zur Bestimmung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mittels Boehm-Titration sind demnach mindestens 2 g Hydrokohle erforderlich. Die Erlenmeyerkolben werden mit leicht perforierten Parafilm verdichtet und für 48 Stunden zur Homogenisierung auf eine Laborrüttelplatte gestellt. Nach dieser Zeit wird jeder Aufschluss filtriert. Anschließend werden 10 ml des Filtrates mit der entsprechenden Menge Salzsäure (0,05 M) versetzt, um die freie überschüssige Base im jeweiligen Aufschluss zu neutralisieren. Dem Aufschluss in Natriumhydroxid sowie in Natriumhydrogencarbonat werden jeweils 20 ml und dem Aufschluss in Natriumcarbonat 30 ml zugesetzt; der Aufschluss in Salzsäure erhält keinen Zusatz. Die angesäuerten Probelösungen werden nun mit zwei bis drei Tropfen Phenolphthalein versehen und anschließend gegen eine 0,05 M Natronlauge titriert. Durch die Titration gegen eine 0,05 M Natriumhydroxid-Lösung kann so ermittelt werden, welche Stoffmenge an freien Basen in den Lösungen vorlag, die mithilfe der Salzsäure-Lösung neutralisiert wurden. Vor jeder Versuchsdurchführung muss der Titer der Natriumhydroxid-Lösung ermittelt werden

4.7 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

In der vorliegenden Arbeit werden die FTIR-Spektren mithilfe eines Bruker Tensor FTIR-Spektrometers aufgenommen. Dieses Spektrometer verfügt zudem über ein MKII Golden Gate-Diamant-ATR-System mit Einfachreflexion.

Vor der Messung werden mit 50 Scans der Background ermittelt. Hierbei ist zu beachten, dass der Stempel über dem Probeneller während der Background-Messung oben ist, so dass der Background der gesamten Messzelle erfasst werden kann. Anschließend wird eine Spatelspitze Probe auf den Probeneller gegeben und mit dem Stempel auf dem Diamantkristall fixiert. Die Messung wird daraufhin mit 50 Scans durchgeführt.

4.8 Festkörper-Resonanzspektroskopie

Die Aufnahme der ^{13}C -Spektren erfolgt mit einem Avance III HD 500 MHz NMR Spektrometer der Firma Bruker BioSpin. Es ist mit einem Kryomagneten gekoppelt, der über eine Feldstärke von 11,75 T (125,86 MHz) verfügt. Als Probenhalter wurde ein 4 mm Rotor aus Zirkondioxid verwendet, der während der Messung mit 15 kHz/s rotiert. Als Referenzmaterial wird 1,1,1,3,3,3-Hexamethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)trisilan verwendet, das bei einer chemischen Verschiebung von 6,9 ppm (^1H) ein scharfes Signal aufweist. Um Störungen durch Wechselwirkungen der Dipole mit Nachbarverbindungen vorzubeugen, wird zusätzlich das Hahn-Echo-Experiment zur Rotorsynchronisierung durchgeführt. Die Störfrequenzen sind über einen großen Frequenzbereich verteilt und führen zu einem raschen Signalabfall, wobei die Phasen zwischen den Dipolen konstant sind und umgekehrt werden können. Hierdurch steigt die Signalamplitude auf das Maximum an, welches Echo genannt wird. Für das ^{13}C -Hahn-Echo-Experiment werden bis zu 2112 Scans durchgeführt, wobei die Probe jeweils mit einer Geschwindigkeit von 14 kHz rotiert. Nach der Datenerfassung wird das ^{13}C -CP-MAS-NMR mit einem Flip-Back Puls für die ^1H -Spins genutzt, um eine optimale Signalauftrennung zu erreichen. Die Recyclingverzögerung beträgt bei dem Hahn-Echo-Experiment 15 bis 120 Sekunden und bei dem Cross

Polarisierungsversuch 15 bis 60 Sekunden. Zur Datenauswertung wird das Programm TopSpin 3.5 von Bruker verwendet.

4.9 Rasterelektronenmikroskopie

In dieser Arbeit wird ein Rasterelektronenmikroskop des Typs S3200N der Firma Hitachi mit einem Everhart-Thornley-Sekundärelektronendetektor verwendet. Die angewendete Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV. Vor der elektronenmikroskopischen Untersuchung wird das zu untersuchende Material mithilfe eines Spatels auf einen mit Kohlenstoffklebeband bestückten, Probenteller gestreut und anschließend in das REM eingeschleust.

4.10 Tieftemperatur-Stickstoffsorption

Die Bestimmung der spezifische Oberfläche sowie die Verteilung von Mikro- und Mesoporen mittels erfolgt in dieser Arbeit mithilfe der Micromeritics TRISTAR II (*Abbildung 4.10.1*). Für die Adsorption liegt der relative Druckbereich zwischen $p/p_0 = 0,05$ und $0,95$ und wird mit 36 Punkten vermessen. Die im Anschluss erfolgende Desorption erfolgt in einem Druckbereich zwischen $p/p_0 = 0,95$ und $0,1$ und wird mit 19 Punkten gemessen. Einen Tag vor der Messung wird die Probe in ein Sorptionsprobenröhrchen eingewogen, wobei das Gewicht zwischen 100 und 200 mg liegen sollte. Das Probenröhrchen wird nun unter Vakuum gesetzt und vorerst auf 80 °C erwärmt. Bei stabilem Vakuum wird die Temperatur nach einer Stunde auf 150 °C erhöht und für zwölf Stunden gehalten. Anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Stickstoff geflutet. Nach erneutem Wiegen der Probe, wird die Probe in das Gerät eingebracht und das Probentrockengewicht in das Messprogramm eingetragen. Abschließend wird ein spezielles Dewar-Gefäß, welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, unter die Proben auf eine Rampe gestellt, welche während des Messvorgangs automatisch hoch und runterfährt. Zu Beginn der Messung wird das Freiraumvolumen mit Helium bestimmt.



Abbildung 4.10.1 Messapparatur zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Tieftemperatur-Stickstoffsorption.

4.11 Thermogravimetrische Analyse

Die Analyse erfolgt im TGA 4000 Thermogravimetric Analyzer der Firma Perkin Elmer. Vor Versuchsbeginn wird der Proben Tiegel für einige Minuten über einer offenen Bunsenbrennerflamme ausgebrannt, um etwaige Probenrückstände zu vermeiden. Nachdem der Proben Tiegel ausgekühlt ist, wird dieser in das Gerät gebracht und das Leergewicht bestimmt. Anschließend wird der Tiegel mit der Probe gefüllt und zurück in das Gerät gestellt. Danach erfolgte die Bestimmung der Probenmasse. Während Bestimmung der Probenmasse wird das Gerät bei 30 °C mit einem permanenten Stickstoffstrom von 40 ml/min gespült. Zum Start der Analyse wird die Proben temperatur für eine Minute bei 30 °C gehalten und anschließend mit einer Heizrate von 10 °C/min auf die Endtemperatur von 750 °C hochgeheizt. Nachdem die Endtemperatur für eine Minute gehalten wurde, wird die Temperatur schnellstmöglich auf Raumtemperatur gesenkt. Nach Versuchsende werden die Probenrückstände verworfen und der Proben Tiegel erneut ausgebrannt.

4.12 Prozesswasseranalytik

4.12.1 Ermittlung des TOC- und pH-Wertes

Die Ermittlung des TOC-Wertes erfolgt mit dem Gerät TOC_VCPH der Firma SHIMADZU (*Abbildung 4.12.1*). Während der Analyse wird der Kohlenstoff mittels katalytischer Oxidation unter Sauerstoffatmosphäre in einem Verbrennungsrohr (680 °C) umgesetzt. Die Oxidation im Verbrennungsrohr erfolgt mithilfe eines Platinkatalysators. Anschließend wird mit einem nicht-dispersiven Infrarotsensor (NDIR) die Menge an entstandenem Kohlenstoffdioxid detektiert. Der TOC-Wert entspricht der Differenz aus Totem Kohlenstoff (TC) und Totem anorganischen Kohlenstoff (TIC).



Abbildung 4.12.1 TOC-Analysator des Typs TOC_VCPH der Firma Shimadzu.

Die Kalibrierung des Geräts erfolgt durch einen Terephthalsäure-Standard (1 g Kohlenstoff pro Liter). Die Terephthalsäure weist Konzentrationen von 50 mg/l bis 1000 mg/l auf. Zur Probenmessung werden zunächst die Prozesswasserproben um den Faktor 100 verdünnt. Von dieser verdünnten Probe werden 20 µl über einen Autosampler in das Analysegerät injiziert. Die Probe wird einer Dreifachbestimmung unterzogen, wobei eine vierte Messung durchgeführt wird, falls zu hohe Abweichungen vom Mittelwert auftreten. Zwischen den jeweiligen Messungen werden die Leitungen des Geräts zweimal mit deionisiertem Wasser gespült.

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgt mithilfe eines pH-Meters der Marke HANNA Instruments mit einer Elektrode des Typs HI2210.

4.12.2 Bestimmung des Glucose- und 5-HMF-Gehaltes

Die quantitative Bestimmung des Glucose- und 5-HMF-Gehalts erfolgt mit dem RQflex 20 der Firma Merck. Es können 5-HMF-Gehälter in einem Konzentrationsbereich von 1 mg/l – 60 mg/l detektiert werden. Vor der Analyse wird der Barcodestreifen zur Methodeneintragung in das Gerät gebracht. Nun wird das Teststäbchen in das Prozesswasser getaucht und gleichzeitig der Startknopf auf dem Gerät gedrückt. Das Teststäbchen wird nach zehn Sekunden aus dem Prozesswasser entfernt und für etwa 110 Sekunden auf einem Papiertuch abgetropft. Kurz vor Beendigung der Reaktionszeit wird das Teststäbchen in das Gerät eingebracht und der angezeigte Wert notiert.

Die Ermittlung des Glucose-Gehalts erfolgt ebenfalls mit Teststäbchen, die reflektometrisch ausgewertet werden. Glucose kann in einem Konzentrationsbereich zwischen 1 und 100 mg/l bestimmt werden. Die gesamte Reaktionszeit für diesen Test beträgt 60 Sekunden. Davon wird das Teststäbchen 15 Sekunden in die Probenlösung gegeben und ebenfalls auf einem Papiertuch getrocknet.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse aller durchgeführten Versuche zur Herstellung mesoporöser Bioaktivkohlen aus Gülle sind in diesem Kapitel aufgeführt. Zu Beginn steht die Ermittlung der optimalen Betriebsparameter im Vordergrund, anhand deren alle anschließenden HTC-Versuche durchgeführt werden. In weiteren Versuchen wird geprüft, ob (i) eine extraktive Aufreinigung der generierten Hydrokohlen und ob (ii) die Verwendung verschiedener Additive während des HTC-Prozesses einen positiven Effekt auf den anschließenden Aktivierungsprozess ausüben. Zudem wird aus Kokosnussschalen mithilfe verschiedener Carbonisierungsmethoden Biokohlen hergestellt und die jeweiligen Vor- und Nachteile gegenübergestellt. Neben den unterschiedlichen Carbonisierungsmethoden werden auch die mikrowellenunterstützte HTC und die zweistufige HTC hinsichtlich ihres Potentials getestet, ob die Reaktionszeit während des HTC-Prozesses verringert werden kann. Dadurch soll HTC-Verfahren in seiner Attraktivität gesteigert werden.

5.1 Einflussnahme von Reaktionszeit und Reaktionstemperatur auf den HTC-Prozess

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse werden nach einer, vier, acht und zwölf Stunde(n) Reaktionszeit bei jeweils 180 °C und 220 °C Reaktionstemperatur generiert. Die anschließende physikalische Aktivierung erfolgt für eine Stunde bei 650 °C in Stickstoffatmosphäre. Mithilfe der Elementaranalyse kann für alle Hydrokohlen ein Kohlenstoffgehalt von etwa 30 % und ein Wasserstoffgehalt von rund 5 % ermittelt werden. Nach der Aktivierung beträgt der Kohlenstoffgehalt in den Kohlen ca. 35 % und der Wasserstoffgehalt etwa 2 %. Der Stickstoffgehalt beträgt sowohl in den nicht aktivierten als auch in den aktivierten Hydrokohlen etwa 2 %. Die Ergebnisse der Elementaranalyse liegen sehr nah beieinander, sodass keine aussagekräftigen Ergebnisse hinsichtlich der hydrothermalen Umwandlung der Ausgangsbiomasse hergeleitet werden können. Daher wird im Folgenden die elementare Zusammensetzung mithilfe von van Krevelen-Diagrammen veranschaulicht und diskutiert.

Anhand der van Krevelen-Diagramme in *Abbildung 5.1.1* kann die Umwandlung von Schweinegülle als Ausgangsmaterial zur Hydrokohle und schlussendlich zur aktivierten Hydrokohle veranschaulicht werden. Bei beiden Reaktionstemperaturen können für alle Hydrokohlen nennenswerte Mengen an Sauerstoff nachgewiesen werden.

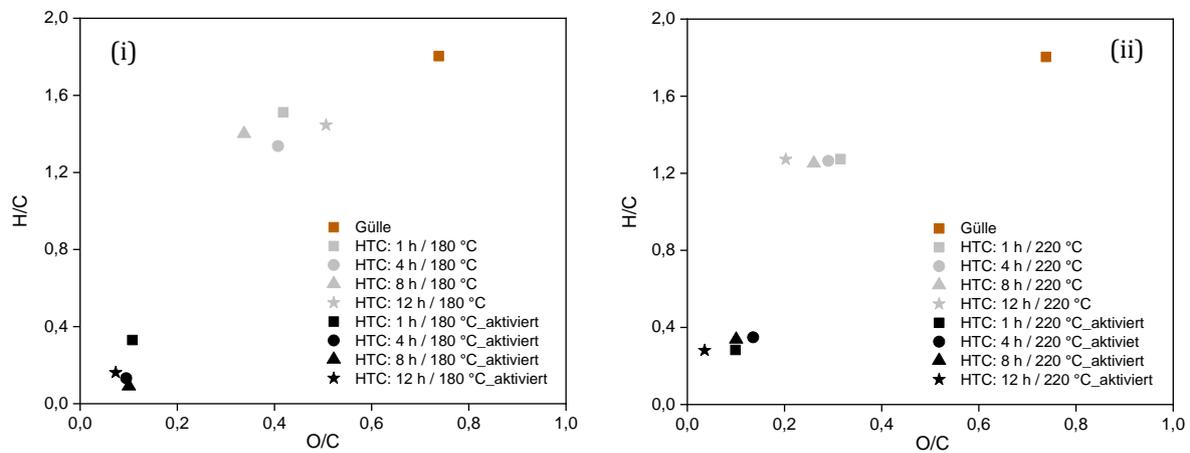


Abbildung 5.1.1 Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.

Dass Hydrokohlen über sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen verfügen, wird anhand veröffentlichter Arbeiten bestätigt. So konnten beispielsweise WU ET AL. nach der hydrothermalen Behandlung von Milchviehgülle mittels FTIR-Spektroskopie eine große Anzahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in den hergestellten Hydrokohlen nachweisen.^[307] Dass die hydrothermale Behandlung auch bei anderen Biomassen eine Vielzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen hervorruft, konnte von DONAR ET AL. bewiesen werden. In ihrer Arbeit konnten sie in Hydrokohlen, welche aus Haselnusschalen und Olivenkernresten hergestellt wurden, mithilfe eines Festkörper-NMR unter anderem die Anwesenheit von Ether- und auch Carbonylverbindungen nachweisen.^[308] Weiterhin geht aus den van Krevelen-Diagrammen in *Abbildung 5.1.1* hervor, dass höhere Reaktionstemperaturen während des HTC-Prozesses eine verstärkte Defunktionalisierung des Ausgangsmaterials bewirken, was sich in einem höheren Carbonisierungsgrad widerspiegelt. Die hier ermittelte chemische Zusammensetzung der Hydrokohlen aus reiner Schweinegülle ist mit den von GASCÓ ET AL. veröffentlichten Ergebnissen gut vergleichbar.^[309] Mit dem anschließenden Aktivierungsprozess geht eine Erhöhung des Carbonisierungsgrades einher, sodass die physikalische Aktivierung als zusätzlicher Carbonisierungsschritt verstanden werden kann.

Mithilfe der Boehm-Titration kann die Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des zu untersuchenden Materials ermittelt werden. Wie in *Kapitel 4.6* erläutert, werden die zu untersuchenden Proben für 48 Stunden mit den unterschiedlich starken Basen Natriumhydroxid (NaOH), Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) sowie Natriumcarbonat (Na_2CO_3) versetzt und die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen im Verlauf einer Säure-Base-Reaktion neutralisiert. Aufgrund der unterschiedlichen pK_B -Werte (Hydrogencarbonat = 7,54; Carbonat = 3,6; Hydroxid = -0,56) werden unterschiedliche funktionelle Gruppen neutralisiert. Die verbrauchte Stoffmenge der jeweiligen Base gibt Aufschluss darüber, welche Mengen notwendig sind, um die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu neutralisieren. Die in *Abbildung 5.1.2* dargestellten Ergebnisse zur Boehm-Titration zeigen, dass die aus Gülle hergestellten Hydrokohlen einerseits bei 220 °C Reaktionstemperatur und andererseits erwartungsgemäß mit NaOH die größten Mengen an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aufweisen.

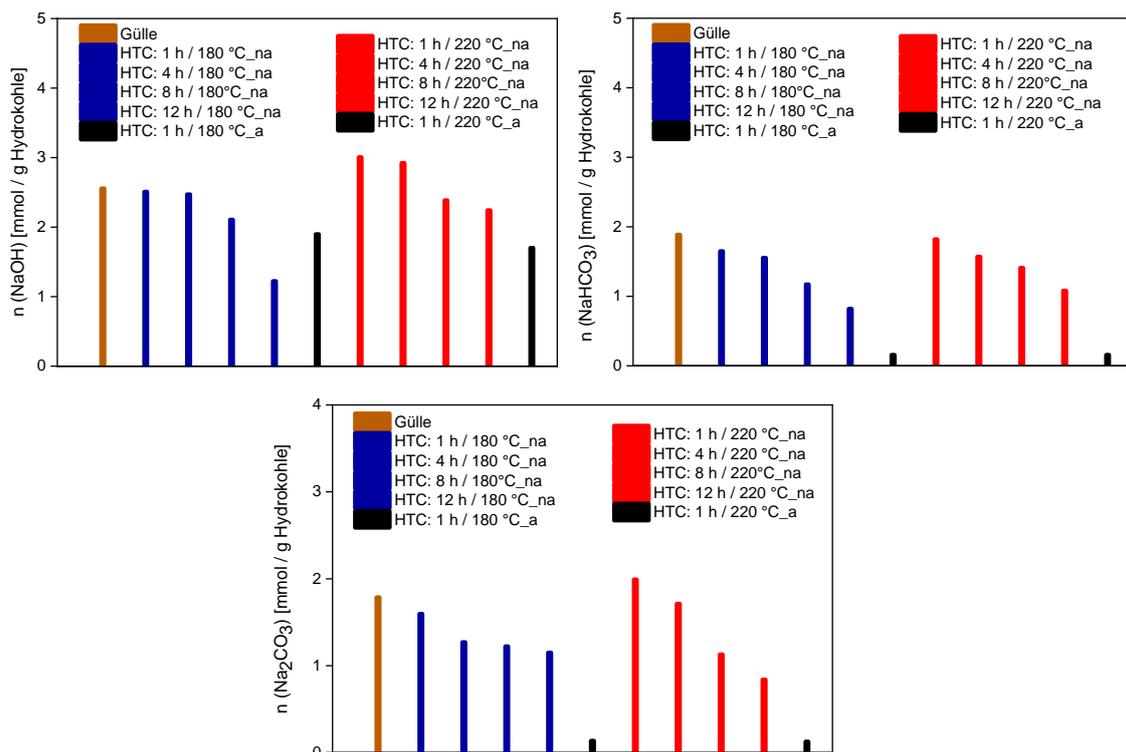


Abbildung 5.1.2 Ergebnisse der Boehm-Titration für aktivierte (a) sowie nicht aktivierte (na) Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 180 °C und 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.

Die große Menge an funktionellen Gruppen bei 220 °C Reaktionstemperatur und einer Stunde Reaktionszeit lässt darauf schließen, dass der Abbau der Makromoleküle schneller erfolgt als bei einer Reaktionstemperatur von 180 °C. Allerdings sind längere

Reaktionszeiten erforderlich, um die formierten Abbauprodukte in stärker defunktionisierte Hydrokohlen zu überführen, was sowohl bei 180 °C als auch bei 220 °C deutlich zu sehen ist. Dieser Trend ist auch für die Durchführungen mit NaHCO_3 und Na_2CO_3 zu beobachten, wohingegen die hier detektierte Menge an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wesentlich geringer ist als bei NaOH . Die aktivierten Hydrokohlen aus den Versuchen bei 180 °C/1 h und 220 °C/1 h verfügen trotz eines intensiveren Carbonisierungsgrades noch über sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen. Verglichen mit den Ergebnissen für NaHCO_3 und Na_2CO_3 zeigen die Ergebnisse für NaOH deutlich höhere Anteile an funktionellen Gruppen. Die Begründung hierfür könnte darin liegen, dass während des Aktivierungsprozesses phenolische Verbindungen gebildet werden, die nur von starken Basen, wie z. B. NaOH , neutralisiert werden können. Insbesondere hohe Reaktionstemperaturen während des HTC-Prozesses bewirken eine intensivere Carbonisierung des eingesetzten Ausgangsmaterials, was die Bildung von phenolischen Verbindungen während des physikalischen Aktivierungsvorgangs begünstigt. Diese Aussage lässt sich mit den Ergebnissen der van Krevelen-Diagramme, die in *Abbildung 5.1.1* zu sehen sind, stützen. In der Arbeit von SAHA ET AL. wurden Holz und Cellulose hydrothermal umgesetzt und die verschiedenen sauerstoffhaltigen Gruppen mittels Boehm-Titration in den resultierenden Hydrokohlen bestimmt. Die Autoren beobachteten ebenfalls, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses die Anzahl an sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche zunimmt, was die zuvor beschriebenen Ergebnisse dieser Versuchsreihe bekräftigt.^[310]

Mithilfe der in *Abbildung 5.1.3* aufgeführten elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann die Umwandlung der Gülle über eine hydrothermale Behandlung bis hin zur aktivierten Hydrokohle verdeutlicht werden. In *Abbildung 5.1.3_1a* und *Abbildung 5.1.3_1b* sind Partikel der unbehandelten Biomassen abgebildet, welche im Verlauf der hydrothermalen Behandlung deutlich an Struktur verlieren (*Abbildung 5.1.3_2a* und *Abbildung 5.1.3_2b*). Die abschließende physikalische Aktivierung intensiviert den Abbau der Biomasse, was an der zunehmenden Rauheit der Oberfläche zu erkennen ist (*Abbildung 5.1.3_3a*). Infolgedessen erfolgt eine Erhöhung der Porosität, was eine vergrößerte spezifische Oberfläche mit sich zieht. Ferner erfolgt nach dem Aktivierungsprozess eine Ansammlung kleinerer Fragmente auf der Oberfläche, die infolge der Carbonisierung entstehen (*Abbildung 5.1.3_3b*).

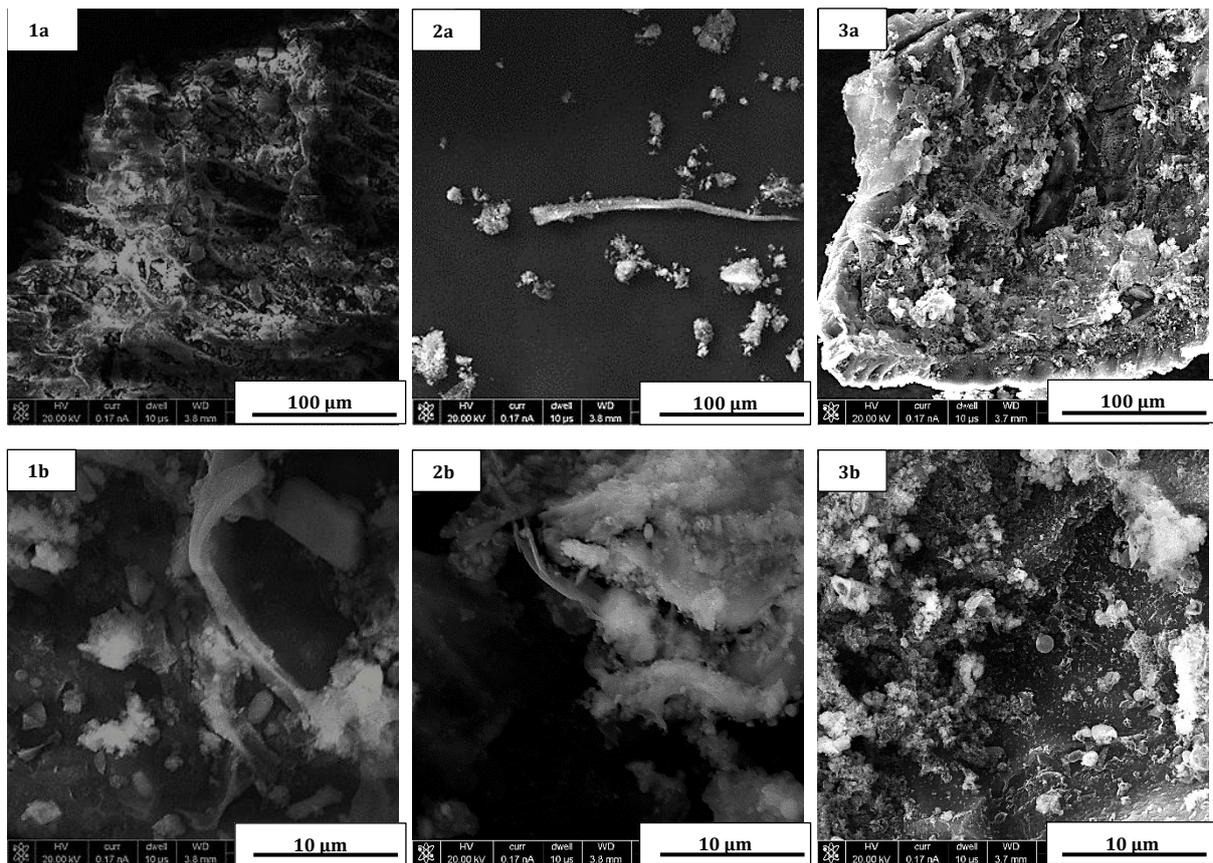


Abbildung 5.1.3 Elektronenmikroskopische Aufnahmen der reinen Schweinegülle (1a; 1b), der Schweinegülle nach hydrothormaler Carbonisierung (2a; 2b) und der aktivierten Hydrokohle aus Schweinegülle (3a; 3b).

Unter Zuhilfenahme der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) und der Festkörper-NMR-Spektroskopie können weitere mechanistische Erkenntnisse hinsichtlich der hydrothermalen Umwandlung von Gülle zu aktivierter Hydrokohle gewonnen werden. In *Abbildung 5.1.4* sind die jeweiligen Spektren der IR-Spektroskopie und der Festkörper-NMR-Spektroskopie für reine Schweinegülle, die hieraus resultierende Hydrokohle und die aktivierte Hydrokohle abgebildet. Zwischen den Reaktionstemperaturen und den verschiedenen Reaktionszeiten können keine signifikanten Unterschiede beobachtet werden, sodass die in den Spektren gezeigten Ergebnisse repräsentativ für die gesamte Versuchsreihe genutzt werden können. Wie im NMR-Spektrum zu sehen ist, verfügt reine Schweinegülle über eine hohe Anzahl an funktionellen Gruppen (wie z. B. Carbonsäure (160 ppm), Ether (100 ppm), Alkohole (50-70 ppm)), die im Verlauf der HTC größtenteils abgespalten werden. Die anschließende physikalische Dampffaktivierung bewirkt eine weitere Abspaltung der Alkylgruppen (0-30 ppm) sowie die daraus resultierende Bildung aromatischer Verbindungen (120 ppm), was anhand des IR-Spektrums der Hydrokohle ebenfalls bestätigt wird. Die breite Bande im IR-Spektrum bei etwa 3400 cm^{-1} repräsentiert eine OH-Streckschwingung in Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die andere breite Bande zwischen

1200 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} ist auf charakteristische Streckschwingungen von Cellulose-, Hemicellulose- und Ligninverbindungen aus aliphatischem Ether (C-O-C) und Alkoholen (C-OH) zurückzuführen. Die Bandenintensität zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} hängt mit dem Strecken aliphatischer Gruppen zusammen und tritt hauptsächlich nach der hydrothermalen Carbonisierung auf. Signale bei 1640 cm^{-1} basieren vermutlich auf C=O-Schwingungen und verschwinden ebenfalls nach der Dampfaktivierung infolge von Decarboxylierungsreaktionen.

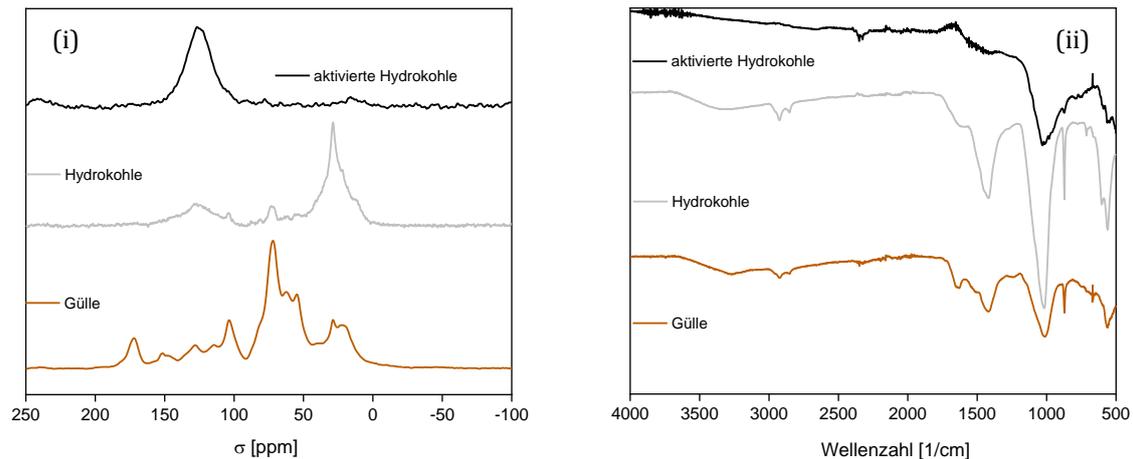


Abbildung 5.1.4 (i) ^{13}C -Festkörper-NMR- und (ii) FTIR-Spektrum reiner Schweinegülle, hydrothermal carbonisierter Schweinegülle sowie aktivierter Hydrokohle aus Schweinegülle.

Das Verschwinden der zuvor erwähnten Signale nach der Wasserdampfaktivierung als Resultat der Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen stimmt mit den beobachteten Effekten der van Krevelen-Diagrammen in *Abbildung 5.1.1* überein. Hinweise auf eine aromatische Struktur sind mit Signalen bei 1450 cm^{-1} (C=C-Streckschwingung) und 860 cm^{-1} (C-H-aromatische Gruppen) ebenfalls gegeben. Mit zunehmendem Carbonisierungsgrad verschwindet diese scharfe Bande bei 860 cm^{-1} und liefert, mit Bezug auf die Abnahme des H/C-Verhältnisses mit zunehmender Carbonisierung, eine zusätzliche Bestätigung der Ergebnisse der van Krevelen-Diagramme in *Abbildung 5.1.1*.

Unter Zuhilfenahme der gewonnenen Erkenntnisse soll im Folgenden erörtert werden, in welchem Maß die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, die spezifische Oberfläche der resultierenden Hydrokohlen beeinflusst. Allgemein lassen sich die Ergebnisse der FTIR-Spektroskopie und der Festkörper-NMR-Spektroskopie sehr gut mit veröffentlichten Arbeiten belegen. So konnten GASCÓ ET AL. konnten in ihrer Arbeit mittels FTIR-Spektroskopie im Wesentlichen die gleichen Signale detektieren, die auch hier aufgetreten sind.^[309] CAO ET AL. führten für verschiedene Arten reiner Gülle und der daraus

resultierenden Hydrokohlen strukturaufklärende Untersuchungen durch. Die detektierten Signale sind jenen, die in dieser Versuchsreihe beobachtet werden konnten, nahezu identisch.^[311] Die in *Abbildung 5.1.5* zu sehenden Isothermen der Tieftemperatur-Stickstoffsorption von aktivierten Hydrokohlen aus Schweinegülle entsprechen der Typ IV-Isotherme nach IUPAC, welche als Indikator für vorhandene Mesoporen herangezogen werden kann.

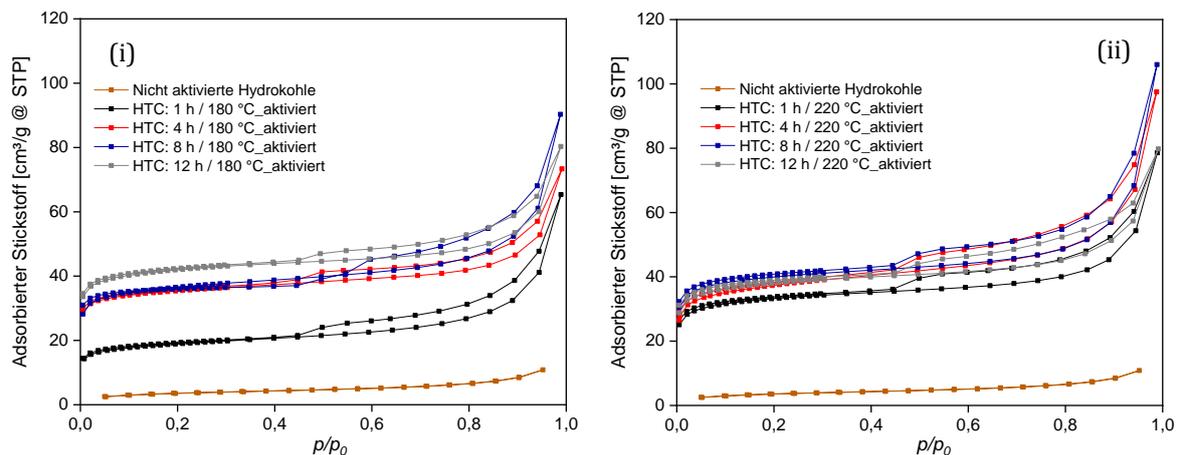


Abbildung 5.1.5 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.

Unterhalb von $p/p_0 = 0,05$ werden gemäß der Physisorption von Stickstoff zunächst die Mikroporen gefüllt, gefolgt von einer weiteren Stickstoffsorption in größeren Poren bei $p/p_0 = 0,05$ bis 0,75. Ferner weisen alle Isothermen der aktivierten Hydrokohlen einen Start- und Endpunkt bei $p/p_0 = 0,45$ auf, was eher auf das Vorhandensein von Hohlräumen zwischen Partikeln als auf strukturelle Poren hinweist.^[225] Aufgrund der geringen Unterschiede kann die in beiden Diagrammen in *Abbildung 5.1.5* hinterlegte Isotherme der nicht aktivierten Hydrokohle repräsentativ für alle weiteren nicht aktivierten Hydrokohlen zur Veranschaulichung verwendet werden. Isothermen von nicht aktivierten Hydrokohlen entsprechen eher dem Typ II nach IUPAC und weisen, anders als aktivierte Hydrokohlen, keine mesoporösen, sondern eher makroporöse Anteile auf.

Im Verlauf der physikalischen Aktivierung erfolgt eine fortlaufende Defunktionalisierung der Hydrokohle. Infolgedessen werden neben mesoporösen Anteilen auch signifikant mehr mikroporöse Anteile gebildet, welche letztlich für den Anstieg der spezifischen Oberfläche verantwortlich sind.^[189] Weiterhin sind bei geringen Temperaturen während des HTC-Prozesses längere Reaktionszeiten erforderlich, um aktivierte Hydrokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen zu erhalten. Dies ist an den hohen mikroporösen Anteilen

erkennbar. Bei höheren Reaktionstemperaturen, in diesem Fall 220 °C, zeigen die Isothermen im mikroporösen Bereich ähnliche Verläufe. Wie in *Tabelle 5.1.1* zu sehen ist, sind hohe Reaktionstemperaturen im HTC-Prozess vorteilhafter als lange Reaktionszeiten, um im anschließenden Aktivierungsprozess Aktivkohlen mit höheren spezifischen Oberflächen zu erzeugen. Es deckt sich mit den Erkenntnissen aus der Literatur (*Kapitel 2.4.2*), dass höhere Reaktionstemperaturen die hydrothermale Umwandlung von Biomassen in Hydrokohlen begünstigen, was sich in einem positiven Effekt bei den Aktivierungsreaktionen in der Gasphase zeigt.

Tabelle 5.1.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei (i) 180 °C und (ii) 220 °C Reaktionstemperatur sowie verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Asche [%]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
180	1	37	71	0,086	14,8
	4	39	137	0,061	14,1
	8	41	140	0,061	14,0
	12	40	162	0,074	13,7
220	1	65	126	0,073	13,2
	4	66	165	0,060	13,5
	8	64	153	0,100	14,7
	12	61	140	0,105	16,8

In der Versuchsreihe mit 220 °C Reaktionstemperatur können nach acht und zwölf Stunden Reaktionszeit große Porenvolumina und große durchschnittliche Porendurchmesser detektiert werden, was die geringen spezifischen Oberflächen erklärt. Weiterhin deuten die vergrößerten Porenradien darauf hin, dass kleine Poren möglicherweise durch Bruchstücke blockiert sind. Dies ist womöglich auf die Entfernung verschiedener funktioneller Gruppen zurückzuführen, was einen partiellen Zusammenbruch des Porensystems zur Folge haben kann. Der Vergleich der hier erreichten spezifischen Oberflächen mit Literaturwerten erweist sich als schwierig, da die Herstellung von Hydrokohlen aus Gülle in der Literatur meistens ein mehrstufiges Verfahren umfasst.^[312-314] Für die hier durchgeführten Versuche wurde die Gülle zunächst getrocknet und der gewonnene Feststoff mittels Pyrolyse carbonisiert. Die so erhaltene Pyrolysekohle verfügte über eine sehr geringe

spezifische Oberfläche, sodass eine anschließende Aktivierung notwendig war. GONSALVES ET AL. unterzogen die Pyrolysekohlen einer physikalischen Aktivierung mit Wasserdampf und konnten letztlich eine Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von $472 \text{ m}^2/\text{g}$ herstellen.^[315]

ZHANG ET AL. testeten sowohl die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid und Phosphorsäure sowie die physikalische Aktivierung mit CO_2 an Pyrolysekohle aus Schweinegülle. Bei der chemischen Aktivierung wurde KOH mit Pyrokohle aus reiner Schweinegülle versetzt ($\text{KOH:Pyrokohle} = 4:1$) und für zwei Stunden bei $750 \text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert. Die chemische Aktivierung mit H_3PO_4 wurde hingegen mit nicht pyrolysiertes Schweinegülle, durchgeführt. Hierzu wurden Phosphorsäure und getrocknete Schweinegülle ($\text{Phosphorsäure:Gülle} = 4:1$) miteinander vermischt und bei Raumtemperatur ruhen gelassen. Das Säure-Gülle-Gemisch wurde anschließend für zwei Stunden bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ aktiviert. Für die physikalische Aktivierung wurde getrocknete Schweinegülle unter Argon für zwei Stunden bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert. Anschließend wurde von Argon auf CO_2 gewechselt und die Aktivierungstemperatur von $500 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $900 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Die Aktivierung wurde nach Erreichen der Zieltemperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für weitere zwei Stunden durchgeführt. Mit Kaliumhydroxid konnte eine spezifische Oberfläche von mehr als $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden und mit Phosphorsäure eine von etwa $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Die physikalische Aktivierung mit CO_2 wiederum ermöglichte die Herstellung von Aktivkohlen mit einer spezifischen Oberfläche von über $700 \text{ m}^2/\text{g}$.^[316]

Um ein besseres Verständnis für die Effekte, die während der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aufgetreten sind, zu erlangen, wird von ausgewählten aktivierten Hydrokohlen mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) die thermische Stabilität bestimmt (*Abbildung 5.1.6*). Aufgrund der Struktur der Hydrokohlen und dem daraus resultierenden energetisch vorteilhaften Verhalten, bewirken hohe aromatische Anteile in Hydrokohlen eine deutlich höhere thermische Stabilität. Die Ergebnisse zu den ausgewählten Proben in *Abbildung 5.1.6* zeigen, dass aktivierte Hydrokohlen, die bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt werden, nach zwölf Stunden Reaktionszeit eine wesentlich höhere thermische Stabilität aufweisen als jene, die eine Stunde hydrothermal behandelt werden. Wird die Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses erhöht, so ist ein inverser Verlauf zu erkennen. Hydrokohlen, die bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ und zwölf Stunden hergestellt werden, verfügen nach der physikalischen Aktivierung über eine geringere thermische Stabilität, als jene, die bei der gleichen Temperatur für nur eine Stunde hydrothermal behandelt werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass der geringe Feststoffanteil in der Schweinegülle bei erhöhten

Reaktionstemperaturen weniger Zeit benötigt, um in Hydrokohle überführt zu werden. Ferner handelt es sich bei Schweinegülle um eine ligninarmer Biomasse, sodass die hergestellte Hydrokohle nur über geringe aromatische Anteile verfügt.

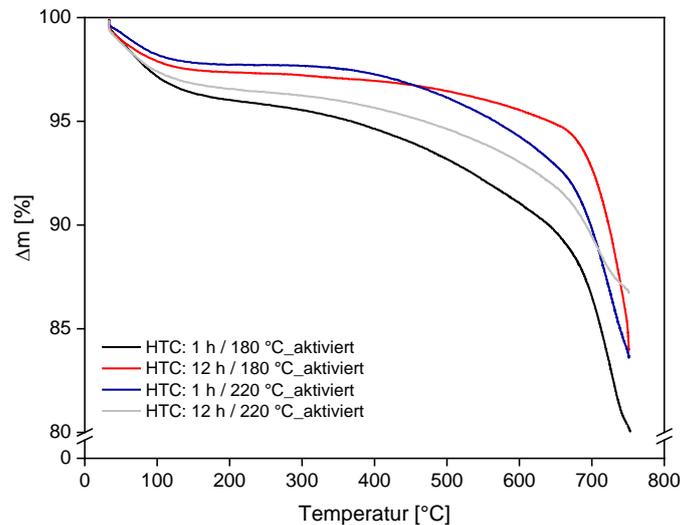


Abbildung 5.1.6 Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse ausgewählter aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und verschiedenen Reaktionszeiten während des HTC-Prozesses.

Bei hohen Energieeinträgen und zusätzlich langen Reaktionszeiten erfolgt eine Sekundärzerersetzung der formierten Hydrokohle, was sich in verringerten spezifischen Oberflächen zeigt. Diese Vermutung wird durch die beobachteten Effekte der Tieftemperatur-Stickstoffsorption gestützt. WU ET AL. konnten in ihrer Arbeit zur hydrothermalen Umsetzung von Milchviehgülle ebenfalls eine Sekundärzerersetzung beobachten, was eine verminderte Hydrokohlenausbeute zur Folge hatte.^[307]

Allgemein lässt sich festhalten, dass höhere Reaktionstemperaturen während des HTC-Prozesses eine schnellere Umwandlung von Schweinegülle in Hydrokohle ermöglichen. Zudem sollten die Reaktionszeiten aufgrund einer möglichen Sekundärzerersetzung nicht länger als zwölf Stunden sein. Neben einem geringen Feststoffanteil kommt erschwerend hinzu, dass Gülle große Mengen anorganischer Bestandteile beinhaltet, die die physikalische Aktivierung in negativer Weise beeinflussen.^[317-319] Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Arbeit von RAVEENDRAN ET AL., in welcher der Einfluss des Aschegehalts auf die thermische Aktivierung von hölzernen biogenen Reststoffen untersucht wurde. Die Autoren fanden heraus, dass durch die Verringerung des anorganischen Anteils eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um fast 30 % erreicht werden konnte.^[320]

In der folgenden Versuchsreihe dieser Ausarbeitung wird geprüft, ob eine extraktive Aufreinigung eine Verringerung des Ascheanteils bewirkt und somit die Herstellung größerer spezifischer Oberflächen ermöglicht. Eine direkte Verwendung der Gülle im HTC-Prozess ohne vorangegangene Trocknung ist weitaus ökologischer. Einzig die hohe Fracht an kontaminiertem Prozesswasser lässt das HTC-Verfahren unattraktiv erscheinen. Wie bereits erwähnt, wurden in der Dissertation von Tim Woriescheck verschiedene Konzepte zur Prozesswasseraufbereitung vorgestellt. Im weiteren Verlauf dieser Ausarbeitung soll die Möglichkeit erläutert werden, ob 5-HMF und Glucose im Prozesswasser angereichert werden können. Auf diese Weise erscheint eine Alternative zu den bestehenden Aufreinigungsmethoden des Prozesswasser, welche zeit- und kostenintensiv sind, möglich.

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, empfiehlt es sich die weiteren HTC-Versuche mit Schweinegülle für maximal vier Stunden bei 220 °C durchzuführen, da hier erstens noch nennenswerte Mengen an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen vorhanden sind und zweitens die aktivierten Hydrokohlen über akzeptable Anteile an Mesoporen verfügen. Darüber hinaus sind die erreichten spezifischen Oberflächen nur geringfügig kleiner, als jene, die doppelt oder dreimal länger hydrothermal behandelt wurden.

5.2 Extraktive Aufreinigung von Hydrokohlen

Ziel dieser Versuchsreihe ist es, zu prüfen, ob durch eine extraktive Aufreinigung von Hydrokohlen Aktivkohlen mit großen spezifischen Oberflächen hergestellt werden können. Basierend auf den Ergebnissen aus der Versuchsreihe zur Determinierung der optimalen Betriebsparameter (*Kapitel 5.1*) werden die HTC-Versuche mit Schweinegülle bei einer Reaktionstemperatur von 220 °C und einer Reaktionszeit von vier Stunden durchgeführt. Für die im Anschluss an den HTC-Prozess durchzuführende extraktive Aufreinigung wird jeweils Ethanol (polar, protisch), Aceton (polar, aprotisch) und *n*-Hexan (apolar, aprotisch) verwendet. Die abschließende physikalische Aktivierung erfolgt, wie auch in der vorherigen Versuchsreihe, für eine Stunde bei 650 °C.

Die im van Krevelen-Diagramm (*Abbildung 5.2.1*) dargestellten Ergebnisse zur chemischen Zusammensetzung zeigen, dass die extraktive Aufreinigung zu einem deutlich erhöhten Carbonisierungsgrad führt. Zum anderen kann beobachtet werden, dass die Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen mit abnehmender Polarität des

Lösemittels verringert wird. Die aktivierten Hydrokohlen weisen hingegen einen sehr ähnlichen Carbonisierungsgrad auf.

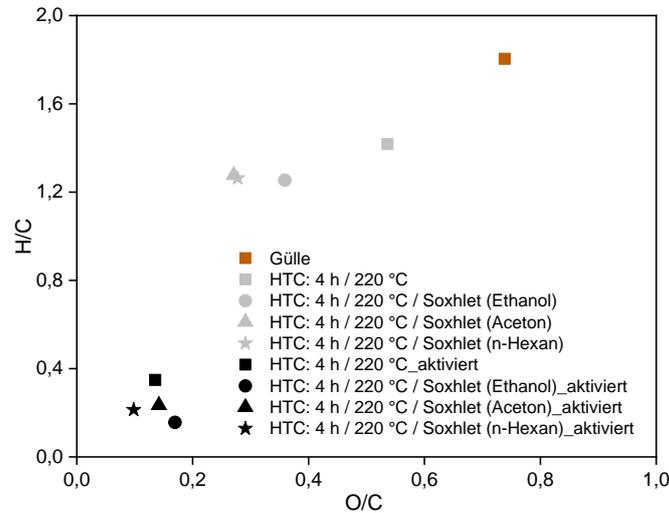


Abbildung 5.2.1 Einflussnahme von Ethanol, Aceton und *n*-Hexan auf die elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Wie in *Tabelle 5.2.1* zu sehen ist, werden trotz des erhöhten Carbonisierungsgrades, als Resultat der extraktiven Aufreinigung, keine größeren spezifischen Oberflächen erreicht.

Tabelle 5.2.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie extraktiv aufgereinigter, aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur und vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Lösemittel [-]	Asche [%]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
-	61	126	0,060	13,5
Ethanol	64	124	0,125	11,4
Aceton	67	117	0,072	12,6
<i>n</i> -Hexan	72	105	0,076	11,6

Jedoch wird eine Verringerung des durchschnittlichen Porendurchmessers beobachtet, was darauf schließen lässt, dass durch die extraktive Aufreinigung unerwünschte Begleitstoffe entfernt werden können, welche kleinere Poren blockiert haben (*Kapitel 5.1*). Insbesondere die extraktive Aufreinigung mit Ethanol führte zu einem vergrößerten Porenvolumen. Die Ergebnisse der Boehm-Titration aus *Kapitel 5.1* zeigen, dass die Hydrokohlen, aus Schweinegülle nach vier Stunden HTC bei 220 °C Reaktionstemperatur, noch nennenswerte Mengen an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aufweisen. Infolge der

extraktiven Aufreinigung können diese polaren Gruppen entfernt werden, sodass sie die Poren während des Aktivierungsvorgangs nicht blockieren. Ferner besteht die Möglichkeit, dass die sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen während des Aktivierungsprozesses in volatile Stoffe umgewandelt und über die Gasphase abgeschieden werden, was zum Kollabieren des Porensystems führen könnte. Die Ergebnisse der extraktiven Aufreinigung mit *n*-Hexan bekräftigen diese Vermutung, da der Anteil an Mesoporen um 20 % größer als in der ursprünglichen Hydrokohle ist. Es ist wahrscheinlich, dass *n*-Hexan apolare Kohlenstoffverbindungen herauslöst, welche eine unterstützende Funktion im Aktivierungsprozess besitzen, wodurch sich schließlich die verringerte spezifische Oberfläche erklären lässt. Hohe Kohlenstoffanteile in der Hydrokohle fungieren wie ein Festbettreaktor und katalysieren die Reaktionen während des Aktivierungsprozesse (Kapitel 2.5).

Alle in *Abbildung 5.2.2* dargestellten Isothermen für die jeweils aufgereinigte und reine aktivierte Hydrokohle entsprechen der Typ IV-Isotherme nach IUPAC.

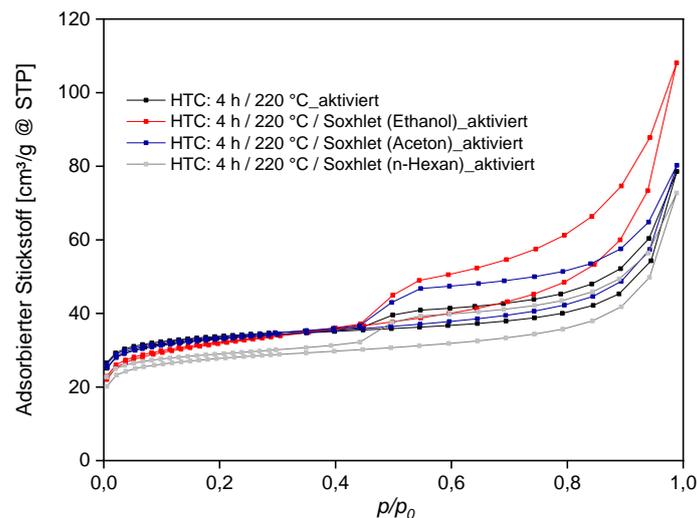


Abbildung 5.2.2 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption extraktiv aufgereinigter, aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle bei 220 °C Reaktionstemperatur und vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Auch hier werden gemäß der Physisorption in einem Druckbereich von $p/p_0 = 0,05$ zunächst die Mikroporen gefüllt. Anschließend erfolgt eine weitere Stickstoffsorption in größeren Poren bei $p/p_0 = 0,05$ bis $0,75$. Mit steigender Polarität ist eine stärkere Ausprägung der Hysterese zu beobachten, was die zuvor formulierte Vermutung bekräftigt, dass die Entfernung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen und auch anderer polarer Gruppen, die Bildung mesoporöser Strukturen während des Aktivierungsprozesses begünstigt. In Kontrast hierzu stehen die mit *n*-Hexan aufgereinigten aktivierten Hydrokohlen,

die bei höheren Drücken eine signifikant geringere Menge Stickstoff adsorbieren, was als Indiz für ein hohes Maß an Mikroporosität herangezogen werden kann. Die nachträgliche extraktive Aufreinigung von Hydrokohlen bewirkt keine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Gleichwohl kann durch Anwendung eines stark polaren Lösemittels die Anzahl an mesoporösen Anteilen signifikant gesteigert werden. Die abnehmende Polarität des Lösemittels bewirkt womöglich die Entfernung von Kohlenstoffverbindungen mit einem hohen aromatischen Anteil, was sich negativ auf den Aktivierungsprozess auswirkt. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse lassen sich sehr gut mit verschiedenen veröffentlichten Arbeiten vergleichen. So haben CAO ET AL. unter anderem Schweinegülle unter Sauerstoffausschluss bei 250 °C für 20 Stunden carbonisiert und im Anschluss daran, die Kohle mit Aceton aufgereinigt. Sie konnten unter Anwendung eines Festkörper-NMR feststellen, dass durch die extraktive Aufreinigung Stoffgruppen, wie z. B. Peptide oder auch Restmonomere von Cellulose und Hemicellulose, entfernt wurden. Folglich nimmt der aromatische Anteil der Hydrokohle zu.^[294] In weiteren veröffentlichten Arbeiten wurde die extraktive Aufreinigung mittels Soxhlet primär zur Aufreinigung der Startbiomasse verwendet, damit diese für den HTC-Prozess leichter zugänglich ist.^[321-326] Mit Hinblick auf die potentiellen Einsatzbereiche der aktivierten Hydrokohlen müssen somit andere Konzepte erschlossen werden, anhand deren die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche realisierbar ist. Im Folgenden wird das Potential verschiedener Additive, die vor Versuchsbeginn der Ausgangsbiomasse beigefügt werden, untersucht und ausführlich diskutiert.

5.3 Verwendung von Salzen der Hofmeister-Reihe als Additiv im

HTC-Prozess

In diesem Kapitel wird geprüft, welchen Einfluss Salze aus der Hofmeister-Reihe auf den HTC-Prozess ausüben. Salze der Hofmeister-Reihe werden in kosmotrope und chaotrope Salze unterteilt und können die Polarität des Reaktionsmediums stark beeinflussen. Kosmotrope Salze repräsentieren effektive, schonende Fällungsmittel für Proteine. Sie unterstützen die Proteinaggregation über hydrophobe Wechselwirkungen. Chaotrope Salze vermindern hingegen hydrophobe Effekte, sodass die Proteine in Lösung verbleiben. Zudem bewirken chaotrope Salze, auch als strukturbrechende Salze bekannt, aufgrund

unvollständig aufgehobener Wasserstoffbrückenbindungen eine Störung der Wasserstruktur in ihrer Umgebung. Dies hat letztlich eine Entropieerhöhung zur Folge. Die Störung der Wasserstruktur kann somit die räumliche Ordnung der Makromoleküle (z. B. Proteine) stören und daher deren Denaturierung begünstigen.^[327]

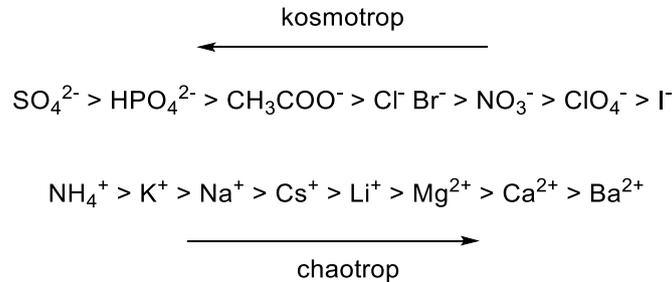


Abbildung 5.3.1 Einteilung chaotroper und kosmotroper Salze in der Hofmeister-Reihe.^[327]

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Schweinegülle ist davon auszugehen, dass in der Schweinegülle auch Makromoleküle anzutreffen sind. Ziel der hier betrachteten Versuchsreihe ist es, zu ermitteln, ob durch die Beeinflussung der Polarität des Reaktionsmediums eine intensivere Carbonisierung des Ausgangsmaterials herbeigeführt werden kann, um im anschließenden Aktivierungsprozess deutlich größere spezifische Oberflächen erreichen zu können. Für die folgenden gezeigten Versuche werden (i) Ammoniumhydrogenphosphat ((NH₄)₂HPO₄), (ii) Kaliumchlorid (KCl) und (iii) Bariumiodid (BaI₂) verwendet, wobei die chaotrope Wirkung innerhalb der Hofmeister-Reihe von links nach rechts zunimmt. Alle Versuche werden für eine sowie für vier Stunde(n) bei 220 °C und einer Ausgangsmasse von 100 g durchgeführt, wobei die Menge an eingesetztem Salz jeweils 10 g sowie 30 g beträgt. Die anschließende physikalische Aktivierung erfolgt für eine Stunde bei 650 °C.

Die in *Abbildung 5.3.2* dargestellten van Krevelen-Diagramme repräsentieren die Ergebnisse der chemischen Komposition mit zunehmender Chaotropie (ii)–(iv) in Relation zu den aus Schweinegülle (i) gewonnenen aktivierten sowie nicht aktivierten Hydrokohlen.

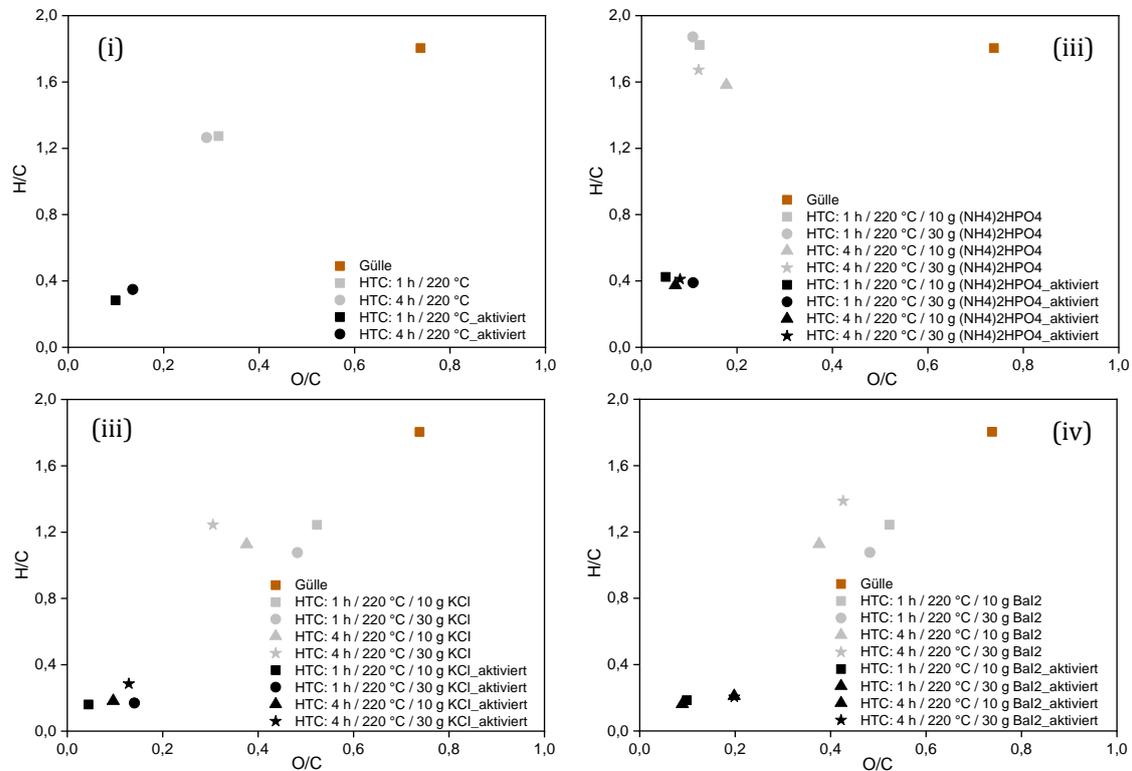


Abbildung 5.3.2 Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (iii) KCl und (iv) BaI_2 , als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Auffallend ist, dass die Hydrokohlen durch Anwendung des kosmotropen Salzes $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ deutlich hydrophobere Eigenschaften aufweisen, was sich im erhöhten H/C-Verhältnis und im verringerten O/C-Verhältnis widerspiegelt. Es zeigt sich, dass die hydrophoben Wechselwirkungen in der komplexen Biomassematrix stabilisiert werden konnten, sodass Proteine und auch andere Makromoleküle in der Festphase verbleiben. Im Gegensatz dazu ist eine erhöhte Hydrophilie durch die Anwendung chaotroper Salze, wie z. B. KCl oder BaI_2 , zu beobachten. Ferner ist bei den chaotropen Salzen mit steigender Reaktionstemperatur eine zunehmende Defunktionalisierung zu erkennen. Verglichen mit den aktivierten Hydrokohlen, die ohne Additiv hergestellt werden, weisen jene, die unter Anwendung von kosmotropen Salzen hergestellt werden, einen wesentlich geringeren Carbonisierungsgrad auf. Der Einsatz chaotroper Salze ermöglicht hingegen die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit einem höheren Carbonisierungsgrad, wobei

mit zunehmendem chaotropen Effekt auch ein unverhältnismäßig hohes O/C-Verhältnis zu verzeichnen ist. Die Ergebnisse der elementaren Zusammensetzungen zeigen, dass die Polarität der Kohlen durch die Anwendung von kosmotropen und chaotropen Salzen aus der Hofmeister-Reihe gesteuert werden kann.

Weiterhin ist anhand der in *Abbildung 5.3.3* dargestellten Isothermen der Tieftemperatur-Stickstoffsorption (Typ IV, IUPAC) zu erkennen, dass Salze mit starken kosmotropen Eigenschaften, wie in diesem Fall $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, in Relation zu den aktivierten Hydrokohlen ohne Zusätze erstens wesentlich geringere Mengen an Stickstoff aufnehmen und zweitens keine ausgeprägten Hysteresen aufweisen.

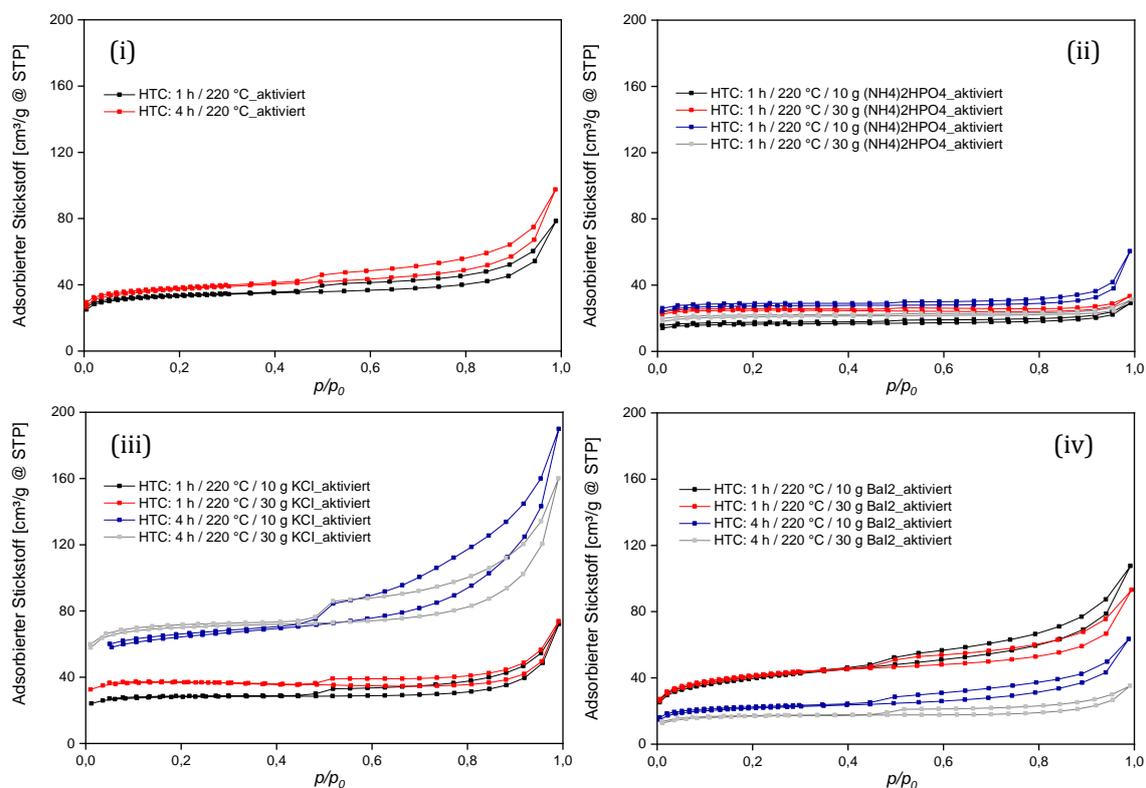


Abbildung 5.3.3 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (iii) KCl und (iv) BaI_2 , als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Erst mit zunehmendem chaotropen Effekt des eingesetzten Salzes ist die Ausbildung einer Hysterese zu beobachten, was mit höheren mesoporösen Anteilen einhergeht. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass eine stark ausgeprägte Hydrophobie des Prozesswassers die Löslichkeit der eingesetzten Startbiomasse im Reaktionsmedium erschwert. Folglich kann eine hydrothermale Behandlung der Startbiomasse nur in geringem Maß erfolgen, wobei eine hydrothermale Umsetzung der eingesetzten Biomasse für

die Porenformierung erforderlich ist. Die in *Tabelle 5.3.1* aufgeführten Ergebnisse zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie verdeutlichen, dass die Verwendung des Additivs $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ die Porenbildung in den entsprechenden Aktivkohlen nicht fördert.

Tabelle 5.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (iii) KCl und (iv) BaI_2 als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Reaktionszeit [h]	Salz [-]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
1	-	126	0,073	13,2
4	-	141	0,060	13,5
1	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/10$ g	65	0,020	32,1
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/30$ g	101	0,012	17,1
4	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/10$ g	82	0,051	28,5
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/30$ g	110	0,016	19,7
1	KCl/10 g	112	0,070	12,1
	KCl/30 g	150	0,061	15,6
4	KCl/10 g	242	0,202	12,4
	KCl/30 g	276	0,144	15,7
1	$\text{BaI}_2/10$ g	142	0,110	9,7
	$\text{BaI}_2/30$ g	147	0,084	10,4
4	$\text{BaI}_2/10$ g	76	0,067	12,0
	$\text{BaI}_2/30$ g	64	0,029	15,2

Die detektierten Porenvolumina sind recht klein und die durchschnittlichen Porendurchmesser mit bis zu 32,1 nm sehr groß. Bei der Gegenüberstellung der beiden chaotropen Salze, $\text{KCl} < \text{BaI}_2$, zeigt sich, dass trotz zunehmender Chaotropie die durchschnittlichen Porendurchmesser ähnlich sind. Allerdings können für die Versuche mit KCl bei zunehmender Reaktionszeit größere Porenvolumina ermittelt werden, was die größeren spezifischen Oberflächen erklärt. Durch die Anwendung von KCl während des HTC-Prozesses können nach der anschließenden physikalischen Aktivierung spezifische Oberflächen erreicht werden, die mit 276 m²/g fast doppelt so groß sind, wie jene, die ohne Additiv

hergestellt wurden. Allgemein lässt sich sagen, dass Salze mit leicht chaotropen Eigenschaften einen positiven Effekt auf den HTC-Prozess hinsichtlich der Herstellung von aktivierten Hydrokohlen ausüben, da sie die Hydrophilie des Reaktionsmediums steigern und schlussfolgernd die Zugänglichkeit der Startbiomasse zum Reaktionsmedium unterstützen. Eine stark ausgeprägte Hydrophilie des Reaktionsmediums, wie sie beispielsweise durch das stark chaotrope Salz BaI_2 erreicht wird, bewirkt eine erhöhte Löslichkeit der eingesetzten Startbiomasse, sodass diese im Verlauf der HTC innerhalb kürzester Zeit in Hydrokohle umgewandelt wird. Diese Vermutung wird durch die Ergebnisse in *Tabelle 5.3.1* bekräftigt, da die spezifischen Oberflächen der aktivierten Hydrokohlen aus dem einstündigen HTC-Prozess fast doppelt so groß sind, wie jene, die nach vier Stunden HTC gewonnen werden. Dies legt auch den Verdacht der Sekundärzersetzung nahe. Bei Gülle handelt es sich um eine weiche Biomasse, sodass bei harten Biomassen gegenteilige Effekte zu erwarten sind. Eine Steigerung der Hydrophobie des Reaktionsmediums hat keinen positiven Einfluss auf den HTC-Prozess und die damit einhergehende Porenformierung der eingesetzten Biomasse. Die hier erzielten Ergebnisse stehen im Einklang mit der Arbeit von LI ET AL., in welcher der Einfluss von kosmotropen und chaotropen Salzen auf die hydrothermale Behandlung von Fischeiern und Glucose im Fokus stand. Sie beobachteten, dass mit zunehmender Chaotropie einerseits der Partikeldurchmesser der Hydrokohlen zunimmt und andererseits die Hydrokohlen-Ausbeute verringert wird.^[328]

5.4 Verwendung verschiedener Zinksalze als Additiv im HTC-Prozess

Neben den Salzen aus der Hofmeister-Reihe sollen auch verschiedene Zinksalze auf deren Einsatz als potentiell Additives während des HTC-Prozesses untersucht werden. Aufgrund der lewis-sauren Eigenschaften, weist $ZnCl_2$ katalytische Eigenschaften während des HTC-Prozesses auf, sodass eine Degradation komplexer Makromoleküle, wie z. B. Lignin, realisiert werden kann.^[174-178] In *Kapitel 2.5.1* wurde der Einsatz verschiedenster Salze als Additiv im HTC-Prozess bereits vorgestellt. Während in der Hofmeister-Reihe durch die Wahl von Anionen und Kationen eine Steuerung der Polarität möglich ist, konnte bei $ZnCl_2$ bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob die Anwesenheit von Zn^{2+} oder Cl^- -Ionen den HTC-Prozess in positiver Weise beeinflusst. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Versuchsreihe sollen zeigen, ob durch die Anwendung der weniger korrosiven

Zinksalze (Zinkacetat und Zinkstearat) aktivierte Hydrokohlen mit großer spezifischer Oberfläche hergestellt werden können. Zudem soll geprüft werden, in welchem Maß die organischen Anionen und der somit erhöhte Kohlenstoffanteil den HTC-Prozess und die hieraus resultierenden Produkte beeinflussen. Alle Versuche werden für eine beziehungsweise für vier Stunde(n) bei 220 °C mit einer Ausgangsmasse von 100 g durchgeführt, wobei die Menge an eingesetztem Salz für die Versuche mit ZnCl_2 und Zinkacetat jeweils 10 g beziehungsweise 30 g beträgt. Aufgrund der geringen Löslichkeit werden in den Versuchen mit Zinkstearat jeweils 1 g und 3 g eingesetzt. Die anschließende physikalische Aktivierung erfolgt für eine Stunde bei 650 °C.

In *Abbildung 5.4.1* sind die Ergebnisse zur chemischen Zusammensetzung der HTC-Versuche mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid in Relation zu den HTC-Versuchen mit (i) reiner Gülle ohne Additiv dargestellt.

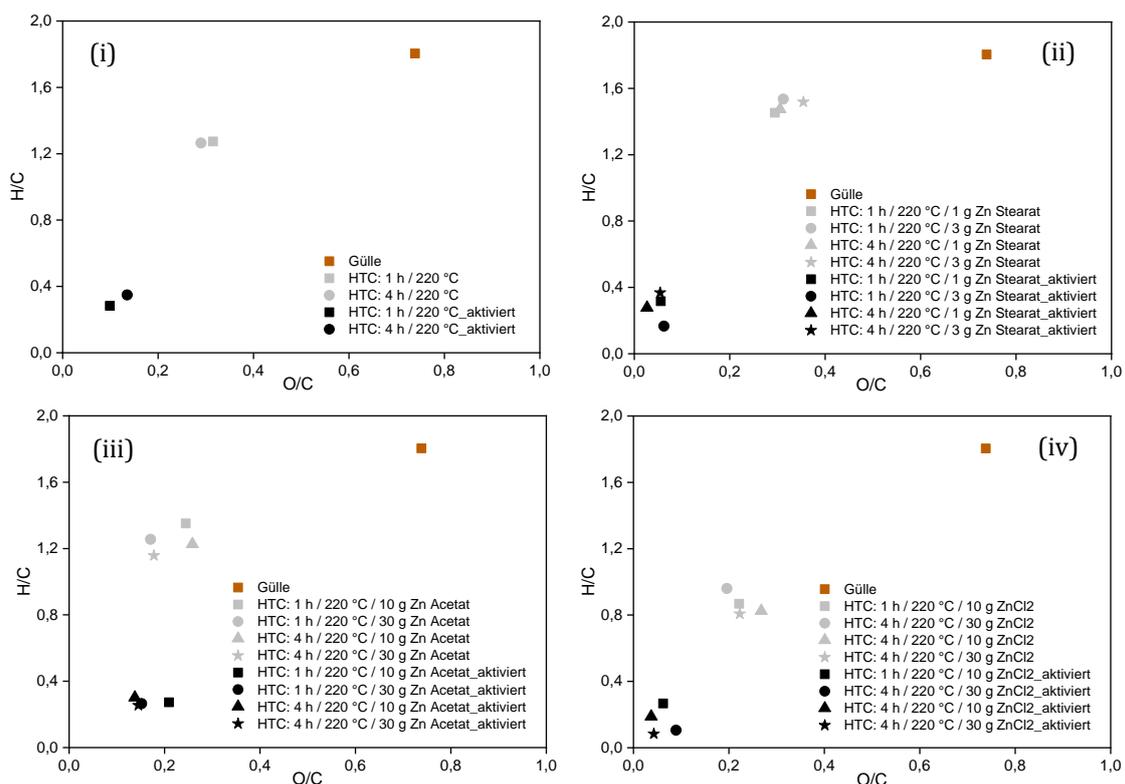


Abbildung 5.4.1 Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Erwartungsgemäß weisen die nicht aktivierten Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit Zinkstearat aufgrund des Fettsäureanions mit 1,6 ein sehr hohes H/C-Verhältnis auf. Die Verwendung von Zinkacetat in additiven Mengen generiert Hydrokohlen, die den

Hydrokohlen aus reiner Schweinegülle sehr ähnlich sind. Die stärkste Defunktionalisierung der Startbiomasse konnte mit Zinkchlorid erreicht werden, was mit den in der Literatur vorhandenen Ergebnissen übereinstimmt.^[174-178] Weiterhin weisen Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit Zinkchlorid nach der physikalischen Aktivierung einen höheren Carbonisierungsgrad auf, als jene, aus den Versuchsreihen mit Zinkstearat und Zinkacetat. Zudem lässt sich annehmen, dass das Acetat den HTC-Prozess mit fortlaufender Reaktionszeit während des HTC-Prozesses über die Gasphase verlässt oder sich im Prozesswasser löst. Somit steht es für die Herstellung der Hydrokohlen nicht mehr zur Verfügung (*Kapitel 2.1.1*).

Die Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption in *Abbildung 5.4.2* bekräftigen die Resultate der chemischen Zusammensetzung in *Abbildung 5.4.1*.

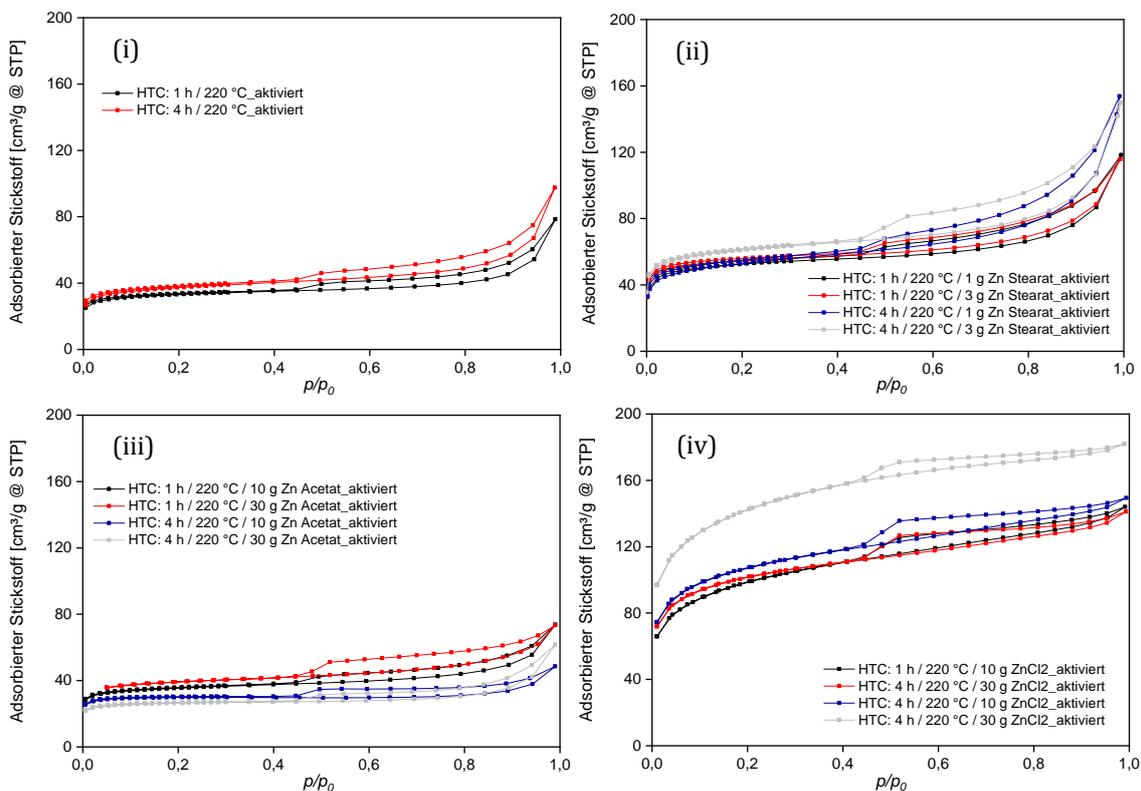


Abbildung 5.4.2 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Es kann gezeigt werden, dass Hydrokohlen mit hohen Kohlenstoffanteilen die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen begünstigen. Zinkchlorid kann aufgrund seiner lewis-sauren Eigenschaften auch bei kurzen Reaktionszeiten die

eingesetzte Startbiomasse so stark abbauen, dass diese für den HTC-Prozess leichter zugänglich ist und effizient in Hydrokohle umgewandelt werden kann. Mit zunehmender Salzkonzentration und Reaktionszeit kann ein massiver Anstieg der spezifischen Oberfläche verzeichnet werden, wie es nach vier Stunden Reaktionszeit mit 30 g Zinkchlorid der Fall ist. Die Isothermen der Versuchsreihe mit Zinkstearat zeigen, dass die aktivierten Hydrokohlen hohe mesoporöse Anteile aufweisen und dass zwischen einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit keine nennenswerten Unterschiede erkennbar sind. Verglichen mit den aktivierten Hydrokohlen, die ohne Additiv hergestellt werden, weisen die aktivierten Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit Zinkacetat bezüglich der spezifischen Oberfläche nur marginale Unterschiede auf. Vielmehr kann mit steigender Reaktionszeit und Salzkonzentration ein Rückgang der spezifischen Oberfläche beobachtet werden. Diese Beobachtung kann als Erklärung der in den van Krevelen-Diagrammen in *Abbildung 5.4.1* auftretenden Effekte herangezogen werden. Dadurch kann die Vermutung bekräftigt werden, dass durch das Lösen des Acetats aus der Festphase die Kohlenstoffausbeute verringert wird, was sich letztlich negativ auf den Aktivierungsprozess auswirkt. Allgemein weisen alle in *Abbildung 5.4.2* dargestellten Isothermen ein dem Isothermentyp IV entsprechenden Verhalten auf. Gemessen an den aufgenommenen Stickstoffmengen sind der Versuchsreihe mit Zinkchlorid bei geringen Partialdrücken hohe mikroporöse Anteile zuzuschreiben. Hieraus resultieren letztlich die großen spezifischen Oberflächen, was durch die in *Tabelle 5.4.1* hinterlegten Ergebnisse bestätigt wird. Alle aktivierten Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit Zinkchlorid weisen neben den hohen spezifischen Oberflächen auch noch sehr geringe durchschnittliche Porendurchmesser mit geringem Porenvolumen auf. Dies kann als Indiz für die Anwesenheit von vielen Mikroporen angesehen werden. Die aktivierten Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit Zinkstearat verfügen hingegen über große durchschnittliche Porendurchmesser und hohe Porenvolumina, was auf die Anwesenheit von Mesoporen schließen lässt. Dennoch werden, auch mit weichen Biomassen als Ausgangsmaterial, die besten Ergebnisse unter Anwendung des lewis-sauren Zinkchlorids erreicht.

Tabelle 5.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus reiner Schweinegülle sowie aus Schweinegülle mit (ii) Zinkstearat, (iii) Zinkacetat und (iv) Zinkchlorid als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie einer beziehungsweise vier Stunde(n) Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Reaktionszeit [h]	Salz [-]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
1	-	126	0,073	13,2
4	-	141	0,060	13,5
1	Zn Stearat /1 g	199	0,105	12,6
	Zn Stearat /3 g	208	0,098	11,7
4	Zn Stearat /1 g	195	0,161	12,2
	Zn Stearat /3 g	227	0,144	11,7
1	Zn Acetat /10 g	136	0,062	11,6
	Zn Acetat /30 g	147	0,056	12,7
4	Zn Acetat /30 g	110	0,030	14,7
	Zn Acetat /10 g	103	0,056	16,0
1	ZnCl ₂ /10 g	357	0,100	4,3
	ZnCl ₂ /30 g	374	0,066	4,7
4	ZnCl ₂ /10 g	392	0,071	4,3
	ZnCl ₂ /30 g	515	0,066	3,6

Allerdings besteht mithilfe von sterisch anspruchsvollen Additiven, wie hier am Beispiel Zinkstearat gezeigt wird, die Möglichkeit, den mesoporösen Anteil durch einen möglichen Templateffekt signifikant zu steigern. Acetatsalze eignen sich in keinsten Weise als Additiv für den HTC-Prozess, da sie mit fortlaufendem Reaktionsverlauf aus der Festphase gelöst werden. Dies führt zu einem verminderten Kohlenstoffanteil, sodass im Verlauf des Aktivierungsprozesses deutlich weniger Gasphasenreaktionen ablaufen können, welche letztlich die porösen Strukturen in der Kohle herbeiführen.

Der Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit anderen Arbeiten erweist sich auch in diesem Fall als schwierig. Wie bereits in *Kapitel 5.1* beschrieben, wird in den meisten Fällen die Schweinegülle zunächst getrocknet. Anschließend wird aus dem gewonnenen Feststoff die Aktivkohle hergestellt.^[329-330] XIA ET AL. verwendeten in ihrer Arbeit Gärreste von Schweinegülle als Ausgangssubstrat und versetzen dieses mit einer Zinkchlorid-Lösung.

Die Suspension wurde anschließend für 30 Minuten verrührt und für 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Die getrocknete Mischung wurde abschließend bei 700 °C und zwei Stunden Reaktionszeit in eine Pyrolysekohle überführt, die eine spezifische Oberfläche von etwa 520 m²/g aufweist.^[331] WALLACE ET AL. setzten wiederum Schweinegülle unter hydrothermalen Bedingungen zur Hydrokohle um. Im Anschluss wurde die Hydrokohle mit verschiedenen Zinkchlorid-Anteilen vermengt, für 15 Minuten bei 80 °C verrührt und anschließend bei 120 °C über Nacht getrocknet. Die getrocknete Mischung wurde bei 900 °C innerhalb einer Stunde in eine Pyrolysekohle umgewandelt, welche eine spezifische Oberfläche von bis zu 330 m²/g hat.^[332]

5.5 Verwendung von ligninhaltigen Biomassen als Additiv im HTC-Prozess

Anhand der Ergebnisse in *Kapitel 5.3* und *Kapitel 5.4* konnte gezeigt werden, dass sich der Einsatz von Salzen als Additiv positiv auf die hydrothermale Umsetzung von weichen Biomassen, wie in diesem Fall von Schweinegülle, auswirkt. Dennoch gehen mit der Verwendung von Salzen im HTC-Prozess einige Nachteile einher. Zum einen weisen viele Salze stark korrosive Eigenschaften auf, sodass eine großtechnische Anwendung schwer zu realisieren ist. Zum anderen wird durch die Verwendung von Schwermetallen, wie z. B. Bariumiodid, das potentielle Einsatzgebiet aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen stark einschränkt. In manchen Fällen müssen zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden, denn bei der Anwendung von Zinkchlorid kann die Möglichkeit bestehen, dass sich im Verlauf des HTC-Prozesses hochgiftige Zinkorganyle bilden.

In diesem Kapitel steht nun die Nutzung von harten Biomassen als Additiv für den HTC-Prozess im Vordergrund. Durch die Anwendung von harten Biomassen in additiven Mengen können der Feststoff- und Kohlenstoffanteil erhöht werden, was sich positiv auf den anschließenden Aktivierungsprozess auswirkt (*Kapitel 2.5*). Zudem kann durch die Verwendung zweier komplexer Biomassen während des HTC-Prozesses das *GRÜNE KASKADE*-Denken weiter unterstützt werden, sodass die hier gewonnenen Erkenntnisse für das Interreg Projekt *GRÜNE KASKADE* einen Mehrgewinn darstellen können. Bisher wurde nur in wenigen Arbeiten über die Kombination von harten und weichen Biomassen während des HTC-Prozesses berichtet. So setzten LANG ET AL. Schweinegülle-Sägemehl-

Mischungen und Schweinegülle-Maisstängel-Mischungen für jeweils 10 Stunden bei 220 °C hydrothermal um.^[185-186] Hingegen nutzten ZHENG ET AL. Mischungen aus Klärschlamm und Speiseresten, die sie bei 180 °C, 230 °C und 280 °C für jeweils zwei Stunden zur Reaktion brachten.^[187] Beide Arbeitsgruppen waren an einem optimalen Verbrennungsverhalten der hergestellten Hydrokohlen interessiert, wohingegen der Fokus der in diesem Kapitel betrachteten Versuchsreihe, auf der Verbesserung der Morphologie liegt. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden unter meiner Anleitung von Masterstudierenden der Landschaftsökologie und der Umweltwissenschaften im Rahmen der Veranstaltung „Perspektive Bioenergien“ erarbeitet. Wie schon in den vorherigen Kapiteln steht zunächst die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen im Vordergrund. In *Kapitel 2.3* wurde bereits eine mögliche Interaktion zwischen Hemicellulose und Lignin diskutiert, was mit dieser Versuchsreihe mittels Festkörper-NMR- und FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden soll. Weiterhin soll mithilfe der TGA geprüft werden, ob sich die Kombination von harten und weichen Biomassen während des HTC-Prozesses positiv auf die Herstellung aktivierter Hydrokohlen auswirkt.

Die Durchführung der HTC-Versuche erfolgt für eine, vier und acht Stunde(n) bei 220 °C. Die anschließende physikalische Aktivierung mit Wasserdampf wird für eine Stunde bei 650 °C durchgeführt. Die lange Reaktionszeit von acht Stunden während der HTC wird damit gerechtfertigt, dass durch die Erhöhung des Trockenanteils möglicherweise längere Reaktionszeiten erforderlich sind, um die Biomasse zu fragmentieren und diese schlussendlich in Hydrokohle zu überführen. Die verwendete Menge des Additivs, hier Kokosnussschalen, bezieht sich auf den relativen Trockenanteil der Schweinegülle, welcher in etwa 10 % beträgt. In den jeweiligen Versuchen werden 1 g (10 Gew.-%), 2,5 g (25 Gew.-%) und 5 g (50 Gew.-%) Kokosnussschale als Additiv verwendet. Zur besseren Interpretation der gewonnenen Ergebnisse werden zudem die Ergebnisse mit reiner Schweinegülle ohne Kokosnussschale (0 Gew.-%) und mit reiner Kokosnussschale ohne Schweinegülle (100 Gew.-% = 10 g) in die Auswertung aufgenommen.

In *Abbildung 5.5.1* wird die chemische Zusammensetzung der resultierenden Kohlen aus den Biomasse-mischungen dargestellt. Bei allen Reaktionszeiten weisen die Hydrokohlen mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen den geringsten Sauerstoffanteil auf. Weiterhin nimmt der Sauerstoffanteil in den Hydrokohlen mit zunehmender Reaktionszeit ab, was darauf schließen lässt, dass mit zunehmender Menge an Kokosnussschalen und fortschreitender Reaktionszeit, ein Ligninabbau während des HTC-Prozesses stattfindet.

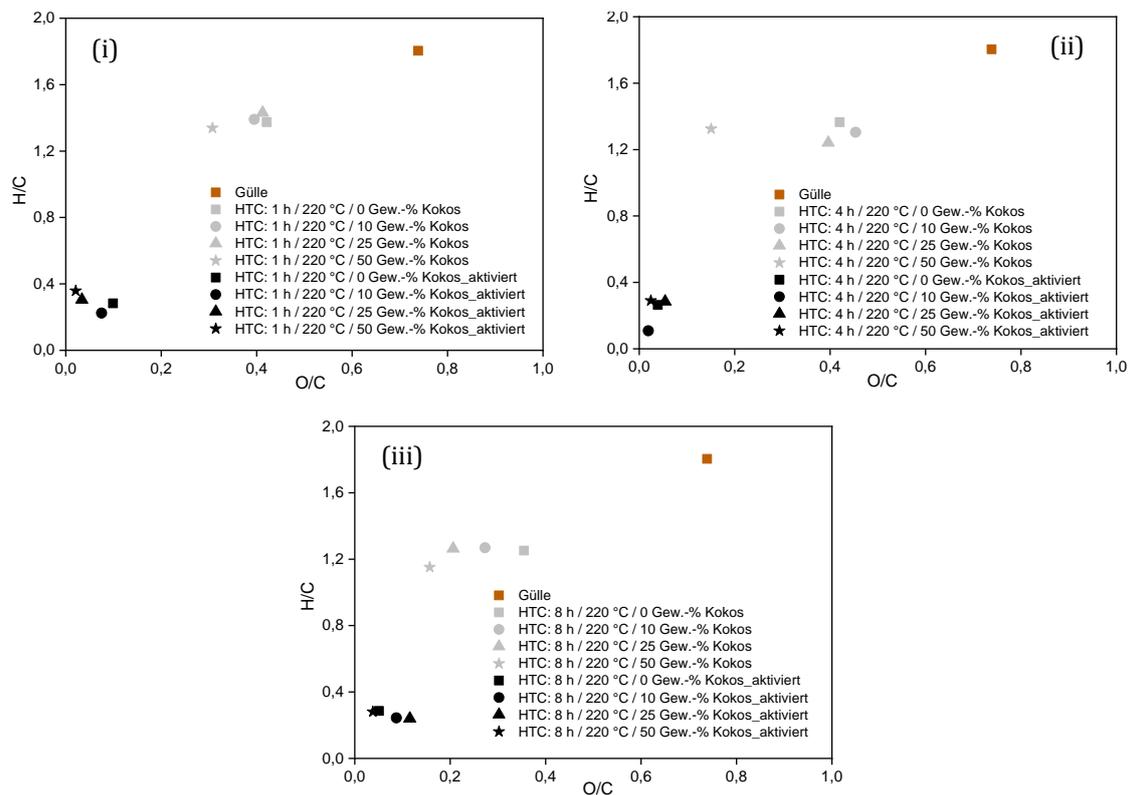


Abbildung 5.5.1 Elementare Zusammensetzung aktivierter sowie nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach (i) einer, (ii) vier sowie (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit und 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.

Weitere Unterschiede in den aktivierten Hydrokohlen können nicht identifiziert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Festkörper-NMR- und der FTIR-Spektroskopie dargelegt, mithilfe derer geklärt werden soll, ob infolge der Interaktion zwischen Schweinegülle und Kokosnussschale ein Ligninabbau stattgefunden hat.

In *Abbildung 5.5.2* sind die ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren sowie die FTIR-Spektren für die reinen Substrate Schweinegülle und Kokosnussschale sowie die hydrothermal behandelte Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischung dargestellt. Zum Vergleich sind die Festkörper-NMR- und die FTIR-Spektren der aktivierten Hydrokohlen der zuvor genannten Substrate ebenfalls abgebildet. Aus den NMR-Spektren geht hervor, dass Schweinegülle und Kokosnussschalen viele verschiedene funktionelle Gruppen besitzen (z. B.

Carbonsäuren (160 ppm), Ether (100 ppm) oder Alkohole (50-70 ppm)), die im Verlauf der hydrothermalen Carbonisierung abgebaut werden. Nach anschließender physikalischer Aktivierung wird eine weitere Dehydrierung der Alkylgruppen (0-30 ppm) und die daraus resultierende Bildung aromatischer Verbindungen (120 ppm) beobachtet. Darüber hinaus liefert die Festkörper-NMR-Spektroskopie.

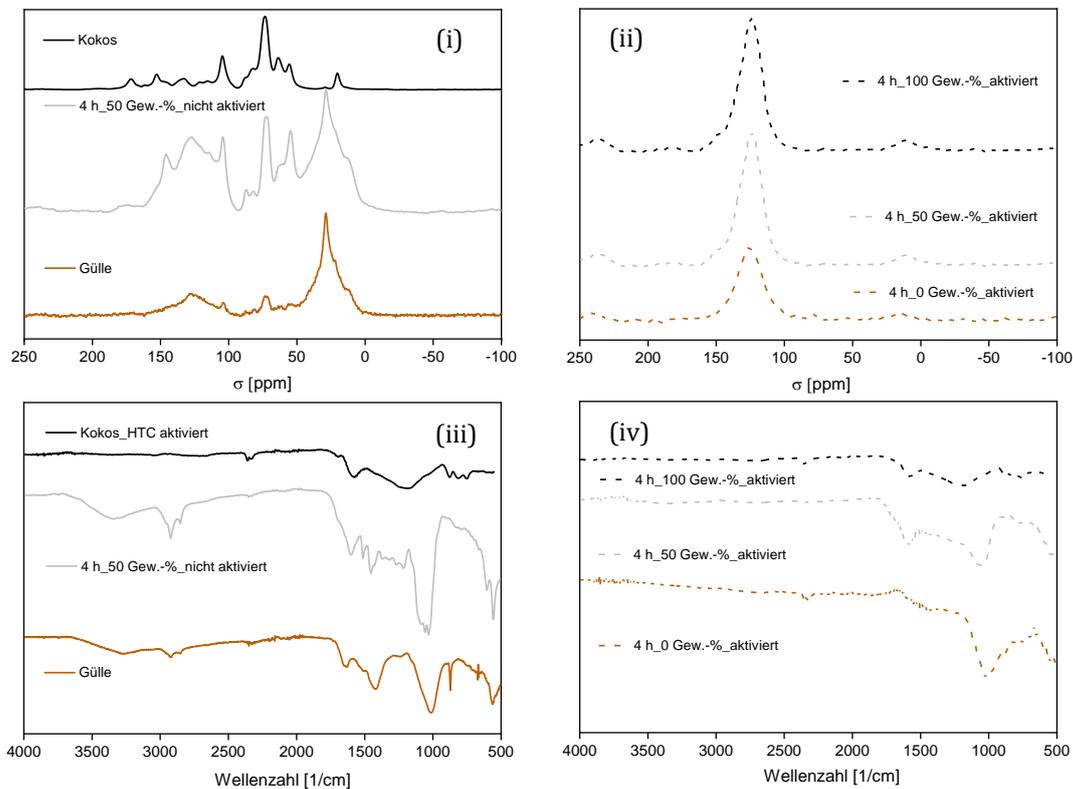


Abbildung 5.5.2 ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren von (i) nicht aktivierten und (ii) aktivierten Hydrokohlen sowie FTIR-Spektren von (iii) nicht aktivierten und (iv) aktivierten Hydrokohlen von reiner Schweinegülle, reinen Kokosnussschalen wie auch einer Mischung aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen.

Hinweise auf den Ligninabbau als Folge von Wechselwirkungsprozessen zwischen Schweinegülle und Kokosnussschalen. Dadurch werden die Ergebnisse und die aufgestellten Thesen zur Elementaranalyse (*Abbildung 5.5.1*) bekräftigt. Der Ligninabbau wird durch die Bildung neuer Signale in den NMR-Spektren zwischen Alkylsignalen und aromatischen Signalen sichtbar. Insbesondere das breite Signal zwischen 100 ppm und 150 ppm sowie die gleichzeitige Abnahme der Etherbindung bei 100 ppm deuten auf eine Spaltung der charakteristischen Etherbindungen in Lignin hin.

MOK ET AL. beobachteten in ihrer Arbeit, dass durch die Interaktion von Hemicellulose und Lignin Oligomere gebildet werden, die anschließend in Lösung gehen und somit den Ligninabbau fördern. Zudem bewirkt der Ligninabbau die Reduktion inerter

Aromatenstrukturen, sodass Lignin am HTC-Prozess teilnehmen kann. Sowohl Lignin als auch Hemicellulose sind durch die Kombination von Schweinegülle und Kokosnussschalen in der Ausgangsbiomasse ausreichend verfügbar, sodass die von MOK ET AL. erlangten Resultate zur Erklärung der hier aufgetretenen Effekte herangezogen werden können.^[332] Darüber hinaus kann die Defunktionalisierung der Hydrokohle während des Aktivierungsprozesses auch über die FTIR-Spektroskopie beobachtet werden. Im Allgemeinen enthalten Kokosnussschalen viele funktionelle Gruppen, die bei GÜllemischungen beobachtet werden können. Die breite Bande bei etwa 3400 cm^{-1} repräsentiert eine OH-Streckschwingung in Carboxyl- und Hydroxylgruppen und zeigt somit das Vorhandensein von Carboxyl- sowie Hydroxylgruppen an. Die andere breite Bande zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} ist auf das charakteristische Strecken von aliphatischen Ether- (C-O-C) und Alkoholgruppen (C-OH) zurückzuführen, die in Cellulose-, Hemicellulose- und Ligninverbindungen häufig vorzufinden sind. Die Bandenintensität zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} hängt mit den Streckschwingungen aliphatischer Gruppen zusammen und tritt hauptsächlich nach der hydrothermalen Carbonisierung auf. Nach der Wasserdampfaktivierung verschwinden die zuvor erwähnten Signale aufgrund von Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen. Dies zeigt sich auch in den beobachteten Effekten der Elementaranalyse beziehungsweise in den van Krevelen-Diagrammen (*Abbildung 5.5.1*). Signale bei 1640 cm^{-1} basieren wahrscheinlich auf C=N- und/oder C = O-Schwingungen und werden nach der hydrothermalen Carbonisierung aufgrund von Decarboxylierungsreaktionen schwächer. Hinweise auf eine aromatische Struktur sind durch Signale bei 1450 cm^{-1} (C=C-Streckschwingungen) und 860 cm^{-1} (C-H-aromatische Gruppen) gegeben. Diese scharfe Bande bei 860 cm^{-1} verschwindet mit zunehmendem Carbonisierungsgrad und bestätigt die Ergebnisse der Elementaranalyse hinsichtlich der Abnahme des H/C-Verhältnisses mit zunehmender Carbonisierung. Alle detektierten Signale der Festkörper-NMR-Spektroskopie lassen sich sehr gut mit veröffentlichten Arbeiten belegen. So charakterisierten EVSTIGNEYEV ET AL. in ihrer Arbeit Lignin mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die dort hinterlegten Spektren stimmen stark mit den hier angegeben überein.^[292] CALUCCI ET AL. befassten sich in ihrer Arbeit mit der Bestimmung von ligninhaltigen Anteilen in komplexen Biomassen (z. B. Maiskolben) mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie. Die ermittelten Ergebnisse stehen ebenfalls in Einklang mit den in diesem Kapitel gezeigten Resultaten.^[291] In den Arbeiten von EVSTIGNEYEV ET AL und CALUCCI ET AL wird neben dem aromatischen Signal (120 ppm) ebenfalls das Ether-Signal (100 ppm) als charakteristisches Merkmal für Ligninverbindungen genannt. Des

Weiteren ist eine große Übereinstimmung der hier gezeigten FTIR-Spektren mit denen aus *Kapitel 5.1* zu verzeichnen.

Unter Zuhilfenahme der Tieftemperatur-Stickstoffsorption soll geprüft werden, ob und in welchem Maß sich die beobachtete Interaktion zwischen Schweinegülle und Kokosnussschalen sowie die damit verbundene Degradation des Lignins auf die spezifische Oberfläche auswirkt. Anhand der in *Abbildung 5.5.3* aufgeführten Gassorptions-Isothermen ist zu erkennen, dass der Einsatz von Kokosnussschalen als Additiv eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche mit sich führt. Verglichen mit den Versuchen ohne Kokosnussschalen können für alle Versuche mit Biomasse-Mischungen größere spezifische Oberflächen erreicht werden. In dieser Versuchsreihe weisen die Aktivkohlen aus reiner Kokosnussschale stets die höchste spezifische Oberfläche auf.

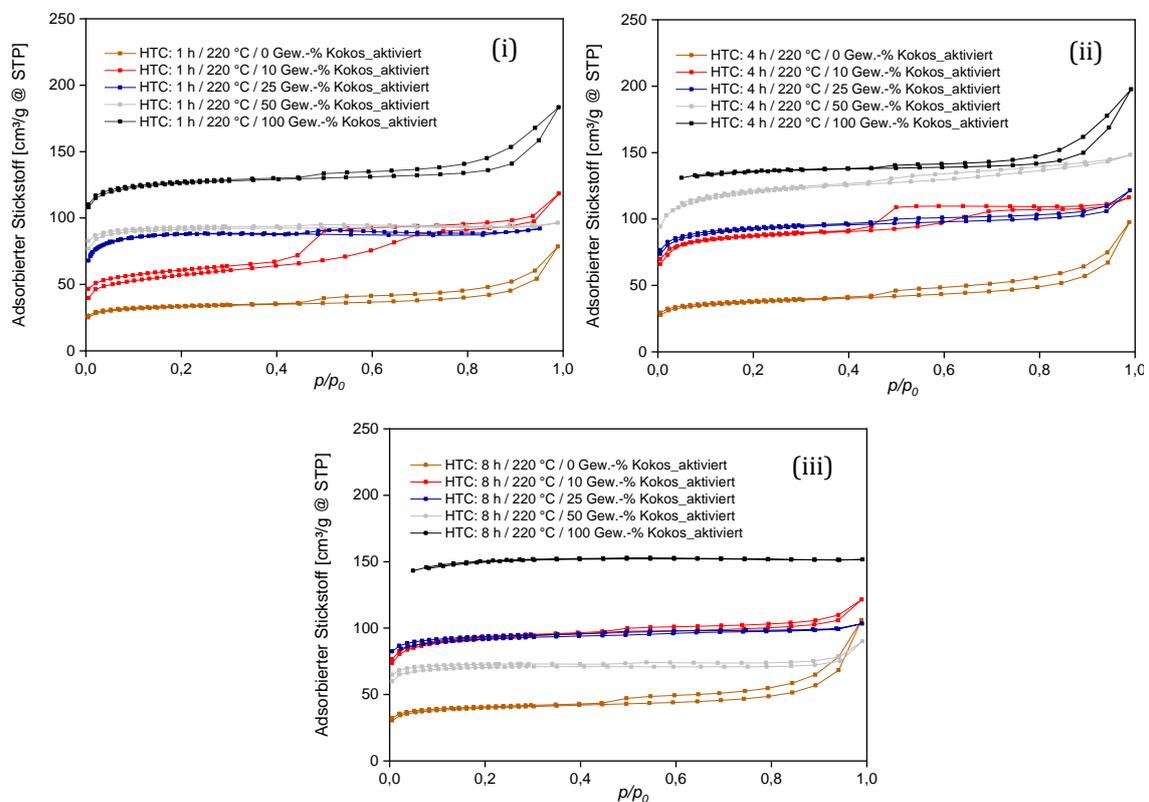


Abbildung 5.5.3 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.

Generell entsprechen die in *Abbildung 5.5.3* dargestellten Isothermen der aktivierten Hydrokohlen dem Typ IV nach IUPAC, der als Indikator für das Vorhandensein von Mesoporen gilt. Allerdings sind mit zunehmender Reaktionszeit und größer werdendem Anteil an Kokosnussschalen deutliche Unterschiede in der Hysterese- und Isothermenform zu verzeichnen. Bei einer und vier Stunde(n) Reaktionszeit weist die Hysterese mit 10 Gew.-%

Kokosnussschalen eine starke Ausprägung auf, die mit zunehmender Reaktionszeit immer weiter zurückgeht. Die detektierte Hystereseform ist dem Typ II zuzuordnen, der besagt, dass die auftretende Porenstruktur sehr komplex ist und von der Gestalt der Primärpartikel abhängt. Folglich kann ein Netzwerk vorliegen, dessen Hohlräume untereinander verbunden sind. Die Hohlräume können unterschiedliche Formen und Größen aufweisen, welche sich vom Mikroporenbereich bis hin zum Makroporenbereich erstrecken. Allgemein weisen die Gülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach vier Stunden Reaktionszeit mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen die höchsten spezifischen Oberflächen auf. Nach acht Stunden Reaktionszeit und zunehmendem Kokosnussschalenanteil ist eine Verringerung der spezifischen Oberfläche zu verzeichnen. Darüber hinaus kann die verminderte Hysteresis nach acht Stunden Reaktionszeit auf verstopfte Poren oder ein gänzlich kollabiertes Porensystem zurückzuführen sein, was eine Erklärung für die Verringerung der spezifischen Oberfläche darstellen könnte. Infolge der Interaktion zwischen Schweinegülle und Kokosnussschalen wird der Abbau des inerten hocharomatischen Lignins begünstigt. Es zeigt, dass ein stärkerer Ligninabbau bei höheren Reaktionszeiten stattfindet, woraufhin eine höhere Anzahl flüchtiger Verbindungen gebildet wird, die dann entweder über die Gasphase den HTC-Prozess verlassen oder an der Hydrokohlenoberfläche kondensieren und die Poren verstopfen, sodass die Poren verstopfen und damit unzugänglich werden. Diese Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption stehen mit den beobachteten Effekten der Festkörper-NMR-Spektroskopie in Einklang.

Mithilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) (*Abbildung 5.5.4*) kann überprüft werden, ob infolge der Interaktion zwischen Schweinegülle und Kokosnussschalen ein Ligninabbau stattgefunden hat. Die TGA gibt Auskunft über das thermische Verhalten der Proben, woraus sich letztlich der aromatische Anteil ableiten lässt. Eine Verringerung der thermischen Stabilität von aktivierten Hydrokohlen ist in erster Linie auf den Verminderung aromatischer Verbindungen zurückzuführen.^[333] Wird die Reaktionszeit während der HTC auf acht Stunden erhöht, so kann bei 750 °C nahezu eine Verdopplung des Massenverlusts verzeichnet werden. Ferner weisen die Ergebnisse mit 10 Gew.-% Kokosnussschalen bei allen Reaktionszeiten die höchste thermische Stabilität aller Mischungsversuche auf. Zudem ist in allen Versuchen die thermische Stabilität bei 0 Gew.-% und 10 Gew.-% Kokosnussschalen nahezu identisch. Die aus den vorangegangenen Analysen hergeleitete These, dass mit zunehmendem Kokosnussschalenanteil und fortschreitender Reaktionszeit ein verstärkter Abbau des Lignins aus den Kokosnussschalen erfolgt, kann mithilfe der TGA zweifelsfrei belegt werden. In der Gesamtheit aller Aspekte können mit

50 Gew.-% Kokosnussschalen als Additiv nach vier Stunden Reaktionszeit die besten Ergebnisse erzielt werden

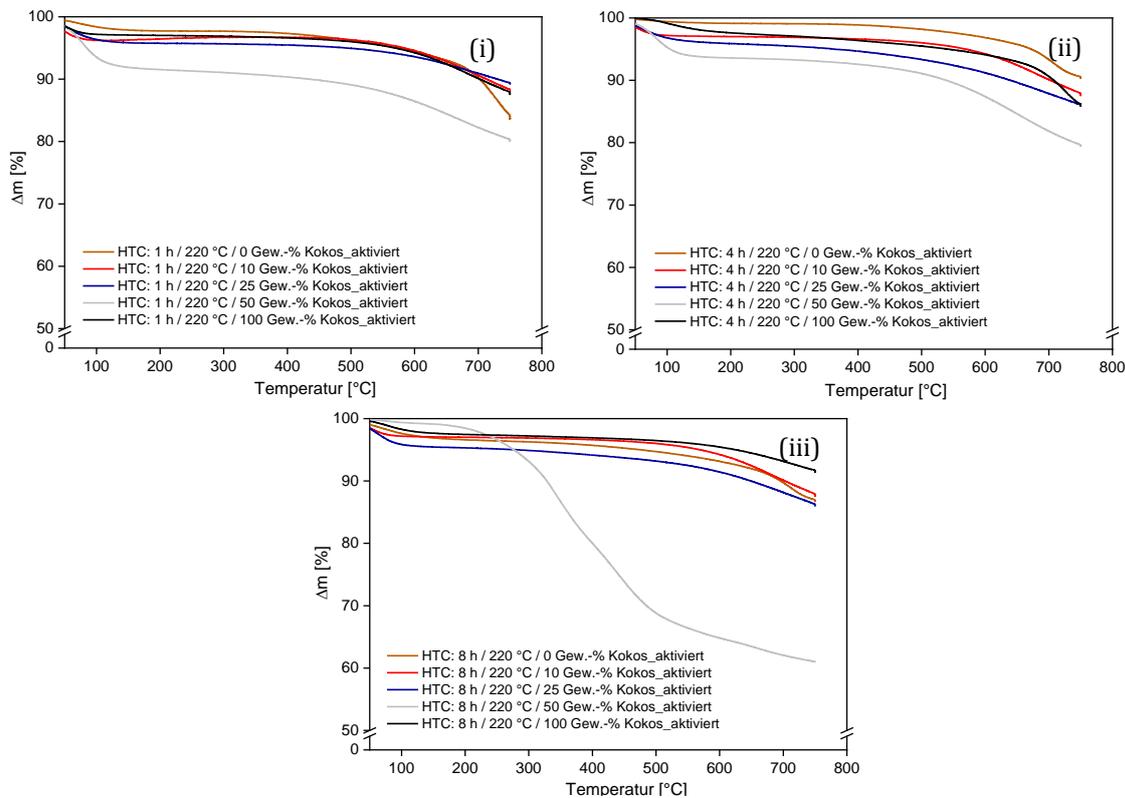


Abbildung 5.5.4 Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunden Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.

Darüber hinaus bestätigt die TGA, dass im Verlauf der hydrothermalen Carbonisierung Schweinegülle und Kokosnussschalen miteinander interagieren, da die aktivierten Hydrokohlen aus reinen Kokosnussschalen nach einer, vier und acht Stunde(n) HTC bei 220 °C keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der thermischen Stabilität aufweisen. Dies lässt darauf schließen, dass in den aktivierten Hydrokohlen aus reinen Kokosnussschalen, der hohe aromatische Anteil weiterhin vorhanden ist.

In der Literatur finden sich Arbeiten, die sich sowohl mit der thermischen als auch mit der hydrothermalen Zersetzung von Lignin befassen. Der Ligninabbau erfolgt dabei aufgrund seiner verschiedenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen und deren Spaltung bei unterschiedlichen Temperaturen.^[121, 274, 334] Mit der Arbeit von HU ET AL. können die ermittelten Ergebnisse der TGA und die daraus formulierten Schlüsse bestätigt werden. HU ET AL untersuchten in ihrer Arbeit die hydrothermale Degradation von Lignin in einem Temperaturbereich von 280 – 365 °C und stellten fest, dass mit steigender Reaktionstemperatur die Anzahl volatiler Verbindungen zunimmt. Folglich sinkt die Anzahl an

aromatischen Verbindungen, was sich in der geringen thermischen Stabilität widerspiegelt. Weiterhin konnten sie beobachten, dass sich mit steigender Anzahl an volatilen Verbindungen auch gänzlich andere Porentypen formieren.^[335]

Anhand der in *Tabelle 5.5.1* gezeigten Ergebnisse ist erkennbar, dass die aktivierten Hydrokohlen aus reiner Schweinegülle und die aus Schweinegülle mit 10 Gew.-% Kokosnussschalen bei allen Reaktionszeiten das gleiche Porenvolumen aufweisen.

Tabelle 5.5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei (i) einer, (ii) vier und (iii) acht Stunde(n) Reaktionszeit sowie 220 °C Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses.

Reaktionszeit [h]	Kokos [Gew.-%]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
1	0	126	0,073	13,2
	10	297	0,073	8,0
	25	344	0,025	12,5
	50	368	0,017	11,5
	100	486	0,100	18
4	0	141	0,060	13,5
	10	338	0,060	5,1
	25	357	0,047	9,1
	50	475	0,010	5,5
	100	539	0,020	3,3
8	0	102	0,100	14,7
	10	282	0,100	17,1
	25	210	0,092	19,7
	50	153	0,077	28,6
	100	500	0,090	15,0

Möglicherweise ist der Ligninanteil bei 10 Gew.-% Kokosnussschalen zu gering, sodass die Interaktion mit den Hemicellulosefragmenten in der Schweinegülle nur geringfügig stattfindet und keine Veränderung des Porenvolumens erfolgen kann. Im Rahmen der ein- und vierstündigen HTC-Versuche sind allerdings die durchschnittlichen

Porendurchmesser von den aktivierten Hydrokohlen aus Schweinegülle mit 10 Gew.-% Kokosnussschalen kleiner, als die von den aktivierten Hydrokohlen aus reiner Schweinegülle, jedoch größer, als die von den aktivierten Hydrokohlen reiner Kokosnussschalen. Anhand dessen erscheint eine Interaktion zwischen Schweinegülle und dem Lignin der Kokosnussschalen naheliegend, was auch die Ergebnisse der Festkörper-NMR-Spektroskopie belegt. Durchlaufen die Mischungen eine achtstündige hydrothermale Carbonisierung, verfügen die aktivierten Hydrokohlen aus den Biomasse-mischungen über größere durchschnittliche Porendurchmesser als die aus aktivierten Kohlen aus reiner Schweinegülle. Ein Teilzusammenbruch des Porensystems während des Aktivierungsprozesses erscheint realistisch, was die verringerte spezifische Oberfläche erklärt. Über die hydrothermale Behandlung von Kokosnussschalen und die anschließende Aktivierung der resultierenden Hydrokohlen wird in der gegenwärtigen Literatur nur wenig berichtet.^[250, 336] JAIN ET AL. prüften die Herstellung von Aktivkohle auf Basis von Kokosnussschalen anhand der chemischen und der physikalischen Aktivierung. Hierzu wurden die Kokosnussschalen vor Versuchsbeginn mit einer Zinkchlorid-Lösung vermengt (ZnCl₂:Kokosnussschalen = 2:1) und bei 275 °C für 20 Minuten zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend separiert und der gewonnene Feststoff bei 105 °C über Nacht getrocknet. Abschließend wurde die Mischung bei 800 °C für zwei Stunden mit CO₂ physikalisch aktiviert. Die daraus resultierende Aktivkohle verfügte über eine spezifische Oberfläche von 1652 m²/g. In der Abwesenheit von Zinkchlorid konnte unter den zuvor genannten Reaktionsbedingungen eine Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von nur 712 m²/g hergestellt werden. Im weiteren Verlauf haben die Autoren reine Kokosnussschalen ohne hydrothermale Vorbehandlung mit und ohne Zinkchlorid physikalisch aktiviert. Durch die Anwendung von Zinkchlorid konnte die spezifische Oberfläche von 537 m²/g auf 1421 m²/g vergrößert werden. Den großen spezifischen Oberflächen steht jedoch die starke Korrosivität von Zinkchlorid gegenüber.^[337]

JAYARAMAN ET AL. verfolgten zur Herstellung hochporöser Aktivkohlen einen Lösungsansatz, welcher eher der solvothermalen als der hydrothermalen Synthese entspricht. In ihrer Arbeit brachten sie 20 g Kokosnussschalen mit 120 ml Wasserstoffperoxid (15 Gew.-%) für 20 Minuten bei 200 °C zur Reaktion. Das nach der Separierung gewonnene Produkt wurde bei 105 °C über Nacht getrocknet, mit einer Zinkchlorid-Lösung (ZnCl₂:Kokosnussschalen = 4:1) versetzt und erneut über Nacht bei 105 °C getrocknet. Die so erhaltene Mischung wurde abschließend für zwei Stunden bei 800 °C mit CO₂ physikalisch aktiviert. Die entstandene Aktivkohle wies eine spezifische Oberfläche von

1795 m²/g. Letztlich wurde getestet, ob die erzeugte Aktivkohle als potentieller Superkondensator eingesetzt werden kann.^[338]

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden hingegen ohne jeglichen Zusatz chemischer Hilfsstoffe erreicht. Somit konnte eine interessante und chancenreiche Möglichkeit aufgezeigt werden, mit der es möglich ist, aktivierte Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen (bis zu 475 m²/g) aus weichen Biomassen herzustellen. Biomasse-mischungen aus harten und weichen Biomassen, die während des HTC-Prozesses zum Einsatz kommen, haben durchaus Perspektive. Sie besitzen anders als die in veröffentlichten Arbeiten verwendeten Additive keine korrosiven Eigenschaften, was in Anbetracht einer potentiellen großtechnischen Anwendung von Vorteil ist. Darüber hinaus ist mit jährlich 118 Milliarden Tonnen trockener Biomasse eine ausreichende Menge verfügbar, sodass, durch die Verwendung zweier komplexer Biomassen während des HTC-Prozesses die Flexibilität gesteigert und das *GRÜNE KASKADE*-Denken gefördert werden kann.^[339]

Im Folgenden werden weitere Versuche mit hart-weichen Biomasse-mischungen vorgestellt, um zu prüfen, ob die im Vorfeld illustrierten und diskutierten Effekte verstanden wurden und auf weitere Versuche mit anderen Biomassen übertragen werden können. Als Additive werden dazu Gärreste, Klärschlamm, Hydrokohle aus Schweinegülle sowie Reishülsen verwendet. Klärschlamm und Gärreste sind in großen Mengen verfügbar und ihre Entsorgung ist derzeit noch zeit- und kostenintensiv. Die Verwendung der Hydrokohle ist nach jetzigem Stand nur in aktivierter Form rentabel. Es wird geprüft, ob Hydrokohle aus Schweinegülle (hergestellt bei vier Stunden und 220 °C) als Additiv geeignet ist, da es über einen höheren Kohlenstoffgehalt und über höhere aromatische Strukturen als das Ausgangssubstrat Schweinegülle verfügt. Reishülsen selbst sind ein Abfallprodukt, welches in großen Mengen anfällt und bisher nur in geringem Maße Verwendung findet. Ferner eignen sie sich wegen ihres hohen Mineralanteils nicht als Energieträger.^[340]

Aus den vorangegangenen Versuchen geht hervor, dass die besten Ergebnisse für die HTC-Versuche mit hart-weichen Biomasse-mischungen bei vier Stunden Reaktionszeit, 220 °C Reaktionstemperatur und 50 Gew.-% Additiv erreicht werden. Zudem werden die oben genannten Additive in reiner Form ohne Schweinegülle (100 Gew.-%) hydrothermal umgesetzt und als Referenz ebenfalls aufgeführt. In *Abbildung 5.5.5* werden die elementaren Zusammensetzungen der verschiedenen Biomasse-mischungen dargestellt.

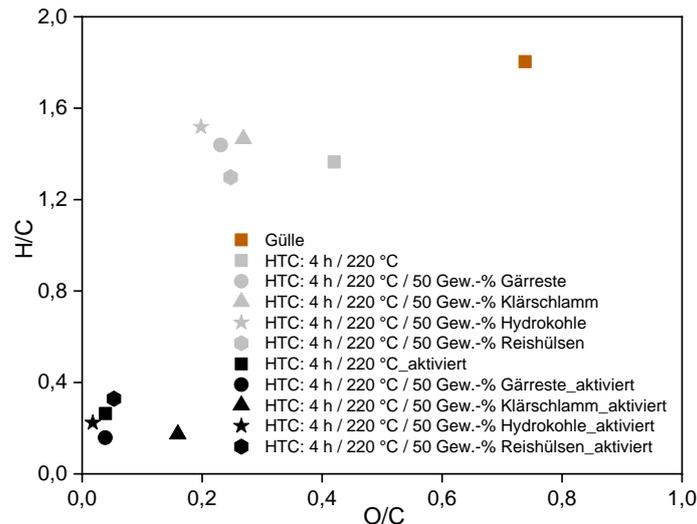


Abbildung 5.5.5 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% verschiedener trockener Biomassen als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Ähnlich wie in den Versuchen mit Kokosnussschalen zeigen die resultierenden Hydrokohlen aus den Mischungen mit 50 Gew.-% einen deutlich geringeren Sauerstoffanteil als jene ohne Additiv. Nach der abschließenden physikalischen Aktivierung weisen alle aktivierten Hydrokohlen eine chemische Zusammensetzung auf, welche der von Steinkohle sehr ähnlich ist. Einzig der Versuch mit Klärschlamm weist einen geringeren Carbonisierungsgrad auf, was möglicherweise auf den hohen anorganischen Anteil zurückzuführen ist, welcher auf der großen Anzahl an giftigen Metallen (z. B. Blei, Cadmium oder Chrom) beruht.^[341] Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit wird ein großer Teil der Anorganik in das Prozesswasser transferiert. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass die anorganischen Komponenten während des HTC-Prozesses mit Abbauprodukten aus der Biomassematrix reagieren und auf der Oberfläche verbleiben.

Mithilfe der Tieftemperatur-Stickstoffsorption sollen Aussagen darüber getroffen werden, in welchem Maß sich die Eigenschaften der jeweiligen Additive auf die Morphologie der aktivierten Hydrokohlen auswirken. Die in *Abbildung 5.5.6* dargestellten Gassorptions-Isothermen der aktivierten Hydrokohlen entsprechen alle dem Typ IV nach IUPAC. Mit keinem der hier verwendeten Additive können solch große Oberflächen erreicht werden, wie es mit Kokosnussschalen der Fall war. Klärschlamm verfügt über einen sehr hohen anorganischen Anteil, wodurch die Poren blockiert werden und die Generierung großer spezifischer Oberflächen verhindert wird. In welchem Maß der anorganische Anteil die Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen beeinflusst, wurde bereits in *Kapitel 5.1* aufgezeigt. Der Einsatz von Hydrokohlen aus Schweinegülle führt zu keiner verbesserten

Morphologie, was sich durch den geringen aromatischen Anteil in der Hydrokohle begründen lässt.

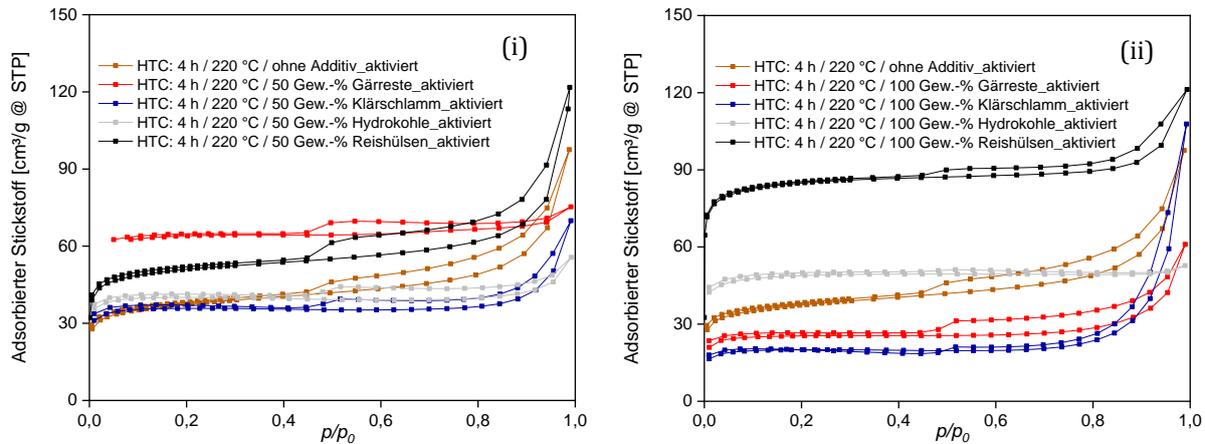


Abbildung 5.5.6 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit (i) 50 Gew.-% verschiedener trockenerer Biomassen als Additiv sowie (ii) in reiner Form ohne Schweinegülle (100 Gew.-%) bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Es sind jedoch hocharomatische Verbindungen in der Hydrokohle erforderlich, um daraus eine Aktivkohle mit einer großen spezifischen Oberfläche herzustellen. Zudem besitzt diese Biomasse Mischung, aufgrund geringer aromatischer Anteile, keine Stabilität gegenüber hohen Temperaturen, sodass im Verlauf der Aktivierung eine konsekutive Degradation der Probe erfolgt. Dies hat zur Folge, dass Poren durch volatile Verbindungen blockiert werden oder dass das Porensystem zum Teil kollabiert. Die größten mesoporösen Anteile können in den Versuchen mit einer Mischung aus Biomasse und Reishülsen erreicht werden. Diese Ergebnisse konnten auch von RYBARCZYK ET AL. erzielt werden. In ihrer Arbeit konnten sie unter Anwendung von Reishülsen gezielt mesoporöse Hydrokohlen herstellen, was auf den hohen Silicaanteil in den Reishülsen zurückzuführen ist. Somit besteht die Möglichkeit, ohne Zugabe weiterer chemischer Hilfsstoffe, ein *in-situ* Templating durchzuführen.^[342]

Im Vergleich mit den Ergebnissen der 100 Gew.-%-Versuche, scheinen Gärreste das einzige Additiv zu sein, welches durch die Kombination mit Schweinegülle profitiert. Die in *Tabelle 5.5.2* hinterlegten Ergebnisse zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie verdeutlichen die teils erheblichen Unterschiede, die mit der Verwendungsweise Kombination unterschiedlicher Biomassen einhergehen.

Tabelle 5.5.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% verschiedener trockener Biomassen als Additiv bei 220 °C Reaktionstemperatur sowie vier Stunden Reaktionszeit während des HTC-Prozesses.

Substrat [-]	Anteil [Gew.-%]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
-	-	141	0,060	13,5
Kokosnussschalen	50	475	0,010	5,5
	100	539	0,020	3,3
Gärreste	50	232	0,018	11,1
	100	104	0,056	17,5
Klärschlamm	50	145	0,055	22,5
	100	80	0,139	24,6
Hydrokohle	50	162	0,060	19,0
	100	192	0,024	26,6
Reishülsen	50	194	0,113	15,2
	100	329	0,057	16,0

Wie schon an den Gassorptions-Isothermen in *Abbildung 5.5.6* erkennbar ist, kann durch die Kombination von Reishülsen und Schweinegülle die größten mesoporösen Anteile erreicht werden. Erfolgt die hydrothermale Behandlung der Reishülsen jedoch in Wasser, kann eine Verringerung des Porenvolumens mit gleichzeitiger Vergrößerung des durchschnittlichen Porendurchmessers beobachtet werden. Dies entspricht einer Formierung von Mikroporen. Es konnte kein Templateffekt auf die Festphase ausgeübt werden, da möglicherweise ein großer Anteil an Silica in das Wasser übergegangen ist. Neben Reishülsen eignen sich auch Gärreste als Additiv bei der hydrothermalen Umwandlung von Schweinegülle in Hydrokohle. Erfolgt die hydrothermale Umsetzung von Gärresten in Gegenwart von Schweinegülle anstatt Wasser, sind die durchschnittlichen Porendurchmesser und auch das Porenvolumen wesentlich geringer. Für die Versuche von mit Gärresten in Gegenwart von Schweinegülle kann eine spezifische Oberfläche von 232 m²/g detektiert werden. Hingegen führt hydrothermale Umsetzung von Gärresten in Gegenwart von Wasser zu aktivierten Hydrokohlen mit einer spezifischen Oberfläche von 102 m²/g. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse könnte die komplexe Zusammensetzung von Gärresten sein. In Biogasanlagen werden verschiedenste Biomassen

unterschiedlichster Zusammensetzung eingespeist, sodass auch ligninhaltige Verbindungen enthalten sein können. In *Kapitel 2.3* wurde bereits dargelegt, dass sich die Interaktion zwischen Hemicellulose und Lignin unter hydrothermalen Bedingungen positiv auf die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen auswirkt. Die Verwendung von Klärschlamm und Hydrokohle als Additiv bringt keine nennenswerte Verbesserung der Oberflächenmorphologie mit sich. In der Literatur finden sich allerdings verschiedene Arbeiten, die sich mit der Herstellung aktivierter Biokohlen aus Klärschlamm, Gärresten und Reishülsen befassen.^[35, 340, 342-351] Häufig werden diese Ausgangsbiomassen während der HTC mit chemischen Hilfsstoffen versehen und/oder unter extremen Reaktionsbedingungen zu Aktivkohle umgewandelt. Allerdings sind bisher keine Arbeiten bekannt, die sich mit der hydrothermalen Behandlung von Güllemischungen befassen.

CORREA ET AL. setzten Gärreste (40 % Maissilage, 30 % Rindergülle und 30 % Grassilage) bei Temperaturen von 190 °C, 220 °C sowie 250 °C und Reaktionszeiten von drei beziehungsweise sechs Stunden hydrothermal um. Die gewonnene Hydrokohle wurde für zwei Stunden bei 650 °C mit KOH chemisch aktiviert (KOH:Hydrokohle = 4:1). Sie fanden heraus, dass sich lange Reaktionszeiten positiv auf die chemische Aktivierung auswirken. Hydrokohlen, die bei 190 °C hergestellt wurden, wiesen nach der chemischen Aktivierung eine spezifische Oberfläche von 930 m²/g auf. Nach sechs Stunden HTC bei 250 °C, konnten aktivierte Hydrokohlen mit einer spezifischen Oberfläche von 1351 m²/g generiert werden.^[352]

Die Herstellung aktivierter Hydrokohle basierend auf Klärschlamm war zentraler Forschungsgegenstand in der Arbeit von SAETEA ET AL. Hierzu vermengten sie 100 g Klärschlamm, 100 g Oxalsäure und 300 g destilliertes Wasser und unterzogen das Gemisch für eine Stunde bei 200 °C einer hydrothermalen Behandlung. Im Anschluss an die HTC wurde das Gemisch separiert und der gewonnene Feststoff für vier Stunden bei 105 °C getrocknet. Die anschließende Aktivierung wurde bei 900 °C und jeweils für 30, 60 und 120 Minuten durchgeführt. So konnte nach 60 Minuten eine aktivierte Biokohle mit einer spezifischen Oberfläche von 1351 m²/g hergestellt werden.^[353]

DING ET AL. generierten aus Reishülsen aktivierte Biokohlen mit spezifischen Oberflächen von mehr als 3000 m²/g. Dazu unterzogen sie die eingesetzten Reishülsen vor der Carbonisierung einer säurekatalysierten hydrolytischen Vorbehandlung. Die Flüssigphase wurde separiert und der vorliegende Feststoff für sechs Stunden bei 95 °C erhitzt.

Abschließend wurde das kohleähnliche Produkt für eine Stunde bei 800 °C mit KOH chemisch aktiviert.^[268]

Von allen Additiven, die in dieser Versuchsreihe verwendet wurden, konnten mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen die höchsten spezifischen Oberflächen erreicht werden.

In zwei weiteren Versuchsreihen soll überprüft werden, ob eine effizientere Herstellung von porösen aktivierten Hydrokohlen aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen möglich ist. Zum einen soll ermittelt werden, ob die Reaktionstemperatur während des physikalischen Aktivierungsprozesses optimal ist. Dazu werden mit Hydrokohlen, resultierend aus Schweinegülle und 50 Gew.-% Kokosnussschalen, weitere physikalische Aktivierungsversuche bei 450 °C und 550 °C für jeweils 30 und 60 Minuten durchgeführt. Zum anderen soll mithilfe einer Labormikrowelle getestet werden, ob sich innerhalb von 30 Minuten Reaktionszeit eine hydrothermale Umsetzung der zuvor genannten Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen realisieren lässt.

5.5.1 Variation der Reaktionstemperatur während des physikalischen Aktivierungsprozesses

In diesem Kapitel soll eruiert werden, ob die Durchführung der physikalischen Aktivierung auch bei moderateren Reaktionsbedingungen erfolgen kann. Die in *Abbildung 5.5.7* dargestellten Gassorptions-Isothermen entsprechen jeweils einer Typ IV-Isotherme nach IUPAC.

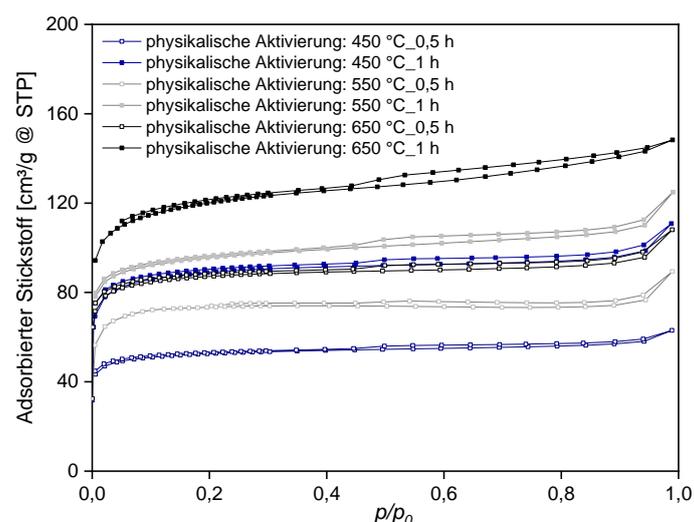


Abbildung 5.5.7 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption für die Aktivierung von Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen, bei verschiedenen Aktivierungszeiten sowie Aktivierungstemperaturen.

Die für diesen Isothermentypen charakteristische Hysterese zeigt bei allen Aktivierungszeiten und -temperaturen keine nennenswerten Unterschiede. Allerdings ist ersichtlich, dass größere spezifische Oberflächen mit einerseits längeren Aktivierungszeiten und andererseits größeren Aktivierungstemperaturen erreicht werden. Zudem besteht, durch die Anwendung kurzer Aktivierungszeiten die Möglichkeit gezielt Hydrokohlen mit höheren mesoporösen Anteilen herzustellen. Diese Beobachtung deckt sich mit der Arbeit von SAETEA ET AL., in welcher hydrothermal behandelter Klärschlamm einer physikalischen Aktivierung bei 800 °C für jeweils 30 und 60 Minuten unterzogen wurde. Das beste Ergebnis, welches einer spezifischen Oberfläche von 582 m²/g entspricht, konnte nach 60 Minuten Aktivierungszeit erreicht werden. Zu hohe Aktivierungszeiten können wiederum zu einer Zersetzung der verwendeten Probe führen, was ebenfalls eine verringerte spezifische Oberfläche zur Folge hat. Weiterhin stellten die Autoren fest, dass nach 30 Minuten Aktivierungszeit nur wenige Mikroporen gebildet wurden, was die vergleichsweise geringe spezifische Oberfläche von etwa 500 m²/g erklärt.^[353]

Aus den in *Tabelle 5.5.3* aufgeführten Werten für die Oberflächenmorphologie geht hervor, dass die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen bei moderateren Aktivierungsbedingungen nicht realisierbar ist.

Tabelle 5.5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen, bei verschiedenen Aktivierungszeiten sowie Aktivierungstemperaturen.

Temperatur [°C]	Zeit [h]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
450	0,5	206	0,017	11,7
	1	343	0,034	10,3
550	0,5	285	0,024	10,5
	1	371	0,047	8,2
650	0,5	339	0,033	7,9
	1	475	0,010	5,5

Während der Aktivierung sind sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Reaktionszeit, hinsichtlich der Porenbildung und der daraus resultierenden spezifischen Oberfläche, von entscheidender Rolle. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur während der physikalischen Aktivierung bewirkt einen Rückgang des durchschnittlichen

Porendurchmessers. Die aktivierte Hydrokohle aus dem Versuch mit 450 °C/1 h weist einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 11,7 nm auf, wohingegen die aktivierte Hydrokohle aus dem Versuch mit 650 °C/1 h einen nur etwa halb so großen Porendurchmesser von 5,5 nm aufweist. Wie bereits in *Kapitel 2.5.2* beschrieben, kann die physikalische Aktivierung als zusätzlicher Carbonisierungsschritt verstanden werden, was einen weiteren Abbau des eingesetzten Materials zur Folge hat. Die fortschreitende Degradation fördert die Bildung von Mikroporen, aus welchen letztlich die großen spezifischen Oberflächen resultieren.

5.5.2 Mikrowellenunterstützte HTC von Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen

Bei der Analyse der van Krevelen-Diagramme in *Abbildung 5.5.8* ist festzustellen, dass die Durchführung der HTC-Versuche mit hart-weichen Biomasse-mischungen unter Anwendung von Mikrowellenstrahlen innerhalb von 30 Minuten erfolgen kann.

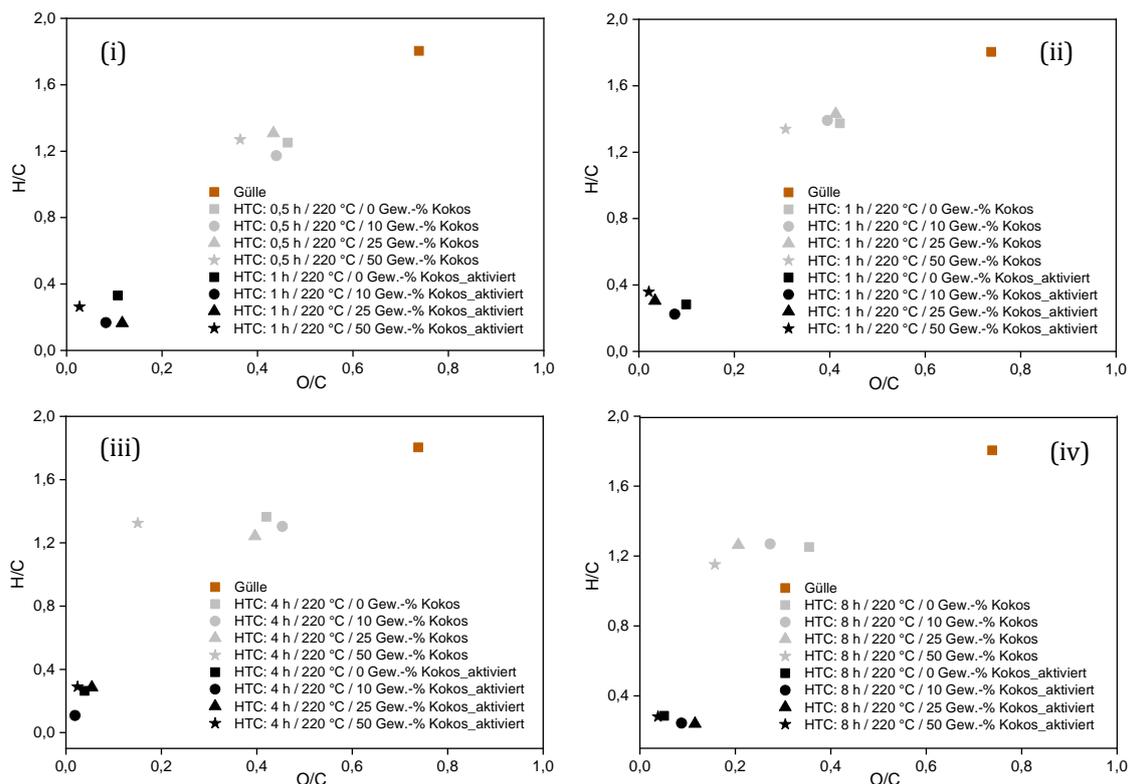


Abbildung 5.5.8 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten, und Reaktionstemperaturen nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.

Die aus der mikrowellenunterstützten HTC resultierenden Hydrokohlen zeigen einen höheren Carbonisierungsgrad an, als jene, die nach einer Stunde im Autoklaven synthetisiert werden. Eine ähnlich starke Abspaltung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen, wie sie nach acht Stunden Autoklavensynthese vorliegt, kann jedoch nicht beobachtet werden. Die Hydrokohlen aus der Mikrowellensynthese sind in ihrer chemischen Zusammensetzung den Hydrokohlen nach vier Stunden Autoklavensynthese sehr ähnlich.

Unter Zuhilfenahme der Tieftemperatur-Stickstoffsorption soll nun geprüft werden, ob sich der intensivere Energieeintrag und die damit einhergehende verkürzte Reaktionszeit positiv auf die Oberflächenmorphologie auswirken (*Abbildung 5.5.9*).

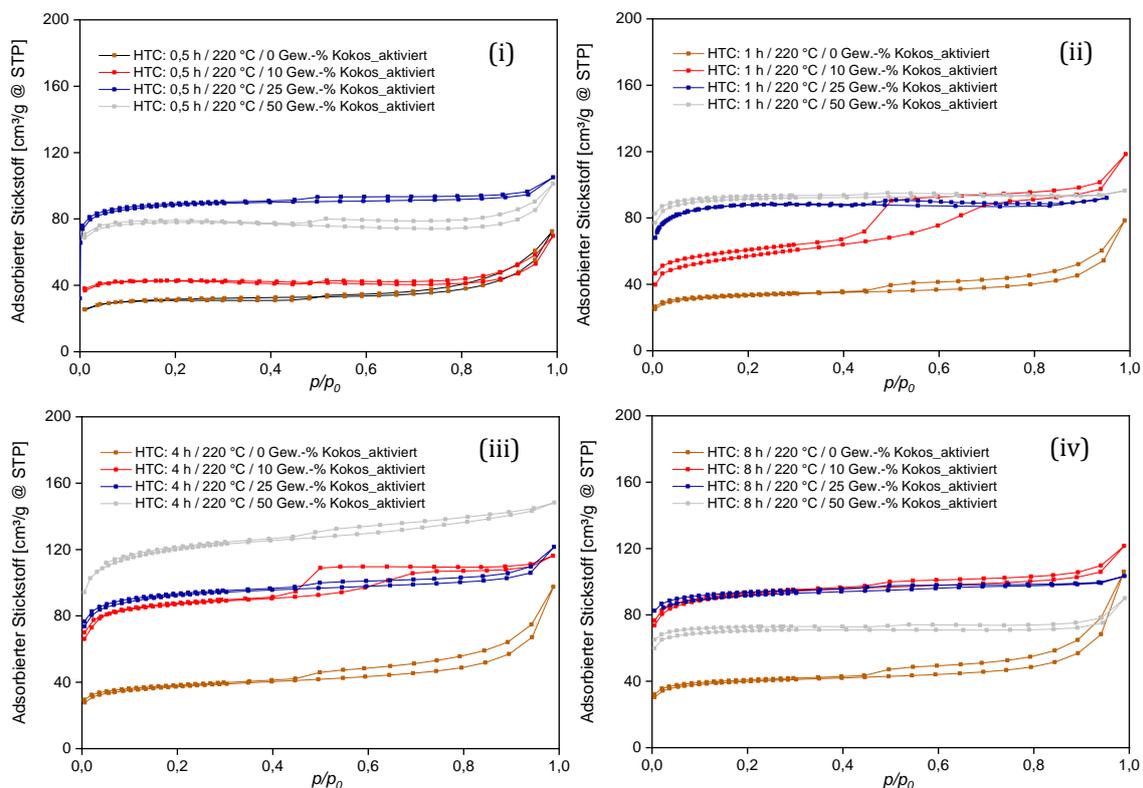


Abbildung 5.5.9 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen, nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.

Für die Hydrokohlen aus den Mikrowellenversuchen können ebenfalls Isothermen detektiert werden, die dem Typ IV nach IUPAC entsprechen. Allerdings sind keine so stark ausgeprägten Isothermen zu vernehmen, wie es mit 10 Gew.-% nach einer und vier Stunde(n) Autoklavensynthese der Fall ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der Energieeintrag durch die eingesetzten Mikrowellenstrahlen schneller erfolgt, sodass die eingesetzte Biomasse eine stärkere Zersetzung während der

HTC erfährt. Folglich wird der aromatische Anteil in der Biomassematrix verringert und die Anzahl volatiler Stoffe hingegen stark erhöht. Die Gassorptions-Isotherme mit 50 Gew.-% Kokosnussschalen aus der Mikrowellensynthese bekräftigt die Vermutung, dass mit der Mikrowellenstrahlung eine stärkere Degradation der Biomasse Mischung einhergeht. Hier ist, ähnlich wie nach acht Stunden Autoklavensynthese, ein Rückgang der spezifischen Oberfläche festzustellen.

Anhand der in *Tabelle 5.5.4* angeführten Ergebnisse zur Oberflächenmorphologie wird ersichtlich, dass die aktivierten Hydrokohlen aus der Mikrowellensynthese, ähnliche durchschnittliche Porendurchmesser aufweisen, wie nach acht Stunden Autoklavensynthese.

Tabelle 5.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen bei verschiedenen Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen, nach der (i) mikrowellenunterstützten HTC und der Autoklaven-HTC mit (ii) = 1 h; (iii) = 4 h; (iv) = 8 h.

Reaktionszeit [h]	Kokos [Gew.-%]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
0,5 (Mikrowelle)	0	122	0,073	8,0
	10	172	0,044	24,3
	25	345	0,026	10,5
	50	315	0,034	24,0
1 (Autoklave)	0	126	0,073	13,2
	10	297	0,073	8,0
	25	344	0,025	12,5
	50	368	0,017	11,5
4 (Autoklave)	0	141	0,060	13,5
	10	338	0,060	5,1
	25	357	0,047	9,1
	50	475	0,010	5,5
8 (Autoklave)	0	102	0,100	14,7
	10	282	0,100	17,1
	25	210	0,092	19,7
	50	153	0,077	28,6

Allerdings verfügen die aktivierten Hydrokohlen aus der Mikrowellensynthese in den meisten Fällen über deutlich geringere Porenvolumina, was als Begründung für die größeren spezifischen Oberflächen angeführt werden kann. Die geringeren Porenvolumina sind das Resultat einer stärkeren Degradation, was die Vermutung bestätigt, dass durch die Verwendung von Mikrowellenstrahlen ein intensiverer Energieeintragsrate in das System erfolgt. Allerdings kann die sehr große spezifische Oberfläche von 475 m²/g (vier Stunden; 50 Gew.-% Kokosnussschalen) nicht erreicht werden. Wird der Kokosnussschalenanteil während der Mikrowellensynthese von 25 Gew.-% auf 50 Gew.-% erhöht, ist sogar ein Rückgang der spezifischen Oberfläche um 30 m²/g zu beobachten.

In der Literatur finden sich einige Arbeiten, die sich mit der mikrowellenunterstützten HTC befassen. GAO ET AL. setzten Milchviehgülle mithilfe der mikrowellenunterstützten HTC zu Hydrokohle um. Dabei verwendeten sie Reaktionszeiten zwischen 30 Minuten und 14 Stunden sowie Rektionstemperaturen zwischen 180 °C und 260 °C. Die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen war nicht Ziel ihrer Forschung.^[87] JAWAD ET AL. hingegen nutzten Mikrowellenstrahlung zur Herstellung von aktivierten Pyrokohlen mit hohen spezifischen Oberflächen. Hierzu verwendeten sie Kokosnusblätter als Ausgangsmaterial und stellten hieraus zunächst Biokohle her, die in einem weiteren Prozessschritt mit Phosphorsäure vermenget wurde. Abschließend wurde die Mischung für 20 Minuten bei 600 Watt unter Einsatz von Mikrowellenstrahlen pyrolysiert.^[354] NIZAMUDDIN ET AL. stellen in ihrer Arbeit eine Übersicht über verschiedene Forschungsarbeiten zur mikrowellenunterstützten HTC sowie zur Mikrowellen-Pyrolyse dar.^[355]

YANG ET AL. carbonisierten beispielsweise Kokosnussschalen in einem horizontalen Röhrenofen für zwei Stunden bei 1000 °C. Aus der gewonnenen Pyrokohle konnte unter Einsatz von Mikrowellenstrahlen bei 900 °C und 75 Minuten Reaktionszeit eine Aktivkohle mit einer Oberfläche von über 2000 m²/g hergestellt werden.^[88]

In *Kapitel 5.5* wurde gezeigt, dass durch die Kombination von weichen und harten Biomassen als Additiv, aktivierte Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen hergestellt werden können. Somit können chemische Hilfsmittel (z. B. ZnCl₂, KOH, NaOH) substituiert werden, was in Anbetracht eines großtechnisch angewandten HTC-Prozesses einen Mehrertrag verspricht. Zum einen können mehrere Biomassen parallel in den HTC-Prozess eingespeist werden, sodass die Flexibilität des HTC-Prozesses gesteigert werden kann. Zum anderen kann durch den Verzicht auf korrosive Salze eine zusätzliche Kontamination in den resultierenden Kohlen verhindert werden. Darüber hinaus können

die eingesetzten harten Biomassen die Eigenschaften der Hydrokohlen massiv beeinflussen. Reishülsen beispielsweise verfügen über hohe Silicaanteile, welche im Verlauf des HTC-Prozesses einen Templatingeffekt auf die Festphase ausüben und somit gezielt die Bildung von Mesoporen fördern. Durch die Kombination von Gärresten mit Schweinegülle konnte eine Möglichkeit aufgezeigt werden, mit der es möglich ist, die nicht über Fermentation abbaubaren Reste aus der Biogasanlage zu verarbeiten. Mithilfe der Integration von Mikrowellenstrahlen in den HTC-Prozess konnten schon nach 30 Minuten Hydrokohlen hergestellt werden, die, sowohl in ihrer aktivierten als auch nicht aktivierten Form, jenen sehr ähnlich waren, die nach ein- und vierständiger Autoklavensynthese gewonnen wurden. Ferner konnte herausgearbeitet werden, dass zu hohe Kokosnussschalenanteile infolge stark ablaufender Degradationsreaktionen zu einer verringerten spezifischen Oberfläche führten.

Es empfiehlt sich in weiteren mikrowellenunterstützten Versuchen einerseits die optimalen Betriebsparameter zu ermitteln und andererseits andere Biomasse-mischungen zu testen. Abschließend sei zu erwähnen, dass die Durchführung der physikalischen Aktivierung bei moderateren Reaktionsbedingungen nicht realisierbar ist. Dies liegt daran, dass bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 650 °C und -zeiten von weniger als 60 Minuten ist der Energieeintrag zu gering, um in der Hydrokohle eine weitere Degradation der Biomasse-matrix herbeizuführen. Eine Degradation der Biomasse-matrix führt dann letztlich zur Bildung von Mikroporen, die für die große spezifische Oberfläche verantwortlich sind (*Tabelle 5.5.3*).

5.6 Untersuchung des Potentials eines zweistufigen HTC-Prozesses

In der abschließenden Versuchsreihe dieser Abschlussarbeit soll das Potential eines zweistufigen HTC-Prozesses untersucht werden. Der erste Schritt dient der hydrolytischen Vorbehandlung der eingesetzten Biomasse mittels Hydrolyse bei Temperaturen < 180 °C. Im darauffolgenden Schritt erfolgt die hydrothermale Umsetzung der aus dem ersten Prozessschritt vorbehandelten Biomasse. Die detaillierte Versuchsdurchführung ist in *Kapitel 4.2.2* beschrieben. Ein Kernaspekt der Untersuchungen besteht darin, zu überprüfen, welchen Einfluss eine Vorbehandlung der Startbiomasse auf die Morphologie der aktivierten und nicht aktivierten Hydrokohlen hat. Darüber hinaus wird geprüft, ob mithilfe

eines zweistufigen HTC-Prozesses nennenswerte Mengen des schwer zu isolierenden Intermediats 5-HMF im Prozesswasser angereichert werden können, wie es bereits in *Kapitel 2.3* thematisiert wurde. Besteht diese Möglichkeit, könnte eine chancenreiche Alternative aufgezeigt werden, mit der das Prozesswasser als Wertstoffquelle genutzt werden kann, ohne dass dieses aufwendig aufgereinigt werden muss. Die folgenden Resultate wurden unter meiner Leitung in weiten Teilen von Nina Bengen im Rahmen des Forschungspraktikums ihres Chemie-Masterstudiums erzielt.

Für die Untersuchungen werden Kokosnussschalen als Startbiomasse verwendet, da, anders als bei Schweinegülle, deren genaue Anteile an Lignin, Cellulose und Hemicellulose bekannt sind. Des Weiteren befasst sich die die Versuchsreihe mit der Fragestellung, ob auch weiche Biomassen, wie z. B. Schweinegülle oder Mischungen, bestehend aus harten und weichen Biomassen, vom zweistufigen HTC-Prozess profitieren können

Der erste Prozessschritt, die Hydrolyse, wird bei 130 °C und 150 °C für jeweils eine, zwei und drei Stunde(n) durchgeführt. Die anschließende hydrothermale Behandlung erfolgt immer bei 220 °C, wobei die Reaktionszeit so gewählt wird, dass der jeweilige Versuch vier Stunden Gesamtreaktionszeit aufweist. Aus den vorangegangenen Versuchsreihen Ermittlung der optimalen Betriebsparameter (*Kapitel 5.1*) und Einsatz von trockenen Biomassen als Additiv für den HTC-Prozess (*Kapitel 5.5*) ging hervor, dass die besten Ergebnisse nach vier Stunden Reaktionszeit und 220 °C Reaktionstemperatur erzielt werden. Die Gesamtmasse aller Versuche beträgt zu Beginn 100 Gramm, wobei das Verhältnis von Biomasse zu Wasser 1:10 ist. Die generierten Hydrokohlen werden abschließend für eine Stunde bei 650 °C physikalisch mit Wasserdampf aktiviert. Für eine ausführliche Oberflächencharakterisierung werden zudem mit der Pyrolyse und der physikalischen Aktivierung ohne vorangegangene HTC alternative Carbonisierungsmethoden getestet. Ebenso wird neben der physikalischen Aktivierung auch eine thermische Aktivierung im Anschluss an die einstufige HTC mittels Pyrolyse getestet.

An den folgenden Beispielen soll die in diesem Kapitel angewandte Nomenklatur erläutert werden:

130 II aktiviert:

Die Probe wurde im ersten Schritt für zwei Stunden (römische Zahl) bei 130 °C vorbehandelt, anschließend für zwei Stunden bei 220 °C hydrothermal umgesetzt und abschließend physikalisch aktiviert.

150 I HTC:

Die Probe wurde im ersten Schritt für eine Stunde (römische Zahl) bei 150 °C vorbehandelt, anschließend für zwei Stunden bei 220 °C hydrothermal umgesetzt.

Die vorangehende Zahl gibt demnach die Temperatur an, bei welcher die Hydrolyse durchgeführt wurde (erster Schritt); die römische Ziffer entspricht der Dauer der Hydrolyse in Stunden (erster Schritt); die abschließende Kennzeichnung beschreibt, ob es sich um aktivierte oder nicht aktivierte Hydrokohle handelt.

Die in *Abbildung 5.6.1* dargestellten van Krevelen-Diagramme zeigen die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess bei 130 °C (*Abbildung 5.6.1_i*) und 150 °C Hydrolysetemperatur (*Abbildung 5.6.1_ii*). Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, sind die Ergebnisse der verschiedenen Carbonisierungsmethoden (*Abbildung 5.6.1_iii*) ergänzend abgebildet.

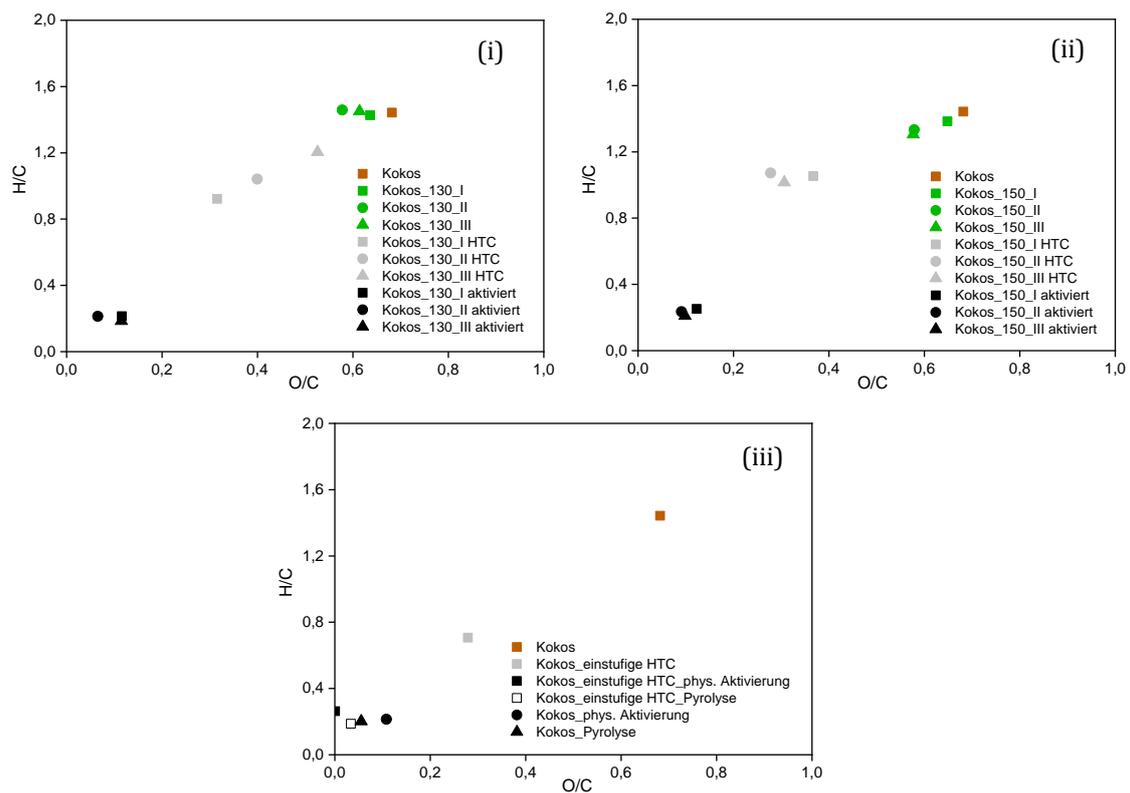


Abbildung 5.6.1 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse, sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Die Durchführung der Hydrolyse bei geringen Temperaturen ermöglicht die Herstellung von Hydrokohlen mit hohen Kohlenstoffanteilen. Weiterhin geht aus den van Krevelen-Diagrammen hervor, dass bei einer Hydrolysetemperatur von 130 °C, längere

Reaktionszeiten während des konsekutiven HTC-Prozesses, den Carbonisierungsgrad der Hydrokohlen positiv beeinflussen. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Grundlagen in *Kapitel 2.4.2*. Dies bedeutet, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit auch eine intensivere Carbonisierung begünstigt. Trotz steigender Temperaturen während des Hydrolyseprozesses sind die resultierenden Produkte (grüne Symbole) hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse sehr ähnlich. Ferner weisen die resultierenden Hydrokohlen (graue Symbole) aus der Versuchsreihe mit 150 °C Hydrolysetemperatur keinen höheren Carbonisierungsgrad auf, als jene aus der Versuchsreihe mit 130 °C Hydrolysetemperatur. Dieses Verhalten ist auf Decarboxylierungsreaktionen zurückzuführen, die ab 150 °C verstärkt ablaufen und die Kohlenstoffeffizienz vermindern (*siehe Kapitel 2.1.1*). Miteinander verglichen, weisen die aktivierten Hydrokohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess keine wesentlichen Unterschiede auf, sodass eine Hydrolyse im ersten Prozessschritt bei 130 °C als ausreichend angesehen werden kann.

Unter Zuhilfenahme von elektronenmikroskopischen Aufnahmen kann die Umwandlung von Kokosnussschalen, veranschaulicht werden (*Abbildung 5.6.2*):

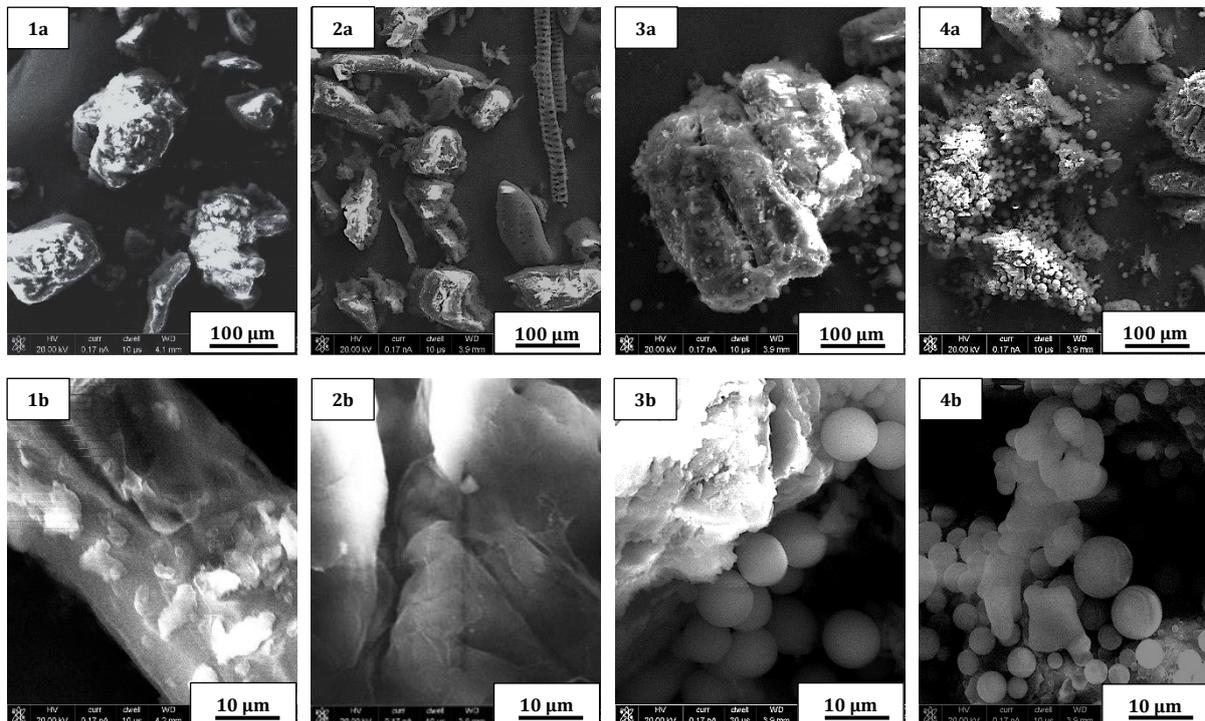


Abbildung 5.6.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen von reinen Kokosnussschalen (1a; 1b), Kokosnussschalen nach hydrolytischer Vorbehandlung (2a; 2b), Hydrokohle aus Kokosnussschalen nach dem zweistufigen HTC-Prozess (3a; 3b) und von Hydrokohle aus Kokosnussschalen nach dem einstufigen HTC-Prozess (4a; 4b).

Beispielsweise lässt sich bei reinen Kokosnussschalen als Startbiomasse erkennen, dass sie sich aus einzelnen rauen Partikeln zusammensetzt, welche teilweise wiederum auf größeren Partikeln liegen können. Die großen Partikel der Kokosnussschalen werden im Verlauf der Hydrolyse durch Spaltung von Ether- und Esterbindungen nur geringfügig abgebaut, sodass ein Großteil der ursprünglichen Beschaffenheit noch vorhanden ist (*Abbildung 5.6.2_2a; 2b*). Nach dem anschließenden HTC-Prozess kann eine vermehrte Rauigkeit der Oberfläche beobachtet werden (*Abbildung 5.6.2_3a; 3b*), was auf eine verstärkte Zersetzung des Ausgangsmaterials schließen lässt. Insbesondere die Bildung kugelförmiger Aggregate spricht für eine intensivere Zersetzung der Startbiomasse und bestätigt in der Literatur beschriebene Effekte.^[327] Zum Vergleich des zweistufigen HTC-Prozesses, werden in *Abbildung 5.6.3 (4a; 4b)* elektronenmikroskopische Aufnahmen des einstufigen HTC-Prozesses mit abgebildet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Ausgangsmaterial ohne vorgeschaltete Hydrolyse eine stärkere Zersetzung erfährt und folglich die Hydrokohle über größere raue Anteile auf der Oberfläche verfügt.

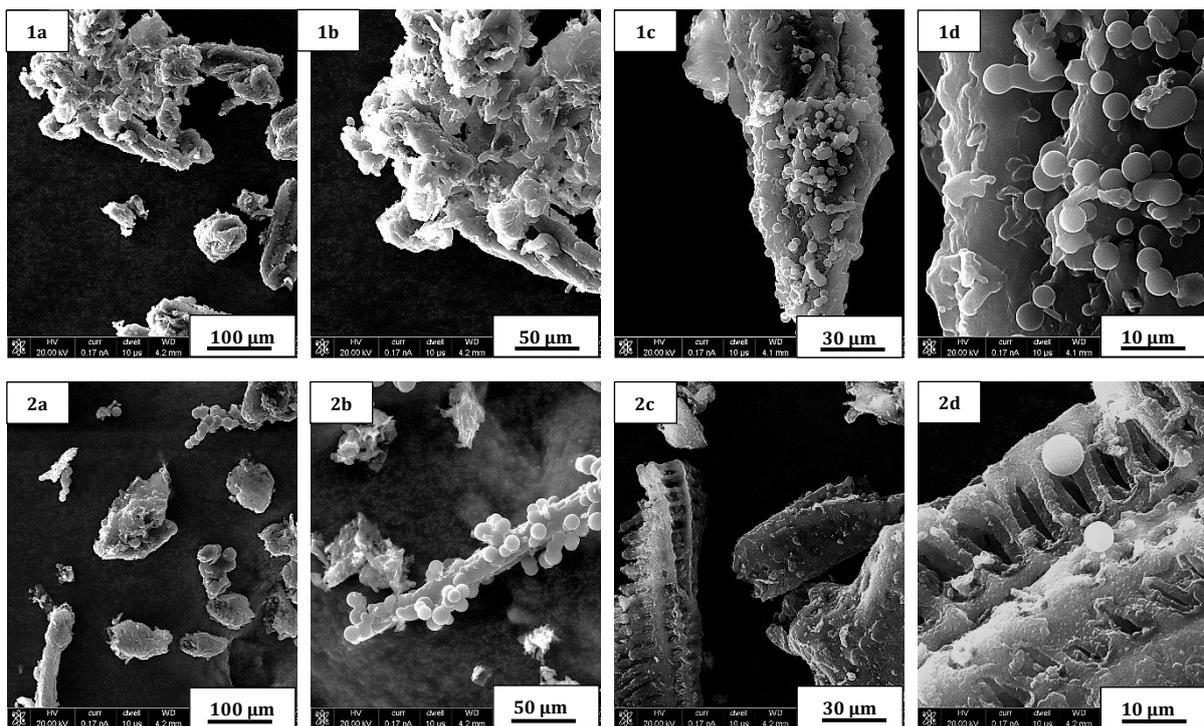


Abbildung 5.6.3 Elektronenmikroskopische Aufnahmen aktivierter Hydrokohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess (1a – 1d) sowie aus dem einstufigen HTC-Prozess (2a – 2d).

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in *Abbildung 5.6.3* bekräftigen, dass eine schonendere Umsetzung der Biomasse mithilfe des zweistufigen HTC-Prozesses möglich ist. *Abbildung 5.6.3* zeigt im Detail die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der

resultierenden Aktivkohlen aus dem zweistufigen (1a – 1d) sowie dem einstufigen HTC-Prozess (2a – 2d). Aus den Aufnahmen wird ersichtlich, dass der Aktivierungsprozess die Rauigkeit in den aktivierten Kohlen nochmals erhöht. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Hydrokohle während des Aktivierungsprozesses an Struktur verliert.

In *Abbildung 5.6.4* sind die jeweiligen Spektren der IR-Spektroskopie und der ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie zur hydrothermalen Behandlung von Kokosnussschalen im Verlauf eines einstufigen (*Abbildung 5.6.4_i; ii*) sowie zweistufigen (*Abbildung 5.6.4_iii; iv*) HTC-Prozesses abgebildet.

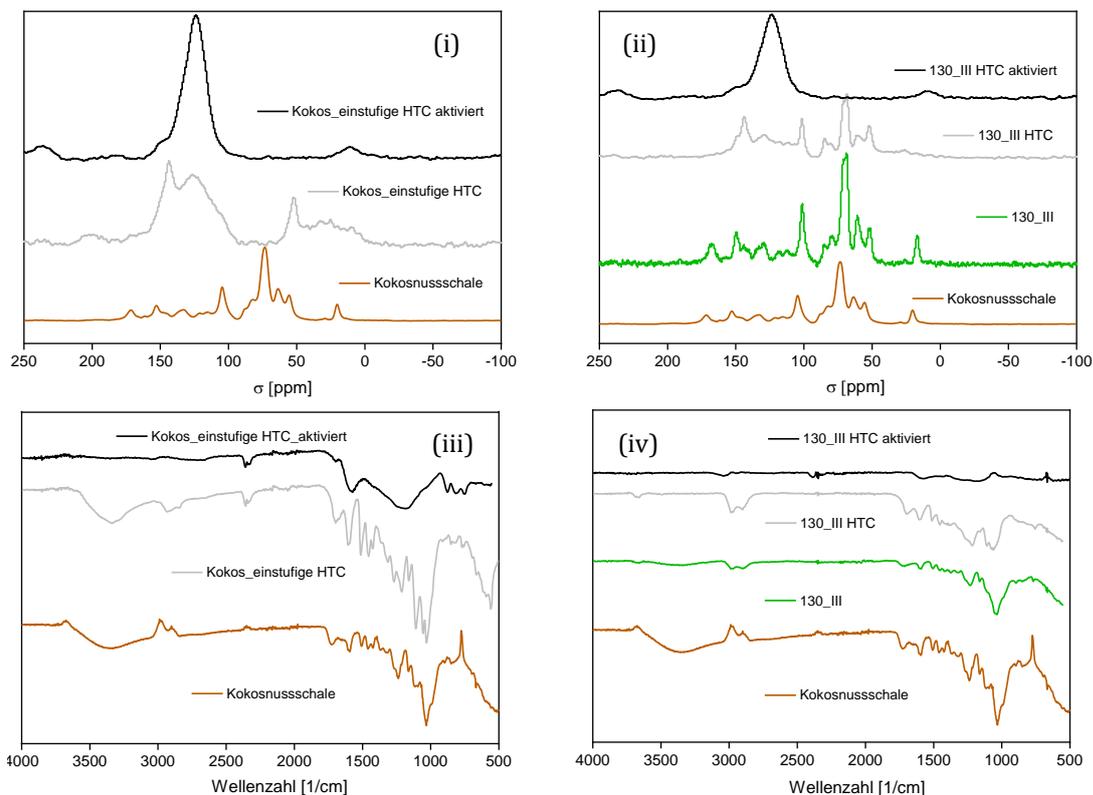


Abbildung 5.6.4 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren zur Umwandlung von Kokosnussschalen in aktivierte Hydrokohlen mithilfe des (i) einstufigen und (ii) zweistufigen HTC-Prozesses sowie dazugehörige FTIR-Spektren für den (iii) einstufigen und (iv) zweistufigen HTC-Prozess.

Wie aus den van Krevelen-Diagrammen (*Abbildung 5.6.1*) und den elektronenmikroskopischen Aufnahmen (*Abbildung 5.6.2*) ersichtlich, zeigt das resultierende Produkt aus dem Hydrolyseprozess große Ähnlichkeiten zur Ausgangsbiomasse. Das in *Abbildung 5.6.4_c* hinterlegte ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum liefert weitere Hinweise darauf, dass unter Anwendung des Hydrolyseprozesses nur eine marginale Degradation des Ausgangsmaterials erreicht wird. Zudem weist das Produkt der Hydrolyse, genauso wie die Ausgangsbiomasse, eine hohe Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, wie z. B. Carbon säure- (160 ppm), Ether- (100 ppm), Alkohol-Gruppen (50-70 ppm), auf die im

anschließenden HTC-Prozess zum Teil abgespalten werden. Die Hydrokohle aus der einstufigen HTC verfügt hingegen über deutlich weniger sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, als jene, aus dem zweistufigen HTC-Prozess. Somit können die einzelnen Teilreaktionen zur Bildung der Hydrokohle mit zunehmender Reaktionszeit in einem intensiveren Maß ablaufen, was die Theorie in *Kapitel 2.4.2* stützt. Die anschließende physikalische Dampfaktivierung bewirkt, sowohl beim einstufigen als auch beim zweistufigen HTC-Prozess, eine weitere Dehydrierung der Alkylgruppen (0-30 ppm) und die daraus resultierende Bildung aromatischer Verbindungen (120 ppm). Allerdings konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den resultierenden Aktivkohlen beider Versuchsreihen festgestellt werden. Die breite Bande im IR-Spektrum bei etwa 3400 cm^{-1} repräsentiert eine OH-Streckschwingung in Carboxyl- und Hydroxylgruppen, wie sie vorwiegend bei der Ausgangsbiomasse (Kokosnussschalen) zu sehen ist. Trotz intensiver hydrothermalen Behandlung, weist die Hydrokohle aus dem einstufigen HTC-Prozess die zuvor erwähnte Streckschwingung auf, was mit der Anwesenheit von phenolischen Gruppen begründet werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass weniger Lignin abgebaut wird. Die andere breite Bande zwischen 1000 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} ist auf die charakteristische Streck-schwingung von aliphatischen Ethern (C-O-C) und Alkoholgruppen (C-OH) in Cellulose-, Hemicellulose- und Ligninverbindungen zurückzuführen, welche im Verbundmaterial Kokosnussschalen vorzufinden sind. Die Bandenintensität zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} ist auf die Streck-schwingung aliphatischer Gruppen zurückzuführen und trat bereits nach der Hydrolyse auf, wurde aber nach Anwendung des HTC-Verfahrens deutlich intensiver. Allerdings ist ein Rückgang der zuvor erwähnten Signale nach der Wasserdampfaktivierung infolge von Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen zu verzeichnen. Ebenfalls ist ein Verschwinden der Signale bei etwa 1700 cm^{-1} nach der Dampfaktivierung zu beobachten. Diese Signale basieren sehr wahrscheinlich auf C=O-Schwingungen. Weiterhin sind Signale bei 1430 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} gegeben, welche Hinweise auf aromatische Strukturen liefern. Die hier detektierten Signale decken sich mit der von ZHANG ET AL. durchgeführten Arbeit, in welcher sie sich mit der Charakterisierung von ligninhaltigen Verbindungen mittels Festkörper-NMR befassen.^[356]

Die Ergebnisse zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie mittels Tieftemperatur-Stickstoffsorption sind in *Abbildung 5.6.5* dargestellt. Alle Isothermen der aktivierten Hydrokohlen, deren Hydrolyse bei 130 °C erfolgte, weisen eine Isotherme des Typs I nach IUPAC auf, was auf einen hohen mikroporösen Anteil schließen lässt. Diese Vermutung

wird zudem durch die fehlenden Hysteresen unterstützt, welche beispielsweise bei der einstufigen HTC und anschließenden Dampfaktivierung zu sehen sind. Trotz Erhöhung der Hydrolysetemperatur von 130 °C auf 150 °C sind keine signifikanten Unterschiede bei den Gassorptions-Isothermen der aktivierten Hydrokohlen zu beobachten.

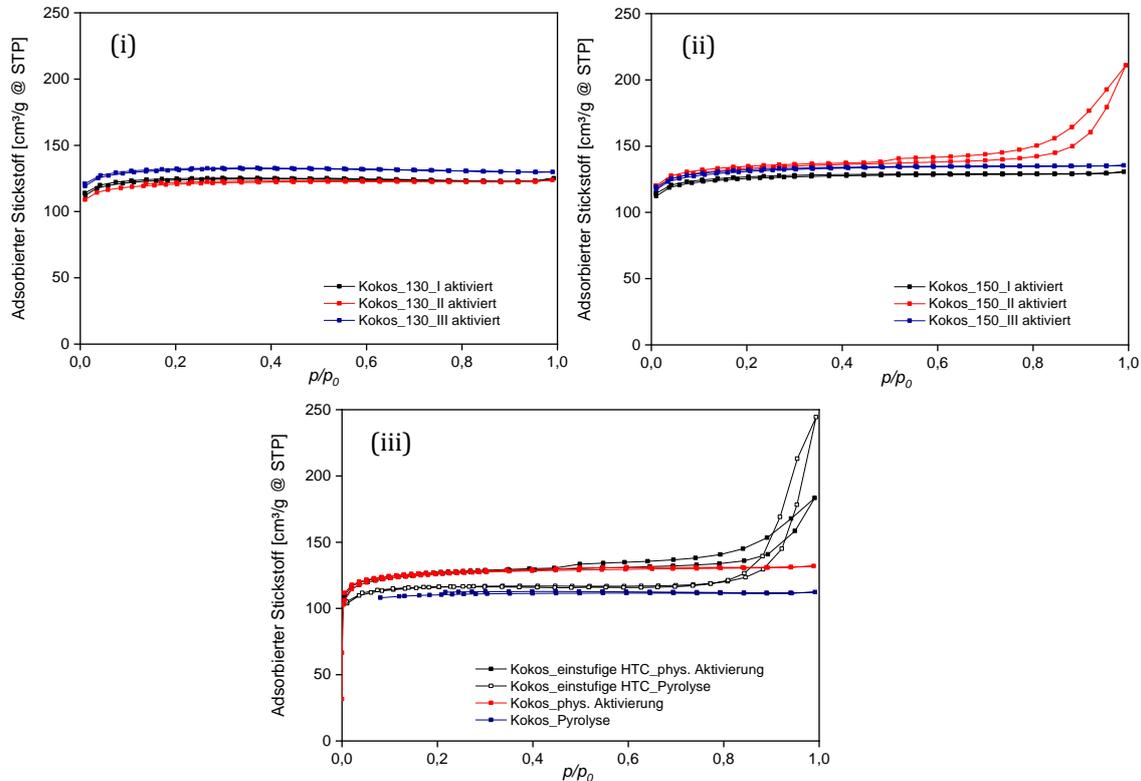


Abbildung 5.6.5 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Allerdings wurde für die aktivierte Hydrokohle aus dem Versuch „150_II aktiviert“ eine Typ IV-Isotherme detektiert, was als Indiz für die Anwesenheit von Mesoporen gewertet werden kann. Dieser Versuch wurde im Rahmen des Forschungspraktikums reproduziert und lieferte ein ähnliches Ergebnis, sodass ein Messfehler ausgeschlossen werden kann. Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass kurze Reaktionszeiten während der Hydrolyse ausreichen, um die Startbiomasse so zu zersetzen, dass diese leichter für die HTC umzusetzen ist. Hingegen bewirken lange Reaktionszeiten und -temperaturen während der Hydrolyse womöglich eine zu starke Zersetzung des Ausgangsmaterials. Dadurch blockieren im Verlauf des Aktivierungsprozesses leicht flüchtige Stoffe die Poren, wie es bereits in *Kapitel 5.5* thematisiert wurde.

Die in *Tabelle 5.6.1* aufgelisteten Ergebnisse zeigen, dass die aktivierten Hydrokohlen des zweistufigen HTC-Prozesses deutlich kleinere Porendurchmesser aufweisen, als jene aus

dem einstufigen HTC-Prozess. Dies bestätigt die beobachteten Effekte der Tieftemperatur-Stickstoffsorption, das heißt, dass die hydrolytische Vorbehandlung die hydrothermale Umsetzung der Biomasse unterstützt.

Tabelle 5.6.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C und (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Hydrolyse [°C/h]	HTC [°C/h]	Aktivierung [°C/h]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
130/1	220/3		485	0,004	1,2
130/2	220/2	phys. Aktivierung 650/1	485	0,006	1,4
130/3	220/1		529	0,009	1,9
150/1	220/3	phys.	493	0,007	3,8
150/2	220/2	Aktivierung 650/1	514	0,123	6,4
150/3	220/1		522	0,300	1,9
	220/4	phys. Aktivierung 650/1	500	0,010	5,5
	220/4	Pyrolyse 650/1	466	0,003	4,0
		phys. Aktivierung 650/1	497	0,054	3,6
		Pyrolyse 650/1	393	0,044	24,3

Letztlich kann eine verbesserte Porenbildung während des Aktivierungsprozesses erreicht werden. Bei den alternativen Carbonisierungsmethoden (Pyrolyse sowie Dampfaktivierung mit und ohne vorangegangene HTC) fällt auf, dass sich die hydrothermale Umwandlung der Ausgangsbiomasse positiv auf die Porenbildung während der Aktivierung ausübt. Durch die im Anschluss an die HTC erfolgende thermische Aktivierung, werden aktivierte Hydrokohlen mit sehr kleinen Porenvolumina von 0,003 cm³/g hergestellt. Werden die Kokosnussschalen ohne vorangegangene HTC mittels Pyrolyse thermisch aktiviert, so kann für die resultierende Pyrokohle ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 24,3 nm mit einem Porenvolumen von 0,44 cm³/g detektiert werden.

CORREA ET AL. carbonisierten in ihrer Arbeit verschiedene ligninreiche Biomassen mittels HTC sowie Pyrolyse und unterzogen die hergestellten Biokohlen anschließend einer

chemischen Aktivierung mittels KOH. Auch sie konnten beobachten, dass eine hydrothermale Behandlung die Bildung von Mesoporen begünstigt.^[333] Wie bereits in *Kapitel 5.5* beschrieben, erfolgt die Herstellung aktivierter Biokohlen aus Kokosnussschalen in den meisten Fällen unter Zuhilfenahme der Pyrolyse.^[357-361] So carbonisierten HU ET AL. Kokosnussschalen für zwei Stunden bei 500 °C und unterzogen die erhaltene Pyrokohle zwei Stunden einer chemischen Aktivierung mit NaOH (NaOH:Pyrokohle = 3:1) bei 700 °C. Auf diese Weise konnten sie eine Bioaktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von über 2800 m²/g herstellen.^[189]

Der zweistufige HTC-Prozess ermöglicht wiederum die gezielte Herstellung aktivierter Hydrokohlen mit sehr hohen mikroporösen Anteilen ohne Zusatz von chemischen Hilfsmitteln. Aktivierte Biokohlen mit einem hohen mikroporösen Anteil können für die Verwendung als Superkondensator oder Elektrodenmaterial in Betracht gezogen werden. Die abschließende Versuchsreihe dieser Abschlussarbeit liefert zudem die Erkenntnis, dass der Abbau der Biomasse und nicht die Formierung der Hydrokohle aus den Fragmenten der Biomassematrix, den determinierenden Schritt im HTC-Prozess darstellt. Die aus dem zweistufigen HTC-Prozess resultierende Hydrokohle verfügt, genauso wie die aktivierte Hydrokohle aus dem einstufigen Prozess, über eine hohe thermische Stabilität. Dies ist an den marginalen Abbaustufen der in *Abbildung 5.6.6* aufgeführten TGA-Kurven zu erkennen und kann als Indikator für die Anwesenheit von hohen aromatischen Anteilen gesehen werden.

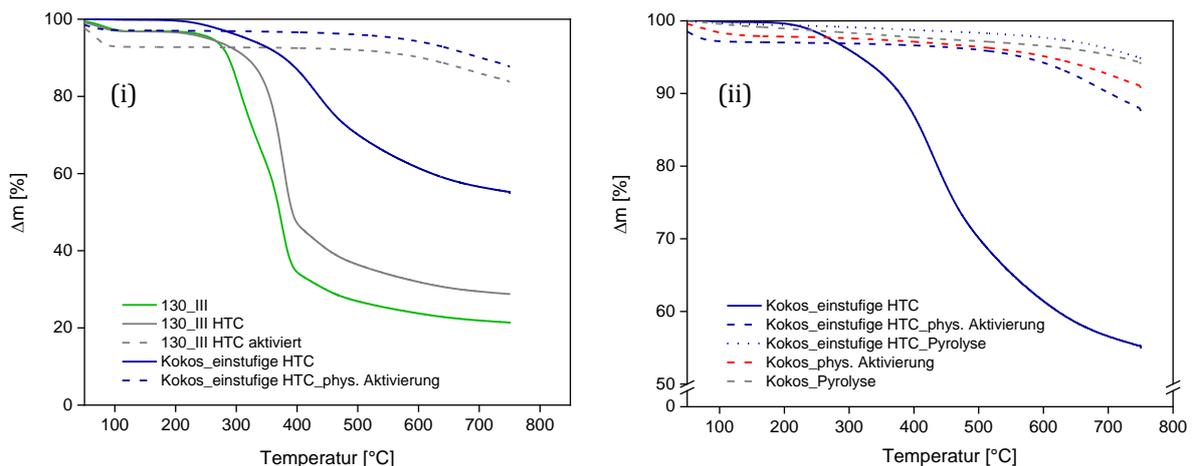


Abbildung 5.6.6 Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analyse ausgewählter aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, nach dem (i) ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozess sowie nach (ii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Wie zu erwarten war, weisen die Kohlen nach der Hydrolyse eine geringere thermische Stabilität auf, was auf die geringfügige Carbonisierung zurückzuführen ist. Das

kohleähnliche Produkt ist nach der Hydrolyse in der chemischen Zusammensetzung und auch in der Struktur dem ursprünglichen Ausgangsmaterial sehr ähnlich. Der anschließende HTC-Prozess bewirkt eine geringfügig verbesserte thermische Stabilität, welche jedoch bei den Hydrokohlen aus dem einstufigen HTC-Prozess signifikant höher ist. Diese Ergebnisse stehen mit den zuvor gezeigten Resultaten und den daraus abgeleiteten Thesen im Einklang, das heißt, dass die einstufige HTC eine intensivere Carbonisierung der Ausgangsbiomasse bewirkt und zudem die Formierung von aromatischen Verbindungen in der Hydrokohle unterstützt. In Relation zu den alternativen Carbonisierungsmethoden (Pyrolyse sowie Dampfaktivierung mit und ohne vorangegangener HTC) können hinsichtlich der thermischen Stabilität keine sichtbaren Unterschiede zu den aktivierten Hydrokohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess beobachtet werden.

Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, wird der Fokus dieser Forschungsreihe neben der Morphologie auch auf die Optimierung des Prozesswassers gelegt. Nach aktuellem Stand wird das stark kontaminierte Prozesswasser zeit- und kostenintensiv aufgereinigt, was den HTC-Prozess als perspektivisches Verfahren zur Herstellung alternativer Kohlenstoffmaterialien unwirtschaftlich macht. Die nachfolgenden Ergebnisse sollen Aufschluss darüber geben, ob durch die Anwendung des zweistufigen HTC-Prozesses die Möglichkeit besteht, Wertstoffe, wie z. B. Glucose oder 5-HMF, im Prozesswasser anzureichern. Damit könnte eine Möglichkeit aufgezeigt werden, mit welcher der Prozesswasserproblematik entgegengewirkt werden kann. An dieser Stelle sei auf die *Kapitel 2.3* und *2.7* verwiesen, in denen die Produktion von 5-HMF und Glucose sowie deren potentielle Anwendungsgebiete näher erläutert worden sind. Anhand der in *Abbildung 5.6.7* dargestellten Ergebnisse der verschiedenen Versuche ist eine starke Korrelation zwischen dem pH- und dem TOC-Wert erkennbar: Je niedriger der pH-Wert, umso höher der TOC-Wert.^[304] Dies ist darauf zurückzuführen, dass im sauren Milieu eine verbesserte Löslichkeit organischer Verbindungen gegeben ist. Allgemein konnten nach dem Hydrolyseprozess höhere pH-Werte und folglich geringere TOC-Werte detektiert werden als nach dem anschließenden HTC-Prozess. Diese Ergebnisse stehen mit den Grundlagen aus *Kapitel 2.4.2*, dass im Verlauf des HTC-Prozesses ein intensiverer Abbau der Biomassematrix erfolgt als während der Hydrolyse, im Einklang. Dabei entstehen vermehrt organische Säuren und andere acide Produkte, welche den pH-Wert herabsenken. Darüber hinaus ist aus *Abbildung 5.6.7* zu entnehmen, dass die Versuche, die im ersten Prozessschritt einer Hydrolyse bei 130 °C unterzogen wurden, nach der anschließenden HTC sehr hohe TOC-Werte aufweisen, welche mit länger andauernder Hydrolyse weiter ansteigen.

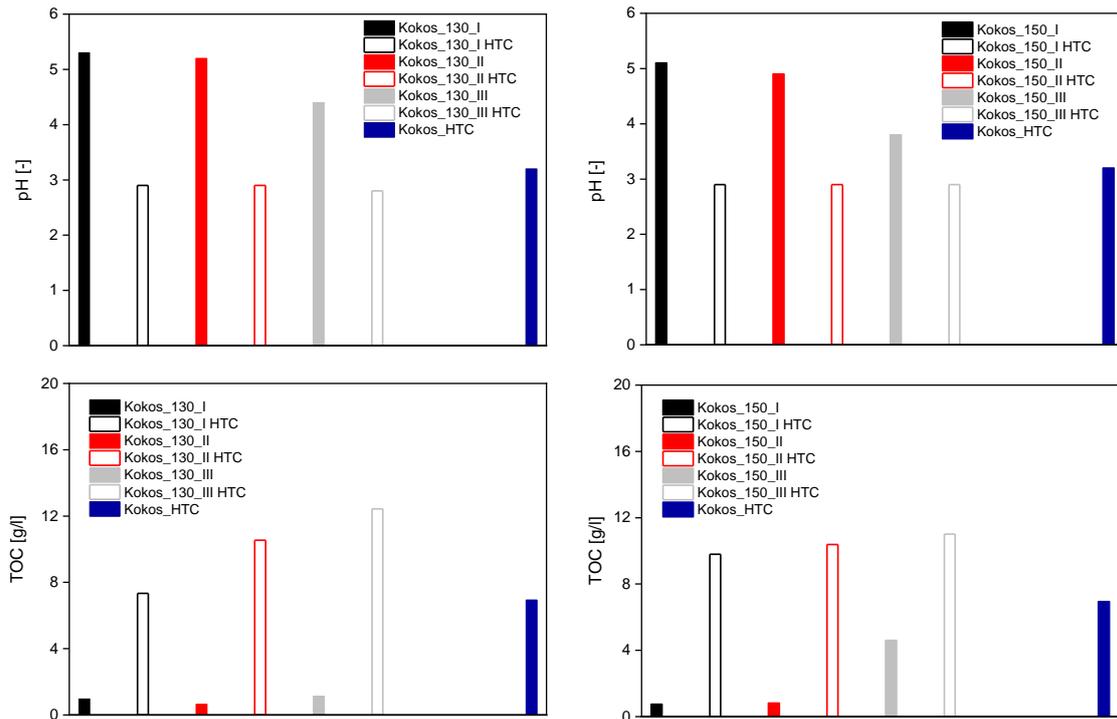


Abbildung 5.6.7 pH-Werte sowie TOC-Werte der Prozesswässer aus dem ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozess mit Kokosnussschalen.

Die hohen TOC-Werte des Hydrolyse-Versuchs bei 150 °C und drei Stunden Reaktionszeit bestätigen, dass verstärkt Decarboxylierungsreaktionen ablaufen, was auch aus den van Krevelen-Diagrammen in *Abbildung 5.6.1* hervorgeht. Folglich sind mehr organische kohlenstoffhaltige Verbindungen im Prozesswasser vorzufinden. Der detektierte TOC-Wert aus dem einstufigen HTC-Prozess deckt sich im Wesentlichen mit den Ergebnissen der Arbeit von NAKASON ET AL. In ihrer Arbeit konnten sie für ihr Prozesswasser einen TOC-Wert von 9 g/l ermitteln.^[362]

Die in *Abbildung 5.6.8* dargestellten Ergebnisse zeigen, dass während der Hydrolyse weder bei 130 °C noch bei 150 °C nachweisbare Mengen an 5-HMF detektiert werden kann. Erst in der nachfolgenden HTC konnte 5-HMF im Prozesswasser nachgewiesen werden. Bei 5-HMF handelt es sich um ein hochreaktives Intermediat, welches durch die Dekomposition von Cellulose entsteht und im Verlauf durch Polykondensationsreaktionen das gewünschte Produkt, die Hydrokohle, bildet.^[109] Die eingebrachte Energie während der Hydrolyse war anscheinend zu gering, um aus den gebildeten Fragmenten 5-HMF herzustellen. Allerdings ermöglicht eine hydrolytische Vorbehandlung der eingesetzten Biomasse bei 130 °C die Herstellung größerer Mengen an 5-HMF, als es bei 150 °C der Fall ist.

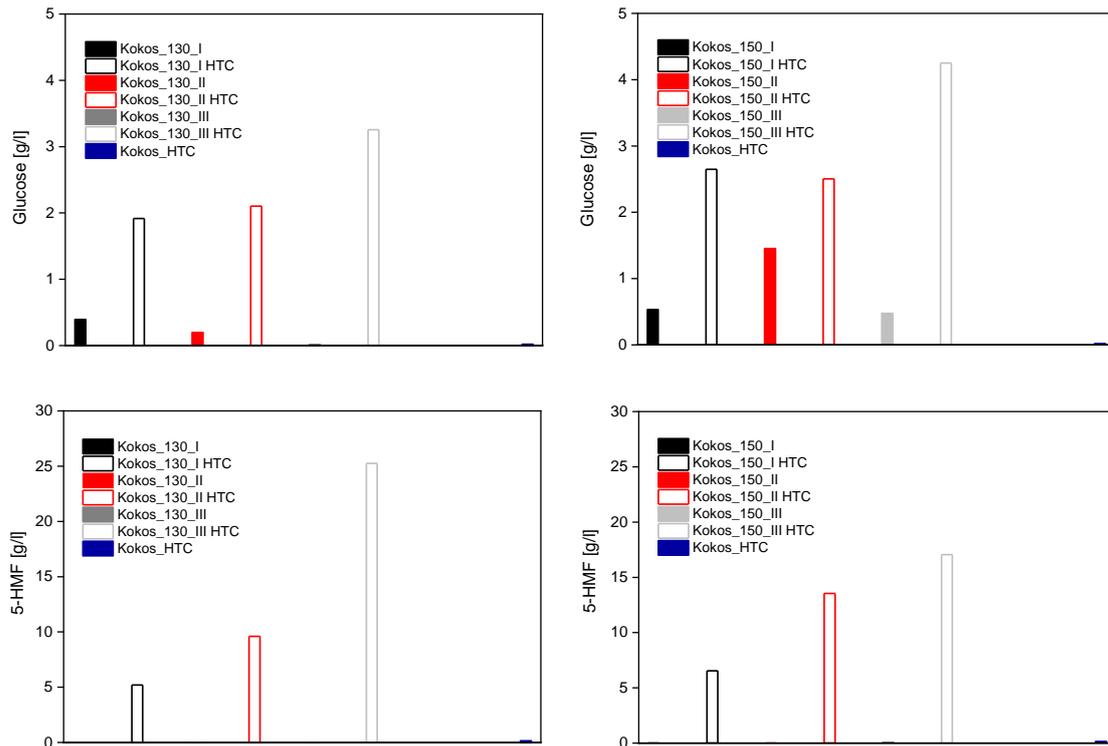


Abbildung 5.6.8 Glucose-Gehalte und 5-HMF-Gehalte der Prozesswässer aus dem einstufigen beziehungsweise zwei stufigen HTC-Prozess mit Kokosnussschalen.

Nach dreistündiger Hydrolyse bei 130 °C und einer anschließenden HTC für eine Stunde bei 220 °C konnten mehr als 25 g/l 5-HMF im Prozesswasser nachgewiesen werden. Durch Erhöhung der Hydrolysetemperatur auf 150 °C werden unter den zuvor genannten Reaktionsparametern weniger als 20 g/l 5-HMF ermittelt. Ferner liegt der Verdacht nahe, dass die quantitative Ausbeute an 5-HMF mit abnehmendem Glucosegehalt steigt, da es, wie bereits eingangs erwähnt, ein Folgeprodukt des Cellulose- beziehungsweise Glucoseabbaus darstellt.^[109] In der abschließenden Versuchsreihe dieser Arbeit kann eine solche Korrelation nicht beobachtet werden. Vielmehr scheinen die Reaktionstemperatur sowie der resultierende pH-Wert, während der Hydrolyse im Hinblick auf die Formierung von 5-HMF eine wesentliche Rolle einzunehmen. Zudem weist das Prozesswasser der einstufigen HTC keine nennenswerten Mengen an Glucose oder 5-HMF auf, sodass geschlossen werden kann, dass das intermediär gebildete 5-HMF, bedingt durch die extremeren Reaktionsbedingungen, direkt zu Hydrokohle umgewandelt wird.

Diese Ergebnisse belegen die beobachteten und diskutierten Resultate der van Krevelen-Diagramme aus *Abbildung 5.6.1*. Zum einen weist die Hydrokohle aus dem einstufigen HTC-Prozess einen höheren Carbonisierungsgrad auf, als jene, aus dem zweistufigen HTC-Prozess. Dies lässt darauf schließen, dass ein Großteil der fragmentierten Biomasse in die

Hydrokohle überführt wird. Damit erklärt sich auch der vergleichsweise geringe TOC-Wert. Zum anderen ist der Carbonisierungsgrad im anschließenden HTC-Prozess bei 150 °C Hydrolyse-Reaktionstemperatur geringer als bei 130 °C, was primär auf verstärkt ablaufende Decarboxylierungsreaktionen zurückzuführen ist.^[27] Infolgedessen tritt eine verminderte Kohlenstoffeffizienz auf, was den vergleichsweise hohen TOC-Wert im Hydrolyse-Prozesswasser erklärt. Gleichwohl übersteigen die gemessenen TOC-Werte den maximalen Grenzwert für Oberflächengewässer von 20 mg/l teilweise um das Sechshundertfache. Bei den Prozesswässern aus dem zweistufigen HTC-Prozess können die detektierten Mengen an Glucose und 5-HMF als Ursache für die vergleichsweise hohen TOC-Werte angeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Anwendung der zweistufigen HTC mit anschließender physikalischer Aktivierung die Möglichkeit gegeben ist, aktivierte Hydrokohlen mit hohen mikroporösen Anteilen herzustellen. Durch Anwendung der einstufigen HTC und anschließender physikalischer Aktivierung können gezielt aktivierte Hydrokohlen mit hohen mesoporösen Anteilen hergestellt werden. Zudem ermöglicht eine hydrolytische Vorbehandlung eine verbesserte Zugänglichkeit der Ausgangsbiomasse in den HTC-Prozess. Dadurch kann beispielsweise die Bildung von Glucose und 5-HMF realisiert werden. Das Prozesswasser des einstufigen HTC-Prozesses weist keine nennenswerten Mengen an 5-HMF und Glucose auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur während des HTC-Prozesses eine intensivere Carbonisierung der Fragmente aus der Biomassematrix erfolgt. Folglich wird die quantitative Ausbeute an Glucose und 5-HMF verringert, da diese Verbindungen gezielt in die Hydrokohle umgewandelt werden. Am effizientesten erweist sich der Versuch, in dem Kokosnussschalen für drei Stunden bei 130 °C hydrolysiert und im konsekutiven HTC-Prozess für eine Stunde bei 220 °C hydrothermal umgesetzt wird. Die hieraus resultierende aktivierte Hydrokohle weist eine spezifische Oberfläche von 529 m²/g auf, wobei das Prozesswasser nach der hydrothermalen Behandlung 3,5 g/l Glucose und mehr als 25 g/l 5-HMF enthält. Aktivierte Hydrokohlen, die ohne hydrothermale Behandlung direkt aus der Pyrolyse und der physikalischen Aktivierung gewonnen werden konnten, weisen ebenfalls sehr hohe mikroporöse Anteile auf. Allerdings können die großen spezifischen Oberflächen der aktivierten Hydrokohlen des zweistufigen HTC-Prozesses nicht erreicht werden.

Im Folgenden soll geprüft werden, ob die beobachteten Effekte sich auch auf andere komplexe Biomassen übertragen lassen. Dazu werden weitere zweistufige HTC-Versuche mit

Kakaoschalen, Klärschlamm und Gärresten durchgeführt, wobei die Hydrolyse für drei Stunden bei 130 °C und die anschließende HTC für eine Stunde bei 220 °C erfolgen. Die resultierenden Hydrokohlen werden für eine Stunde bei 650 °C physikalisch mit Wasserdampf aktiviert. Zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse werden die zuvor genannten Substrate (Kakaoschale, Klärschlamm und Gärreste) zusätzlich in einem einstufigen HTC-Prozess für vier Stunden bei 220 °C umgesetzt. Die gewonnene Hydrokohle wird anschließend für eine Stunde bei 650 °C physikalisch aktiviert und mit den Ergebnissen des zweistufigen HTC-Prozesses verglichen.

Die van Krevelen-Diagramme in *Abbildung 5.6.9* geben die Ergebnisse der zweistufigen HTC-Versuche mit Kakaoschalen, Klärschlamm und Gärresten wieder.

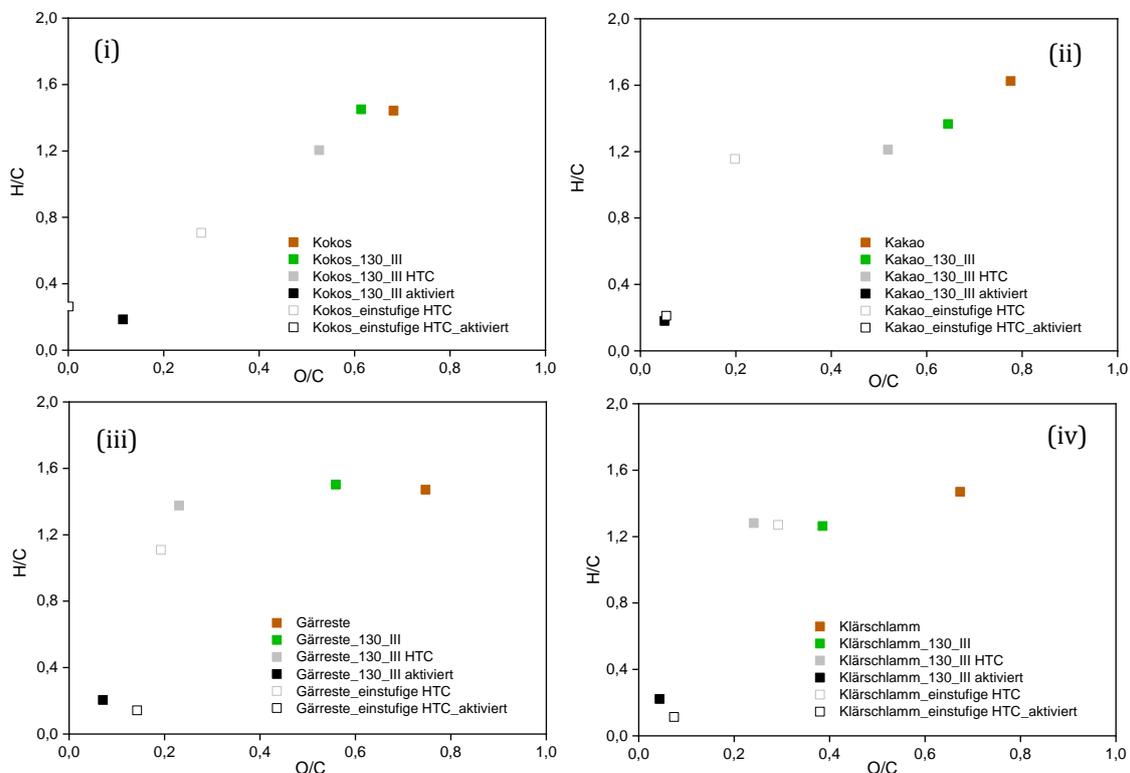


Abbildung 5.6.9 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus (i) Kokosnussschalen, (ii) Kakaoschalen, (iii) Gärresten sowie (iv) Klärschlamm, nach dem ein- beziehungsweise zweistufigem HTC-Prozess.

Es lässt sich feststellen, dass die hier abgebildeten Ergebnisse in Einklang mit den Ergebnissen der van Krevelen-Diagramme in *Abbildung 5.6.1* stehen. Die Hydrolyseprodukte (grünes Viereck) von Kakaoschalen, Gärresten und Klärschlamm deuten darauf hin, dass eine stärkere Degradation als bei Kokosnussschalen erfolgt, was auf den hohen Ligninanteil in den Kokosnussschalen, der schwerer abgebaut wird, zurückzuführen ist. Weiterhin zeigt sich, dass für alle Hydrokohlen der einstufigen HTC, mit Ausnahme derer, die aus

der Versuchsreihe mit Klärschlamm resultieren, ein stärkerer Abbau der Ausgangsbiomasse erfolgt, als es in der zweistufigen HTC der Fall war. Nach der physikalischen Aktivierung weisen die aktivierten Hydrokohlen beider Verfahren keine nennenswerten Unterschiede auf und verfügen über hohe Kohlenstoffanteile.

Die Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption für die ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Versuche, in Abhängigkeit der hier verwendeten Ausgangsbiomasse, sind in *Abbildung 5.6.10* dargestellt. Klärschlamm wiederum scheint nicht durch eine in den HTC-Prozess integrierte Probenaufbereitung mittels Hydrolyse zu profitieren. Dies ist auf den hohen anorganischen Anteil zurückzuführen.^[341] Für die aktivierten Hydrokohlen aus Kakaoschalen kann nach einer zweistufigen HTC eine Typ IV-Isotherme nach IUPAC detektiert werden, was für die Anwesenheit hoher mikroporöser Anteile spricht.

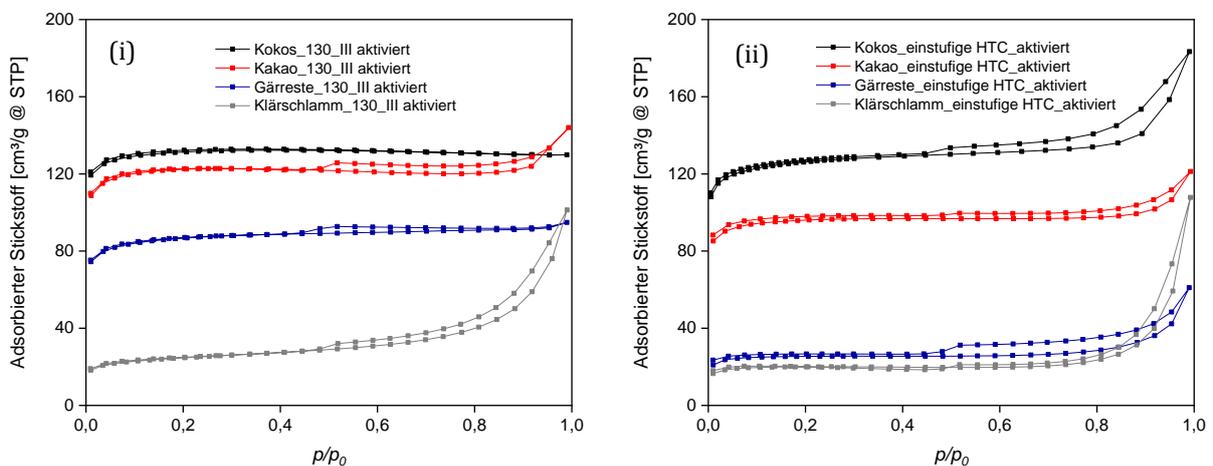


Abbildung 5.6.10 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärresten und Klärschlamm nach dem (i) ein- beziehungsweise (ii) zweistufigem HTC-Prozess.

Die hier vorgestellten Ergebnisse decken sich mit den in *Abbildung 5.6.9* dargestellten van Krevelen-Diagrammen und den im Vorhinein formulierten Erkenntnissen. Das bedeutet, dass die Hydrokohlen des zweistufigen HTC-Prozesses mehr funktionelle Gruppen besitzen, als jene, aus dem einstufigen HTC-Prozess. Dies hat zur Folge, dass im Verlauf des Aktivierungsprozesses volatile Komponenten gebildet werden, welche die Poren blockieren oder zu einem Zusammenbruch dieser führen. Somit wird die vermehrte Formierung von größeren Poren hervorgerufen.

Unter Zuhilfenahme der in *Tabelle 5.6.2* hinterlegten Ergebnisse zur Charakterisierung der Oberflächenmorphologie kann die beschriebene Modifizierung der spezifischen Oberfläche mit konkreten Werten belegt werden.

Tabelle 5.6.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärresten sowie Klärschlamm nach dem (i) ein- beziehungsweise (ii) zweistufigen HTC-Prozess.

Substrat [-]	Hydrolyse [°C/h]	HTC [°C/h]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
Kokos	-	220/4	500	0,010	5,5
	130/3	220/1	529	0,009	1,9
Kakao	-	220/4	385	0,038	22,7
	130/3	220/1	491	0,035	13,4
Gärreste	-	220/4	101	0,056	17,5
	130/3	220/1	337	0,013	5,2
Klärschlamm	-	220/4	81	0,139	24,6
	130/3	220/1	91	0,123	14,9

Bei der Durchführung eines zweistufigen HTC-Prozesses weisen die aktivierten Hydrokohlen veränderte Isothermentypen auf. Die Isothermen der aktivierten Hydrokohlen von Gärresten und Kokosnussschalen entsprechen eher dem Typ I nach IUPAC, was als Indikator für hohe mikroporöse Anteile gesehen werden kann. Neben Kokosnussschalen konnte auch bei anderen Substraten die Bildung von kleineren Poren durch die Anwendung der zweistufigen HTC erreicht werden, was in allen Fällen eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zur Folge hatte. Mit Gärresten können auf diese Weise aktivierte Hydrokohlen hergestellt werden, die eine dreimal größere spezifische Oberfläche, als jene nach einem einstufigen HTC-Prozess, haben. Ferner können, durch die Verwendung von Kakaoschalen als Ausgangsbioasse, ähnlich große spezifische Oberflächen wie bei Kokosnussschalen erreicht werden.

Obwohl mithilfe der zweistufigen HTC eine Verbesserung der Morphologie auch bei anderen komplexen Biomassen erzielt werden kann, zeigen die Ergebnisse der Prozesswasseranalytik (Tabelle 5.6.3), dass noch weitere Versuche bezüglich der Formierung von Glucose und 5-HMF im HTC-Prozesswasser erforderlich sind, um ein tiefgreifendes Verständnis darüber zu erlangen. Anhand der vorliegenden Resultate lässt sich herleiten, dass durch die Integration der Hydrolyse in den HTC-Prozess große Mengen an 5-HMF entstehen. Zudem ist die Zusammensetzung der Ausgangsbioasse von entscheidender Bedeutung. Jedoch muss in weiteren Versuchen sowohl der notwendige als auch der

maximale Anteil an Lignin, Cellulose und Hemicellulose ermittelt werden, um so Rückschlüsse auf die quantitative Ausbeute von 5-HMF ziehen zu können.

Tabelle 5.6.3 Prozesswasseranalytik des ein- beziehungsweise zweistufigen HTC-Prozesses mit Kokosnussschalen, Kakaoschalen, Gärreste sowie Klärschlamm.

Substrat [-]	Versuch [-]	pH [-]	TOC [g/l]	Glucose [g/l]	5-HMF [g/L]
Kokos	Hydrolyse	4,4	11,3	0,017	0,049
	Zweistufige HTC	4,8	12,43	3,300	25,25
	Einstufige HTC	3,2	69,4	0	0,098
Kakao	Hydrolyse	4,6	8,4	0,024	0,075
	Zweistufige HTC	4,8	6,4	-	0,320
	Einstufige HTC	5,2	5,8	-	0,220
Gärreste	Hydrolyse	7,8	4,0	0,021	0,036
	Zweistufige HTC	7,8	5,6	0,002	1,200
	Einstufige HTC	5,2	8,3	-	0,095
Klärschlamm	Hydrolyse	6,5	5,0	0,003	0,065
	Zweistufige HTC	6,3	8,1	0,006	0,120
	Einstufige HTC	7,2	11,6	0,006	0,023

5.6.1 Durchführung der zweistufigen HTC mit Schweinegülle

Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, sollt das Potential der zweistufigen HTC auch an einer weichen Biomasse, in diesem Fall Schweinegülle, diskutiert werden. Vorab sei anzumerken, dass eine ausgiebige Prozesswasseranalytik, wie es bei der harten Biomasse Kokosnussschalen der Fall war, für die Versuche mit Schweinegülle und der Mischung aus Schweinegülle und Kokosnussschalen nicht realisierbar ist. Wie in *Kapitel 3.8.2* und *4.12.2* beschrieben, wird zur Bestimmung des Glucose- und 5-HMF-Gehaltes eine reflektometrische Analysemethode verwendet. Das bedeutet, dass die starke Eigenfärbung der resultierenden Prozesswässer sowie die darin kolloidal gelösten Partikel eine Aussage der Messung verhindern.

Aus den van Krevelen-Diagrammen in *Abbildung 5.6.11* ist nicht klar ersichtlich, ob hohe oder geringe Reaktionstemperaturen während der Hydrolyse, einen erhöhten Carbonisierungsgrad in den resultierenden Hydrokohlen begünstigen, wie es bei Kokosnussschalen der Fall war.

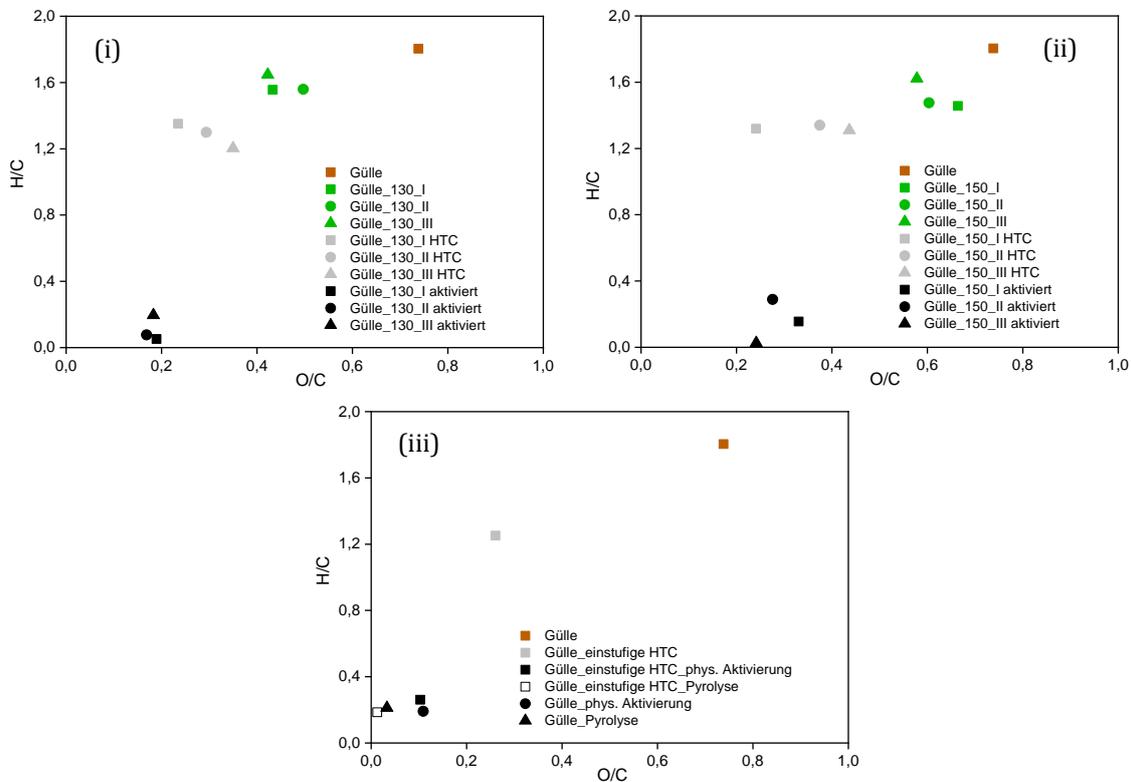


Abbildung 5.6.11 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierte Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Ferner ist der Ligninanteil sehr gering, sodass eine zu starke Degradation eine mögliche Sekundärzerersetzung unterstützt, was mithilfe der in *Abbildung 5.6.12* gezeigten Isothermen bekräftigt wird. Die Erhöhung der Hydrolysetemperatur bewirkt eine sehr starke Degradation der Ausgangsbiomasse, dass in der anschließenden HTC deutlich geringere spezifische Oberflächen erreicht werden. Für die aktivierten Kohlen der verschiedenen Carbonisierungsmethoden konnte der Trend beobachtet werden, dass zu hohe Energieeinträge im Verlauf des Aktivierungsprozesses die Bildung volatiler Stoffe fördern. Dies zieht eine Porenblockierung oder sogar einen Kollaps des Porensystems nach sich. Diese Erkenntnisse decken sich mit veröffentlichten Arbeiten.^[256, 363] So konnten MENG ET AL. durch die Pyrolyse von getrockneter Schweinegülle eine Biokohle mit einer spezifischen Oberfläche von 63 m²/g herstellen. Zudem stellten sie fest, dass mit steigender

Pyrolysetemperatur auch der Ascheanteil in der Kohle zunimmt, was die geringen spezifischen Oberflächen erklärt.^[364]

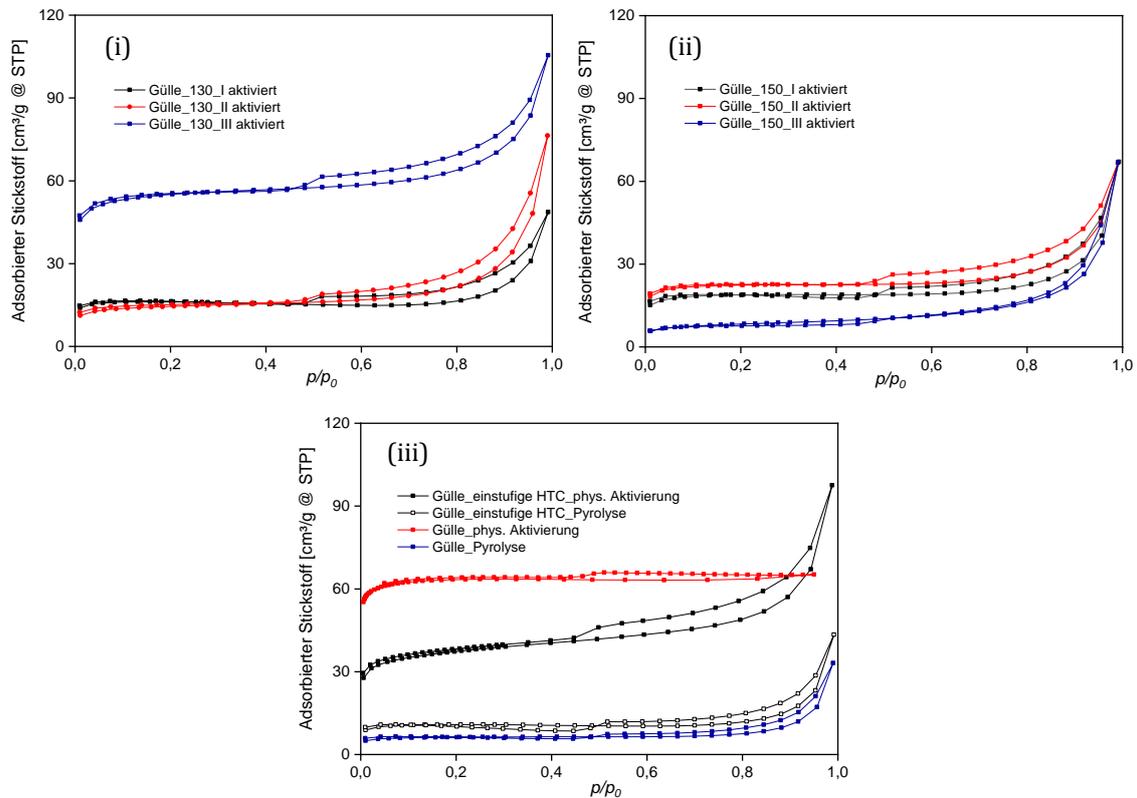


Abbildung 5.6.12 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Während der physikalischen Aktivierung können durch den anwesenden Wasserdampf ungewünschte Begleitstoffe ausgewaschen und über die Gasphase abgeschieden werden, was durch die in *Tabelle 5.6.4* hinterlegten Ergebnisse zur Oberflächencharakterisierung belegt werden kann.^[188] Verglichen mit den aktivierten Hydrokohlen aus dem einstufigen HTC-Prozess, weisen jene aus dem zweistufigen HTC-Prozess, größere Porendurchmesser und Porenvolumina auf. Einzig die aktivierte Hydrokohle, die einer dreistündigen hydrolytischen Vorbehandlung bei 130 °C unterzogen wurde, weist ein kleineres Porenvolumen auf, was auch die große spezifische Oberfläche erklärt. Wird die Hydrolyse jedoch bei 150 °C durchgeführt, kann in keinem Versuch, ebenso wie bei den thermischen Aktivierungsverfahren, eine Oberfläche von mehr als 100 m²/g erreicht werden. Darüber hinaus bedarf eine hydrolytische Vorbehandlung der weichen Ausgangsbiomasse keiner intensiven hydrothermalen Carbonisierung. Anderenfalls wird infolge der Sekundärzersetzung die Kohlenstoffeffizienz verringert, sodass während des Aktivierungsprozesses keine hohen spezifischen Oberflächen erreicht werden können.

Tabelle 5.6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle, nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C und (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Hydrolyse [°C/h]	HTC [°C/h]	Aktivierung [°C/h]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
130/1	220/3		55	0,098	19,3
130/2	220/2	phys. Aktivierung 650/1	66	0,081	19,3
130/3	220/1		215	0,052	15,2
150/1	220/3		87	0,072	23,1
150/2	220/2	phys. Aktivierung 650/1	74	0,070	17,7
150/3	220/1		30	0,093	19,9
	220/4	phys. Aktivierung 650/1	165	0,060	13,5
	220/4	Pyrolyse 650/1	43	0,028	19,5
		phys. Aktivierung 650/1	364	0,004	5,8
		Pyrolyse 650/1	24	0,044	22,0

Die in *Abbildung 5.6.13* aufgeführten TOC-Werte der erhaltenen Prozesswässer bekräftigen die Vermutung, dass während der Hydrolyse mit zunehmender Reaktionszeit ein verstärkter Abbau der Biomasse erfolgt und letztlich die Sekundärzersetzung der gebildeten Hydrokohle begünstigt wird. Im Rahmen der Hydrolyse bei 150 °C beträgt der TOC-Wert nach einer Stunde etwa 4 g/l und wird nach drei Stunden Reaktionszeit fast verdreifacht. Allgemein weisen die Prozesswässer bereits nach zwei Stunden Hydrolyse bei 150 °C einen höheren TOC-Wert auf als nach der einstündigen HTC. Weiterhin sind die detektierten TOC-Werte aus dem Prozesswasser der Hydrolyse bei 150 °C Reaktionstemperatur signifikant höher als bei 130 °C, was als zusätzlicher Indikator für die verstärkt ablaufenden Decarboxylierungsreaktionen herangezogen werden kann. Die hier detektierten TOC-Werte liegen etwas unter den von EKPO ET AL. ermittelten Werten.^[365]

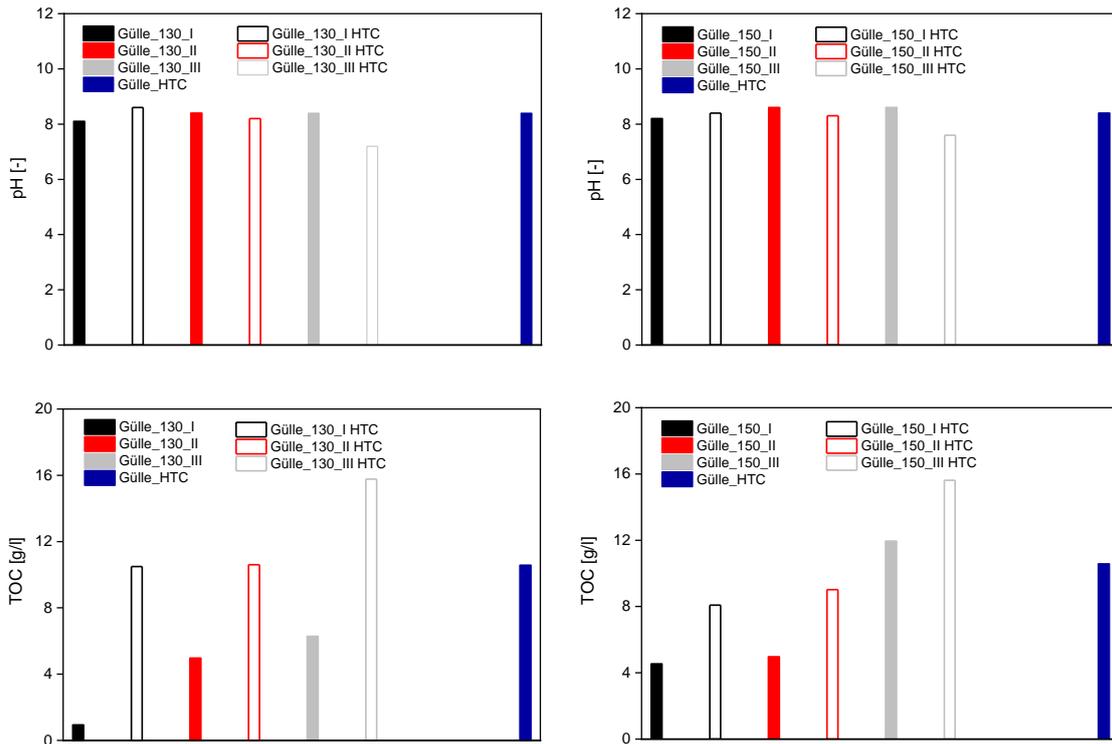


Abbildung 5.6.13 pH-Werte und TOC-Werte der Prozesswässer aus dem einstufigen und zweistufigen HTC-Prozess mit Schweinegülle.

5.6.2 Durchführung der zweistufigen HTC mit Mischungen aus Schweinegülle und Kokosnussschalen (GKS)

In *Kapitel 4.5* wurden über das Potential sowie die Vorteile hinsichtlich der Verwendung von Mischungen, bestehend aus harten und weichen Biomassen während, des HTC-Prozess bereits ausführlich diskutiert. Nun soll ermittelt werden, ob die Attraktivität des Konzepts mit den Biomasse-mischungen unter Zuhilfenahme des zweistufigen HTC-Prozesses gesteigert werden kann. Für die im Folgenden aufgezeigten Ergebnisse werden 50 Gew.-% Kokosnussschalen verwendet, da diese Menge in *Kapitel 5.5* die aussagekräftigsten Ergebnisse liefert.

Aus den in *Abbildung 5.6.14* aufgeführten van Krevelen-Diagrammen geht hervor, dass sich auch in dieser Versuchsreihe geringe Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten während der Hydrolyse vermutlich positiv auf die konsekutive HTC auswirken. Die Hydrokohle, welche nach drei Stunden Hydrolyse bei 130 °C und anschließender HTC für eine Stunde bei 220 °C gewonnen wird, zeigt eine ähnliche chemische Zusammensetzung, wie jene aus dem einstufigen HTC-Prozess.

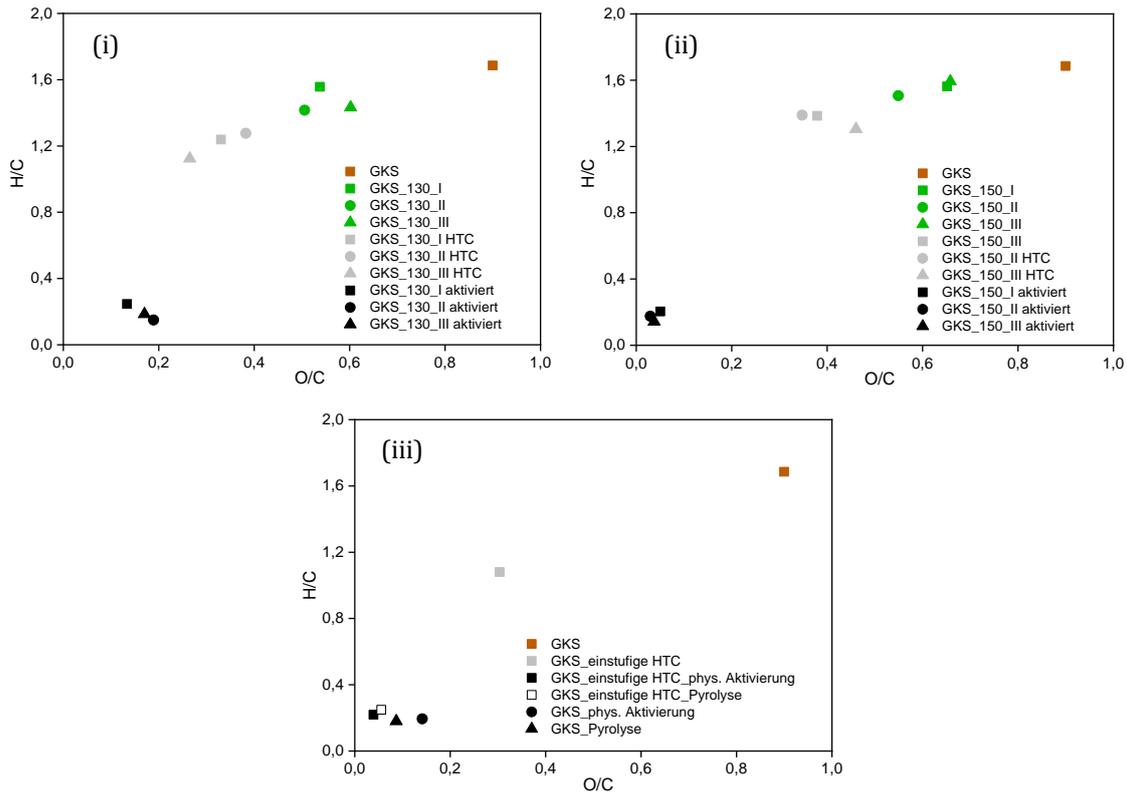


Abbildung 5.6.14 Elementare Zusammensetzung aktivierter und nicht aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Die aktivierten Hydrokohlen aus der Versuchsreihe mit 150 °C weisen einen höheren Carbonisierungsgrad als jene auf, die im ersten Prozessschritt einer Hydrolyse mit 130 °C unterzogen worden sind. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei hohen Hydrolysetemperaturen ein stärkerer Abbau der Biomassematrix erfolgt. Je höher der Anteil an Abbauprodukten (z. B. Glucose, 5-HMF), aus der Hydrolyse ist, desto besser lassen sich daraus im anschließenden HTC-Prozess Hydrokohlen mit einem hohen Kohlenstoffanteil bilden. Der hohe Kohlenstoffanteil in den Hydrokohlen wirkt sich positiv auf die Aktivierung aus und ermöglicht die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen (*Kapitel 2.5*).

Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Oberflächencharakterisierung mittels Tieftemperatur-Stickstoffsorption (*Abbildung 5.6.15*), dass höhere Reaktionstemperaturen während der Hydrolyse die Bildung aktivierter Hydrokohlen mit höheren mikroporösen Anteilen im abschließenden Aktivierungsprozess begünstigen. Den Diagrammen zufolge ist die Reaktionstemperatur von 130 °C während der Hydrolyse nicht ausreichend, um eine Interaktion zwischen Schweinegülle und dem Lignin der Kokosnussschalen herbeizuführen. Dies würde erklären, dass der Degradationsverlauf in *Abbildung 5.6.15* ähnlich zu

dem von reinen Kokosnussschalen ist (*Abbildung 5.6.5*). Im Umkehrschluss würde dies bedeuten, dass der in *Kapitel 5.5* angenommene Ligninabbau, hervorgerufen durch die Interaktion von Hemicellulose in der Schweinegülle und dem Lignin in den Kokosnussschalen, erst ab einer Reaktionstemperatur von 150 °C abläuft.

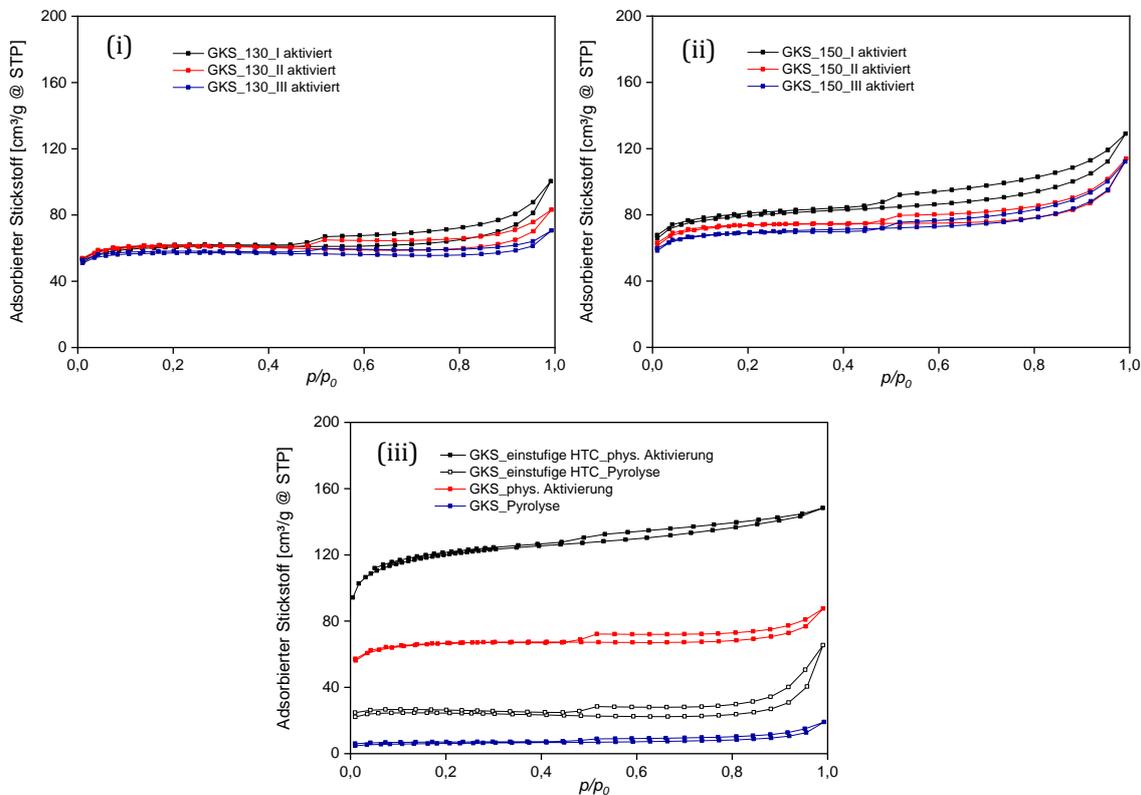


Abbildung 5.6.15 Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Eine Erhöhung der Hydrolysetemperatur und die damit verbundene verstärkt ablaufende Decarboxylierung ist erforderlich, um die komplexe Biomasse Mischung für die anschließende HTC leichter zugänglich zu machen. Die Ergebnisse zu den alternativen Carbonisierungsmethoden in *Abbildung 5.6.15* zeigen hingegen einen ähnlichen Verlauf, wie er bereits in *Kapitel 5.1* im Rahmen der Versuchsreihe mit Schweinegülle beobachtet werden konnte.

Mithilfe der in *Tabelle 5.6.5* gelisteten Daten können die Ergebnisse der Tieftemperatur-Stickstoffsorption weiter bekräftigt werden. Während der Hydrolyse sind höhere Energieeinträge erforderlich, um die Biomasse Mischung so zu degradieren, dass diese ohne großen Aufwand hydrothermal carbonisiert werden kann. Neben höheren Reaktionstemperaturen sind auch kürzere Reaktionszeiten während der Hydrolyse wünschenswert.

Anderenfalls besteht die Gefahr einer Sekundärzersetzung der generierten Hydrokohle im anschließenden HTC-Prozess.

Tabelle 5.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oberflächenmorphologie aktivierter Hydrokohlen, hergestellt aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach dem zweistufigen HTC-Prozess bei (i) 130 °C beziehungsweise (ii) 150 °C Hydrolyse sowie nach (iii) alternativen Carbonisierungsmethoden.

Hydrolyse [°C/h]	HTC [°C/h]	Aktivierung [°C/h]	SSA [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Porendurchmesser (Ø) [nm]
130/1	220/3	phys. Aktivierung 650/1	240	0,063	16,2
130/2	220/2		243	0,036	18,2
130/3	220/1		230	0,016	29,2
150/1	220/3	phys. Aktivierung 650/1	304	0,087	8,4
150/2	220/2		284	0,064	16,3
150/3	220/1		269	0,069	13,3
	220/4	phys. Aktivierung 650/1	475	0,010	5,5
	220/4	Pyrolyse 650/1	101	0,071	19,6
		phys. Aktivierung 650/1	260	0,034	15,8
		Pyrolyse 650/1	24	0,020	15,0

Die in *Abbildung 5.6.16* aufgeführten Ergebnisse zur Prozesswasseranalytik dieser Versuchsreihe lassen bei den detektierten pH-Werten keine wesentlichen Unterschiede erkennen. Hinsichtlich der ermittelten TOC-Werte konnte ein ähnlicher Trend wie in der Versuchsreihe mit Schweinegülle beobachtet werden. Wie zuvor erwähnt, sind höhere Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen während der Hydrolyse erforderlich, um akzeptable spezifische Oberflächen für die resultierenden aktivierten Hydrokohlen zu generieren. Jedoch sind die TOC-Werte der HTC-Prozesswässer aus der Versuchsreihe mit 150 °C Hydrolysetemperatur höher als diejenigen TOC-Werte aus dem einstufigen HTC-Prozess. Darüber hinaus ist die Detektion von 5-HMF und Glucose aufgrund der starken Eigenfärbung des Prozesswassers unmöglich. Daher rentiert sich die Herstellung aktivierter Hydrokohlen aus hart-weichen Biomasse-mischungen unter Zuhilfenahme des zweistufigen HTC-Prozesses nicht.

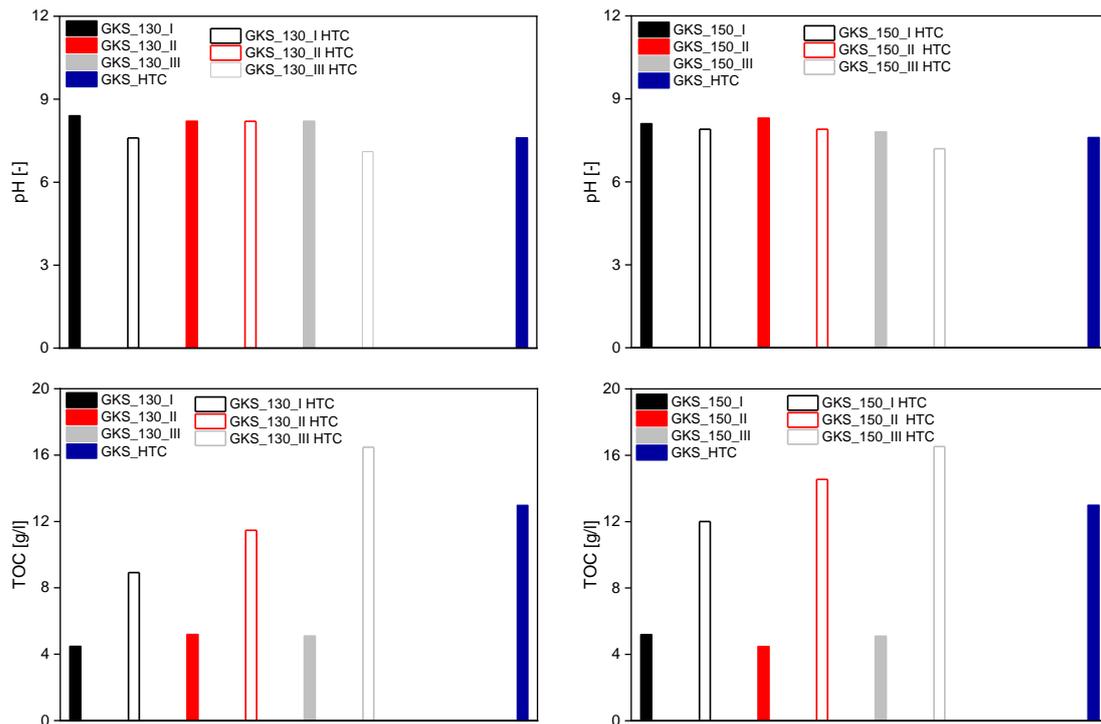


Abbildung 5.6.16 pH-Werte und TOC-Werte der Prozesswässer aus dem einstufigen und zweistufigen HTC-Prozess mit Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen.

Die in diesem Kapitel interpretierten und diskutierten Ergebnisse hinsichtlich des Potentials der zweistufigen HTC haben gezeigt, dass sie eine sinnvolle Alternative zur konventionellen HTC darstellt. Jedoch müssen die Reaktionsparameter immer auf die eingesetzte Biomasse angepasst werden. Harte Biomassen, wie z. B. Kokosnussschalen, profitieren von einem, in den HTC-Prozess integrierten probenvorbereitenden Schritt. Während der Hydrolyse sollte die Reaktionstemperatur unter 150 °C liegen, da hier vermehrt Decarboxylierungsreaktionen ablaufen, welche die Kohlenstoffeffizienz vermindern. Bei der Verwendung weicher Biomassen, wie z. B. Schweinegülle, sind kurze Reaktionszeiten und geringe Reaktionstemperaturen während der Hydrolyse sinnvoll, da anderenfalls die Sekundärzersetzung begünstigt wird, was sich negativ auf den Aktivierungsprozess auswirkt. Weiterhin können, durch die Umsetzung von trockenen Biomassen mittels zweistufiger HTC, gezielt aktivierte Hydrokohlen mit hohen mikroporösen Anteilen hergestellt werden.

Allgemein lässt sich sagen, dass lange Reaktionszeiten und niedrige Reaktionstemperaturen während der Hydrolyse, die Verkürzung der Reaktionszeit in der anschließenden HTC ermöglichen, was sich mit den Aussagen von FAKKAEW ET AL. deckt.^[82] In dieser Versuchsserie konnten mit Kokosnussschalen eine Konzentration von 25 g/l 5-HMF detektiert

werden, was als weiteres Argument für die Verwendung des zweistufigen HTC-Prozesses herangezogen werden kann. Die Umsetzung von hart-weichen Biomasse-mischungen mittels zweistufiger HTC ist jedoch nicht rentabel. Zum einen werden hierbei keine hohen spezifischen Oberflächen erreicht und zum anderen ist die organische Belastung des resultierenden Prozesswassers signifikant höher, als es bei der einstufigen HTC ist.

Bezüglich der alternativen Carbonisierungsmethoden lässt sich sagen, dass eine hydrothermale Behandlung der Biomasse die Formierung von Mesoporen ermöglicht. Die Carbonisierung von Schweinegülle mittels Pyrolyse oder physikalischer Aktivierung ohne vorangegangene HTC ist nicht zielführend, da die resultierenden Aktivkohlen über keine nennenswerten spezifischen Oberflächen verfügen. Darüber hinaus ist eine Trocknung der Biomasse vor der Aktivierung notwendig, was einen energetischen Mehraufwand bedeutet.

6 Fazit und Ausblick

Zur Herstellung aktivierter Biokohlen mit großen spezifische Oberflächen ist es von Vorteil, wenn das zu aktivierende Material über einen hohen Feststoffanteil verfügt. Ebenfalls wirkt es sich positiv auf den Aktivierungsprozess aus, wenn das zu aktivierende Material über hohe aromatische Kohlenstoffanteile verfügt. Der fixierte Kohlenstoff auf der Kohlenoberfläche fungiert nämlich wie ein Festbettreaktor und katalysiert die Gasphasenreaktionen während des Aktivierungsprozesses. Darüber hinaus bewirkt der hohe aromatische Anteil eine höhere Stabilität gegenüber hohen Temperaturen. Somit kann ein Abbau der eingesetzte Hydrokohle während des Aktivierungsprozesses verhindert werden (*Kapitel 2.5*). Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen aus weicher Biomasse, hier Schweinegülle, nur schwer zu realisieren ist. Ursächlich hierfür ist, dass Schweinegülle nur über geringe aromatische Kohlenstoffanteile verfügt und zum anderen daran, dass in Schweinegülle eine große anorganischer Menge anzutreffen ist. Anorganische Verbindungen inhibieren den Aktivierungsprozess, da sie aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität nicht entfernt werden können und letztlich die formierten Poren auf der Kohlenoberfläche blockieren (*Kapitel 5.1*).

Eine hydrothermale Behandlung von Biomassen mit hohen anorganischen Anteilen ist dennoch als sinnvoll zu erachten, da ein Großteil der Anorganik im Verlauf des HTC-Prozesses in das Prozesswasser transferiert werden kann. Die Umsetzung von Schweinegülle mittels Pyrolyse ist nicht zielführend, da hier kein wässriges Reaktionsmedium vorliegt, in welchem die anorganischen Bestandteile gelöst werden können (*Kapitel 5.6.2*). Weiterhin muss die Schweinegülle vor dem Pyrolyseprozess getrocknet werden, was die Umsetzung von Schweinegülle in Biokohle zusätzlich erschwert. Als optimale Betriebsparameter zur hydrothermalen Umsetzung von Schweinegülle haben sich vier Stunden Reaktionszeit und 220 °C Reaktionstemperatur erwiesen. Nach der anschließenden physikalischen Aktivierung für eine Stunde bei 650 °C konnte eine spezifische Oberfläche von 141 m²/g erreicht werden (*Kapitel 5.1*). Die Pyrolyse von getrockneter Schweinegülle generierte wiederum aktivierte Pyrokohlen mit einer spezifischen Oberfläche von 24 m²/g (*Kapitel 5.6.2*). Ferner konnte beobachtet werden, dass eine hydrothermale Behandlung von Schweinegülle bei hohen Reaktionstemperaturen (220 °C) und langen Reaktionszeiten (> 4 Stunden) eine Sekundärzersetzung der gebildeten Hydrokohle bewirkt. Im anschließenden physikalischen Aktivierungsprozess ist somit weniger Feststoff vorhanden, der zur Aktivkohle umgewandelt werden kann, was sich in der geringeren spezifischen

Oberfläche widerspiegelt (*Kapitel 5.1*). Zudem erbrachte eine extraktive Aufreinigung, zur Entfernung unerwünschter Begleitstoffe auf der Oberfläche der hergestellten Hydrokohle, keinen Mehrgewinn (*Kapitel 5.2*).

Im weiteren Verlauf wurden verschiedene Additive getestet, um die Herstellung von porösen Hydrokohlen aus Schweinegülle zu realisieren. Als Additive wurde beispielsweise Salze der Hofmeister-Reihe verwendet (*Kapitel 5.3*). Diese können durch ihre kosmotropen sowie chaotropen Eigenschaften die Polarität des Prozesswassers maßgeblich beeinflussen. Beispielsweise verringern chaotrope Salze die Hydrophobie des Reaktionsmediums, was sich positiv auf die Porenbildung auswirkt, da die Biomasse für den HTC-Prozess leichter zugänglich wird. Kosmotrope Salze hingegen erhöhen die Hydrophobie des Reaktionsmediums, sodass die eingesetzte Startbiomasse für den HTC-Prozess nur schwer zugänglich wird. Aktivierete Hydrokohlen, die aus Versuchen von Schweinegülle mit kosmotropen Salzen resultieren, verfügen über sehr geringe spezifische Oberflächen ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) sowie über ein schwach ausgebildetes Porensystem.

Neben den Salzen der Hofmeister-Reihe wurden als weitere Additive Zinksalze mit organischen Anionen getestet (*Kapitel 5.4*). Die Verwendung von Zinkacetat erbrachte keinen bedeutsamen Vorteil. Vielmehr kann vermutet werden, dass das Zinkacetat mit steigender Reaktionszeit und -temperatur abgebaut wird und den Prozess über die Gasphase verlässt oder sich im Prozesswasser anreichert. Folglich wird einerseits die Kohlenstoffeffizienz verringert und andererseits können nach der physikalischen Aktivierung keine großen spezifischen Oberflächen erreicht werden. Zinkstearat hingegen ermöglicht die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit hohen mesoporösen Anteilen. Dies ist primär auf das sterisch anspruchsvolle Anion Stearat zurückzuführen, welches einen formgebenden Effekt ausübt. Ferner wurden Versuche mit dem lewis-sauren Zinkchlorid durchgeführt. Hiermit konnte die größte spezifische Oberflächen erreicht werden. Nach vier Stunden hydrothormaler Behandlung bei $220 \text{ }^\circ\text{C}$ konnten nach abschließender physikalischer Aktivierung eine spezifische Oberfläche von $515 \text{ m}^2/\text{g}$ erreicht werden.

Obwohl durch den Einsatz von Salzen als Additiv im HTC-Prozess die spezifischen Oberflächen und die Porenverteilung verbessert werden konnte, ist deren Einsatz mit Hinblick auf einen großtechnisch anwendbaren HTC-Prozess nicht sinnvoll. Salze haben zum einen korrosive Eigenschaften und zum anderen können in manchen Fällen giftige Begleitstoffe (z. B. Zinkorganyle) entstehen. Zudem können verwendete Schwermetalle auf den Oberflächen der Kohlen zurückbleiben, sodass der Einsatz der aktivierten wie auch nicht aktivierten Kohlen stark eingeschränkt wird.

Das Interreg Projekt *GRÜNE KASKADE* ist an der Etablierung ökologischer und grünchemischer Lösungsansätze interessiert, die eine schnelle und einfache Herstellung von aktivierten Hydrokohlen realisieren und einen Mehrwert darstellen. Daher wurden neben den Salzen trockene Biomassen als Additiv im HTC-Prozess getestet (*Kapitel 5.5*). In diesem Rahmen wurden Versuche mit Schweinegülle und verschiedenen trockenen Biomassen (z. B. Kokosnussschalen, Gärresten, Klärschlamm oder Reishülsen) als Additiv durchgeführt. Aufgrund der Möglichkeit zwei komplexe Biomassen simultan umzusetzen, konnte der HTC-Prozess so an Flexibilität gewinnen. Die hydrothermale Behandlung einer Mischung aus 95 g Schweinegülle und 5 g Kokosnussschalen ermöglichte nach abschließender physikalischer Aktivierung die Herstellung einer aktivierten Hydrokohle mit einer spezifischen Oberfläche von 475 m²/g. Mithilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass das Lignin der Kokosnussschalen mit den Bestandteilen der Schweinegülle interagiert, was einen Abbau des hocharomatischen Biopolymers Lignin zur Folge hatte. Somit kann Lignin als zusätzliche Kohlenstoffquelle am HTC-Prozess mitwirken. Die beobachteten Effekte, dass durch die Interaktion von Lignin und Hemicellulose leichtlösliche Oligomere gebildet werden, welche die Löslichkeit des Lignins erhöhen, decken sich mit der Literatur. Darüber hinaus wurden die Mischungen aus Schweinegülle und Kokosnussschalen in einer Labormikrowelle für 30 Minuten hydrothermal umgesetzt. Die Ergebnisse erscheinen vielversprechend, da die aktivierten Hydrokohlen aus der Mikrowellensynthese jenen Hydrokohlen sehr ähneln, die nach vier Stunden Autoklavensynthese hergestellt wurden (*Kapitel 5.5.1*).

Eine weitere Möglichkeit das HTC-Verfahren attraktiver zu gestalten, besteht in dem zweistufigen HTC-Verfahren (*Kapitel 5.6*). Bei der Verwendung von Kokosnussschalen im zweistufigen HTC-Prozess konnten im HTC-Prozesswasser über 20 g/l 5-HMF nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnten gezielt aktivierte Hydrokohlen mit hohen mikroporösen Anteilen hergestellt werden, was sonst zumeist durch den Einsatz von chemischen Reagenzien erfolgt. Aktivierte Hydrokohlen aus dem einstufigen HTC-Prozess weisen wiederum hohe Anteile an Mesoporen auf. Allerdings konnte im Prozesswasser des einstufigen HTC-Prozesses kein 5-HMF nachgewiesen werden. Die zweistufige HTC eignet sich jedoch nicht für weiche Biomassen, da die Degradation der Biomassematrix während der Hydrolyse zu stark ist, sodass diese im anschließenden HTC-Prozess sekundär zersetzt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Herstellung von aktivierten Hydrokohlen mit großen spezifischen Oberflächen aus Schweinegülle nur unter Einsatz von Hilfsstoffen

möglich ist. Salze der Hofmeister-Reihe beispielsweise beeinflussen die Polarität des Reaktionsmediums und können so einen Einfluss auf das Porensystem ausüben. Kosmotrope Salze (z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) erhöhen die Hydrophobie des Reaktionsmediums, so dass die Ausgangsbiomasse nur schlecht in Lösung geht. Weiterhin besteht die Möglichkeit mit sterisch anspruchsvollen Anionen (z. B. Stearat) Templateffekte herbeizuführen, was die Bildung von Mesoporen in den aktivierten Hydrokohle ermöglicht. Aufgrund der stark korrosiven Eigenschaften eignen sich Salze nicht als Additiv im HTC-Prozess.

Ein vielversprechender Ansatz stellt die Verwendung von ligninhaltigen Biomassen als Additiv dar. Durch die Zugabe von 5 g Kokosnussschalen zu 95 g Schweinegülle lässt sich nach vier Stunden Reaktionszeit und 220 °C eine Hydrokohle herstellen, die nach der anschließenden Dampfaktivierung (Wasserdampf) eine spezifische Oberfläche von 475 m²/g aufweist. Zudem konnte durch die Verwendung einer Labormikrowelle aus Schweinegülle-Kokosnussschalen-Mischungen nach 60 Minuten Reaktionszeit bei 220 °C Hydrokohlen hergestellt werden, die jenen Hydrokohlen sehr ähneln, die nach vier Stunden Autoklavensynthese hergestellt wurden.

Mit der zweistufigen HTC ist die Möglichkeit gegeben, Aktivkohlen mit hohen mikroporösen Anteilen herzustellen. Ferner kann durch den zweistufigen HTC-Prozess 5-HMF im Prozesswasser angereichert werden.

Für zukünftige Arbeiten empfiehlt es sich, Salze der Hofmeister-Reihe auch an trockenen Ausgangsbiomassen (z. B. Gärreste, Kokosnussschalen) zu testen. Weiterhin sollte der Einsatz der Boehm-Titration intensiviert werden, da sie in kurzer Zeit zuverlässige Ergebnisse hinsichtlich der Anzahl an sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf den Hydrokohlen liefert. Darüber hinaus sollten die Aktivierungsbedingungen für Hydrokohlen aus dem zweistufigen HTC-Prozess näher untersucht werden. Es hat den Anschein, dass eine physikalische Aktivierung bei 650 °C zu intensiv ist. Abschließend sei zu erwähnen, dass Strategien und Konzepte zur Extraktion von 5-HMF aus dem Prozesswasser entwickelt werden müssen, um den HTC-Prozess in seiner Attraktivität zu steigern.

7 Literatur

- [1] P. Gerland, A. E. Raftery, H. Sevcikova, N. Li, D. Gu, T. Spoorenberg, L. Alkema, B. K. Fosdick, J. Chunn, N. Lalic, G. Bay, T. Buettner, G. K. Heilig, J. Wilmoth, *Science* **2014**, *346*, 234.
- [2] N. S. Diffenbaugh, M. Burke, *Proc Natl Acad Sci U S A* **2019**, *116*, 9808.
- [3] C. Schär, G. Jendritzky, *Nature* **2004**, *432*, 559.
- [4] F. Knobloch, H. Pollitt, U. Chewpreecha, V. Daioglou, J.-F. Mercure, *Energ Effic* **2018**, *12*, 521.
- [5] U. States, **2015**.
- [6] N. Murray, H. G. Mack, S. Al-Qureshi, *Clin Exp Ophthalmol* **2019**, *47*, 837.
- [7] D. Basso, E. Weiss-Hortala, F. Patuzzi, D. Castello, M. Baratieri, L. Fiori, *Bioresour. Technol.* **2015**, *182*, 217.
- [8] N. D. Berge, L. Li, J. R. Flora, K. S. Ro, *J. Waste Manag.* **2015**, *43*, 203.
- [9] P. Burguete, A. Corma, M. Hitzl, R. Modrego, E. Ponce, M. Renz, *Green Chem* **2016**, *18*, 1051.
- [10] C. R. Correa, A. Kruse, *Materials (Basel)* **2018**, *11*.
- [11] M. Escala, A. Graber, R. Junge, C. Koller, V. Guiné, R. Krebs, *J Residuals Sci Tech* **2013**, *10*, 179.
- [12] I. Idowu, L. Li, J. R. V. Flora, P. J. Pellechia, S. A. Darko, K. S. Ro, N. D. Berge, *J. Waste Manag.* **2017**, *69*, 480.
- [13] J. A. Ippolito, D. A. Laird, W. J. Busscher, *J Environ Qual* **2012**, *41*, 967.
- [14] D. Kim, K. Yoshikawa, K. Park, *Energies* **2015**, *8*, 14040.
- [15] Y. Q. Lei, H. Q. Su, *ADV MAT RES* **2013**, *726-731*, 634.
- [16] Z. Liu, R. Balasubramanian, *Procedia Environ Sci* **2012**, *16*, 159.
- [17] Z. Liu, A. Quek, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, *Fuel* **2013**, *103*, 943.
- [18] X. Lu, B. Jordan, N. D. Berge, *J. Waste Manag.* **2012**, *32*, 1353.
- [19] J. G. Lynam, M. T. Reza, W. Yan, V. R. Vásquez, C. J. Coronella, *Biomass Convers Bior* **2014**, *5*, 173.
- [20] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, F. D. Kopinke, *Bioresour. Technol.* **2013**, *133*, 581.
- [21] J. Poerschmann, B. Weiner, H. Wedwitschka, I. Baskyr, R. Koehler, F. D. Kopinke, *Bioresour. Technol.* **2014**, *164*, 162.

- [22] C. Song, S. Shan, K. Muller, S. Wu, N. K. Niazi, S. Xu, Y. Shen, J. Rinklebe, D. Liu, H. Wang, *Environ Sci Pollut Res Int* **2018**, *25*, 25772.
- [23] Suhas, P. J. Carrott, M. M. Ribeiro Carrott, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2301.
- [24] X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, Z. Yang, *Chemosphere* **2015**, *125*, 70.
- [25] Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, C. Hu, S. Tan, Y. Xiao, Q. Yang, Y. Liu, *Chem Commun* **2012**, *48*, 380.
- [26] B. f. L. u. Ernährung, **2018**.
- [27] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuel Bioprod Bior* **2010**, *4*, 160.
- [28] J. A. Libra, K. S. Ro, C. Kammann, M.-M. Titirici, C. Fühner, O. Bens, A. Funke, N. D. Berge, Y. Neubauer, J. Kern, K.-H. Emmerich, *Biofuels* **2011**, *2*, 71.
- [29] M. Gronwald, M. Helfrich, A. Don, R. Fuß, R. Well, H. Flessa, *Biol Fert Soils* **2018**, *54*, 451.
- [30] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renew. Sust. Energ. Rev* **2007**, *11*, 1966.
- [31] Y. Liu, S. Yao, Y. Wang, H. Lu, S. K. Brar, S. Yang, *Bioresour. Technol.* **2017**, *235*, 332.
- [32] J. Mumme, L. Eckervogt, J. Pielert, M. Diakite, F. Rupp, J. Kern, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 9255.
- [33] I. Oliveira, D. Blohse, H. G. Ramke, *Bioresour. Technol.* **2013**, *142*, 138.
- [34] M. Stucki, L. Eymann, G. Gerner, F. Hartmann, W. R., R. Krebs, *JECM* **2005**, *2*, 38.
- [35] X. Zhao, G. C. Becker, N. Faweya, C. Rodriguez Correa, S. Yang, X. Xie, A. Kruse, *Biomass Conversion and Biorefinery* **2017**, *8*, 423.
- [36] G. Kreysa, *ChiuZ* **2010**, *44*, 332.
- [37] B. Ibrahim, M. Schlegel, N. Kanswohl, *Applied Agricultural and Forestry Research* **2014**, *2*, 119.
- [38] H. S. Kambo, A. Dutta, *Energy Convers Manage* **2015**, *105*, 746.
- [39] J. Minaret, A. Dutta, *Bioresour Technol* **2016**, *200*, 804.
- [40] S. A. Shafie, K. A. Al-attab, Z. A. Zainal, *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *139*, 187.
- [41] K. H. Yeoh, S. A. Shafie, K. A. Al-Attab, Z. A. Zainal, *Bioresour Technol* **2018**, *265*, 365.
- [42] T. Liu, Z. Liu, Q. Zheng, Q. Lang, Y. Xia, N. Peng, C. Gai, *Bioresour Technol* **2018**, *247*, 282.
- [43] K. Tekin, S. Karagöz, S. Bektaş, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *40*, 673.
- [44] K. Wiedner, C. Rumpel, C. Steiner, A. Pozzi, R. Maas, B. Glaser, *Biomass Bioenergy* **2013**, *59*, 264.

- [45] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, M. Renz, *Catal. Today* **2015**, 257, 154.
- [46] S. B. Tradler, S. Mayr, M. Himmelsbach, R. Priewasser, W. Baumgartner, A. T. Stadler, *Bioresource Technology Reports* **2018**, 2, 77.
- [47] H. H. M. Kaltschmitt, H. Hofbauer, *Springer Verlag* **2016**.
- [48] M. H. Silveira, A. R. Morais, A. M. da Costa Lopes, D. N. Oleksyszzen, R. Bogel-Lukasik, J. Andreus, L. Pereira Ramos, *ChemSusChem* **2015**, 8, 3366.
- [49] H. A. Ruiz, R. M. Rodríguez-Jasso, B. D. Fernandes, A. A. Vicente, J. A. Teixeira, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 21, 35.
- [50] P. P. K. Yoshikawa, *Springer Verlag* **2014**.
- [51] P. E. Savage, *Chem Rev* **1999**, 99, 603.
- [52] J. G. Speight, *Wiley, New Jersey* **2015**.
- [53] Q. Xu, Q. Qian, A. Quek, N. Ai, G. Zeng, J. Wang, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2013**, 1, 1092.
- [54] R. Becker, U. Dorgerloh, E. Paulke, J. Mumme, I. Nehls, *Chem Eng Technol* **2014**, 37, 511.
- [55] P. Stutzenstein, B. Weiner, R. Köhler, C. Pfeifer, F.-D. Kopinke, *Chem. Eng. Trans.* **2018**, 339, 1.
- [56] T. Worriescheck, **2019**.
- [57] D. Dubber, N. F. Gray, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* **2010**, 45, 1595.
- [58] Abwasseremissionsverordnung, **2008**, 185.
- [59] A. Kabadayi Catalkopru, I. C. Kantarli, J. Yanik, *Bioresour Technol* **2017**, 226, 89.
- [60] U. Ekpo, A. B. Ross, M. A. Camargo-Valero, L. A. Fletcher, *Bioresour Technol* **2016**, 214, 637.
- [61] S. Guo, X. Dong, T. Wu, C. Zhu, *Energ Convers Manage* **2016**, 123, 95.
- [62] X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, C. Zhou, S. Zhang, J. Chen, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2015**, 3, 833.
- [63] F. Bergius, *Die Naturwissenschaften* **1928**, 1, 1.
- [64] F. Bergius, *Nobel Lecture* **1932**.
- [65] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, 90, 223.
- [66] A. Kruse, R. Grandl, *CIT* **2015**, 87, 449.
- [67] A. Kruse, M. Kirchherr, S. Gaag, T. A. Zevaco, *CIT* **2015**, 87, 1707.
- [68] A. Sinaĝ, A. Kruse, P. Maniam, *J. Supercrit. Fluids* **2012**, 71, 80.

- [69] K. Suwelack, D. Wüst, M. Zeller, A. Kruse, J. Krümpel, *Biomass Convers. Biorefin* **2015**, *6*, 347.
- [70] D. Jung, M. Zimmermann, A. Kruse, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2018**, *6*, 13877.
- [71] P. Arauzo, M. Olszewski, A. Kruse, *Energies* **2018**, *11*.
- [72] A. Kruse, N. Dahmen, *J. Supercrit. Fluids* **2018**, *134*, 114.
- [73] F. Benstoem, G. Becker, J. Firk, M. Kaless, D. Wuest, J. Pinnekamp, A. Kruse, *J Environ Manage* **2018**, *211*, 278.
- [74] N. Baccile, M. Antonietti, M. M. Titirici, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 246.
- [75] M.-M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, *Green Chem.* **2008**, *10*.
- [76] M.-M. Titirici, M. Antonietti, A. Thomas, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3808.
- [77] M. M. Titirici, M. Antonietti, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 103.
- [78] L. Yu, C. Falco, J. Weber, R. J. White, J. Y. Howe, M. M. Titirici, *Langmuir* **2012**, *28*, 12373.
- [79] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*.
- [80] G. K. Parshetti, S. Kent Hoekman, R. Balasubramanian, *Bioresour Technol* **2013**, *135*, 683.
- [81] Kreislaufwirtschaftsgesetz, **2012**, *1*.
- [82] K. Fakkaew, T. Koottatep, C. Polprasert, *Bioresour Technol* **2015**, *192*, 328.
- [83] S. Barwe, J. Weidner, S. Cychy, D. M. Morales, S. Dieckhofer, D. Hiltrop, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed* **2018**, *57*, 11460.
- [84] Z. Du, J. Ma, F. Wang, J. Liu, J. Xu, *Green Chem.* **2011**, *13*.
- [85] W. Fan, C. Verrier, Y. Queneau, F. Popowycz, *Curr. Org. Synth.* **2019**, *16*, 583.
- [86] A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*.
- [87] Y. Gao, Y. Liu, G. Zhu, J. Xu, H. xu, Q. Yuan, Y. Zhu, J. Sarma, Y. Wang, J. Wang, L. Ji, *Energy* **2018**, *165*, 662.
- [88] K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, X. Duan, *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 6163.
- [89] Y. J. Zhu, F. Chen, *Chem Rev* **2014**, *114*, 6462.
- [90] W. H. Chen, S. C. Ye, H. K. Sheen, *Bioresour Technol* **2012**, *118*, 195.
- [91] S. Kannan, Y. Gariepy, V. Raghavan, *Energ Fuel* **2015**, *29*, 8006.
- [92] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, *J Anal Appl Pyrol* **2016**, *118*, 1.
- [93] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, *Int. J. Ind. Chem* **2016**, *7*, 449.

- [94] S. E. Elaigwu, G. M. Greenway, *Waste and Biomass Valorization* **2018**, *10*, 1979.
- [95] M. Guiotoku, C. R. Rambo, F. A. Hansel, W. L. E. Magalhães, D. Hotza, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 2707.
- [96] M. Guiotoku, C. R. Rambo, D. Hotza, *J Therm Anal Calrorim* **2014**, *117*, 269.
- [97] A. Funke, F. Reeb, A. Kruse, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *115*, 261.
- [98] K. B. Cantrell, P. G. Hunt, M. Uchimiya, J. M. Novak, K. S. Ro, *Bioresour Technol* **2012**, *107*, 419.
- [99] D. Mohan, C. U. Pittman Jr., P. H. Steele, *Energ Fuel* **2006**, *20*, 848.
- [100] M. Jahirul, M. Rasul, A. Chowdhury, N. Ashwath, *Energies* **2012**, *5*, 4952.
- [101] L. Dai, Y. Wang, Y. Liu, R. Ruan, C. He, Z. Yu, L. Jiang, Z. Zeng, X. Tian, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, *107*, 20.
- [102] J. Antal, M.J., M. Grønli, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1619.
- [103] F. Shafizadeh, *J Anal Appl Pyrol* **1982**, *3*, 283.
- [104] O. Bobleter, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 797.
- [105] A. A. Valeeva, E. V. Smirnova, K. G. Giniyatullin, V. V. Vorobev, L. R. Biktasheva, A. N. Grachev, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* **2018**, *107*.
- [106] C. Yao, Y. Yongsoon Shin, L.-Q. W. , L., J. Charles F. Windisch, C., W. William D. Samuels, B. Bruce W. Arey, C. Chongmin Wang, J. M. Risen, W. , G. Exarhos*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 15141.
- [107] F. A. Agblevor, S. Beis, S. S. Kim, R. Tarrant, N. O. Mante, *Waste Manag* **2010**, *30*, 298.
- [108] T. Yoshida, M. J. Antal, *Energ Fuel* **2009**, *23*, 5454.
- [109] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2011**, *13*.
- [110] R. Kumar, S. Singh, O. V. Singh, *J Ind Microbiol Biotechnol* **2008**, *35*, 377.
- [111] R. S, B. P, *Ind Crops Prod* **2019**, *128*, 405.
- [112] S. Nizamuddin, H. A. Baloch, G. J. Griffin, N. M. Mubarak, A. W. Bhutto, R. Abro, S. A. Mazari, B. S. Ali, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2017**, *73*, 1289.
- [113] M.-M. Titirici, R. J. White, C. Falco, M. Sevilla, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*.
- [114] X. Lu, J. R. Flora, N. D. Berge, *Bioresour Technol* **2014**, *154*, 229.
- [115] W. Yang, T. Shimanouchi, Y. Kimura, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2015**, *3*, 591.
- [116] D. Knežević, W. P. M. van Swaaij, S. R. A. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4731.
- [117] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*.
- [118] M. Li, W. Li, S. Liu, *Carbohydr Res* **2011**, *346*, 999.

- [119] A. J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Carbon* **2014**, *68*, 296.
- [120] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, J. M. J. Antal, J. W. Tester, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*.
- [121] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Renew. Sust. Energ. Rev* **2013**, *27*, 546.
- [122] O. Bobleter, H. Binder, *Holzforschung* **1980**, *34*, 48.
- [123] O. M. Terrett, P. Dupree, *Curr Opin Biotechnol* **2019**, *56*, 97.
- [124] R. Hashaikeh, Z. Fang, I. S. Butler, J. Hawari, J. A. Kozinski, *Fuel* **2007**, *86*, 1614.
- [125] K. Mochidzuki, N. Sato, A. Sakoda, *Adsorption* **2005**, *11*, 669.
- [126] D. Shoji, K. Sugimoto, H. Uchida, K. Itatani, M. Fujie, S. Koda, *Ind. Eng. Chem.* **2005**, *44*, 2975.
- [127] Y. Wang, L. Jiang, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2017**, *5*, 5588.
- [128] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schröder, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 566.
- [129] H. N. S. Schafer, *Fuel* **1972**, *51*, 4.
- [130] F. S. Lau, M. J. Roberts, D. M. Rue, D. V. Punwani, W. W. Wen, P. B. Johnson, *Int J Coal Geol* **1987**, *8*, 111.
- [131] M. Siskin, A. R. Katritzky, *Science* **1991**, *254*, 231.
- [132] A. Kruse, A. Funke, M. M. Titirici, *Curr Opin Chem Biol* **2013**, *17*, 515.
- [133] D. Basso, D. Castello, M. Baratierib, L. Fioria, *21st European Biomass Conference and Exhibition* **2013**.
- [134] M. T. Reza, J. Andert, B. Wirth, D. Busch, J. Pielert, J. G. Lynam, J. Mumme, *Applied Bioenergy* **2014**, *1*.
- [135] G. Li, H. Zhang, Y. Lu, H. Xue, *Cellulose* **2019**, *26*, 3815.
- [136] H. S. Kambo, A. Dutta, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *45*, 359.
- [137] A. S. Amarasekara, L. D. Williams, C. C. Ebede, *Carbohydr Res* **2008**, *343*, 3021.
- [138] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9023.
- [139] D. Watkins, M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh, S. Jeelani, *J Mater Res Technol* **2015**, *4*, 26.
- [140] H. P. Boehm, *Carbon* **2002**, *40*, 145.
- [141] A. Kalijadis, M. Vukcevic, Z. Jovanovic, Z. Lausevic, M. Lausevic, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2011**, *76*, 757.
- [142] H. N. Tran, H.-P. Chao, S.-J. You, *Adsorption Science & Technology* **2017**, *36*, 95.

- [143] Kongpanya, *Am. J. Environ. Sci* **2014**, *10*, 324.
- [144] E. Danso-Boateng, R. G. Holdich, A. D. Wheatley, S. J. Martin, G. Shama, *Environ Prog Sustain* **2015**, *34*, 1279.
- [145] Z. Xu, J. Zhou, Y. Liu, L. Gu, X. Wu, X. Zhang, *RSC Adv* **2018**, *8*, 38574.
- [146] J. Akhtar, N. Saidina Amin, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2012**, *16*, 5101.
- [147] H. Mazaheri, K. T. Lee, S. Bhatia, A. R. Mohamed, *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 745.
- [148] Y. Gao, X.-H. Wang, H.-P. Yang, H.-P. Chen, *Energy* **2012**, *42*, 457.
- [149] K. U. Suwelack, D. Wüst, P. Fleischmann, A. Kruse, *Biomass Convers. Biorefin* **2015**, *6*, 151.
- [150] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuel* **2011**, *25*, 1802.
- [151] S. Brand, F. Hardi, J. Kim, D. J. Suh, *Energy* **2014**, *68*, 420.
- [152] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai, *J Agr Food Chem* **2003**, *51*, 5376.
- [153] C. He, A. Giannis, J.-Y. Wang, *Applied Energy* **2013**, *111*, 257.
- [154] S. Inoue, T. Hanaoka, T. Minowa, **2002**, *35*, 1020.
- [155] S. Inoue, S. Uno, T. Minowa, *J Chem Eng Jpn* **2008**, *41*, 210.
- [156] W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, V. R. Vásquez, *Environ Prog Sustain* **2009**, *28*, 435.
- [157] Y. Gao, X. Wang, J. Wang, X. Li, J. Cheng, H. Yang, H. Chen, *Energy* **2013**, *58*, 376.
- [158] A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *Chem. Eng. Trans.* **2016**, *283*, 789.
- [159] N. Mohamad Nor, L. C. Lau, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *J. Environ. Chem. Eng* **2013**, *1*, 658.
- [160] P. Paraskeva, D. Kalderis, E. Diamadopoulos, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *83*, 581.
- [161] S. Suresh, K. Kante, E. H. Fini, T. J. Badosz, *Micropor Mesopore Mat* **2019**, *286*, 155.
- [162] C. Rodriguez Correa, T. Otto, A. Kruse, *Biomass Bioenergy* **2017**, *97*, 53.
- [163] Ö. Akçakal, M. Şahin, M. Erdem, *Chem. Eng. Commun.* **2018**, *206*, 888.
- [164] D. Cherek, K. Louhab, *Energ Source Part A* **2017**, *39*, 1935.
- [165] İ. Demiral, C. Aydın Şamdan, H. Demiral, *Desalin Water Treat* **2015**, *57*, 2446.
- [166] N. Fechler, T. P. Fellingner, M. Antonietti, *Adv Mater* **2013**, *25*, 75.
- [167] S. B. A. Hamid, S. J. Swe Jyan Teh, Y. S. Lim, *BioResources* **2015**, *10*, 5976.
- [168] P. E. Hock, M. A. A. Zaini, *Acta Chim. Slov.* **2018**, *11*, 99.

- [169] A. Jain, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 520.
- [170] X. Liang, J. Yang, *Catal. Letters* **2009**, *132*, 460.
- [171] T. V. Thuan, P. V. Thinh, B. T. P. Quynh, H. T. Cong, D. T. T. Tam, V. N. Thuan, L. G. Bach, *Res. J. Chem. Sci.* **2016**, *6*, 42.
- [172] M. Toufiq Reza, J. Nover, B. Wirth, C. J. Coronella, *AIMS Energy* **2016**, *4*, 173.
- [173] H. Zhao, X. Lu, Y. Wang, B. Sun, X. Wu, H. Lu, *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 10787.
- [174] A. Allwar, H. Z. Febriyantr, R. Yuliantari, *Asian J. Appl. Sci.* **2018**, *11*, 20.
- [175] M. Härmas, T. Thomberg, T. Romann, A. Jänes, E. Lust, *J Electrochem Soc* **2017**, *164*, A1866.
- [176] Q. Sun, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, *1*.
- [177] X.-q. Wei, Q.-h. Li, H.-c. Li, H.-j. Li, S.-x. Chen, *New Carbon Mater* **2015**, *30*, 579.
- [178] Y. Wu, J.-P. Cao, X.-Y. Zhao, Q.-Q. Zhuang, Z. Zhou, Y. Huang, X.-Y. Wei, *Appl Surf Sci* **2019**.
- [179] N. Fechler, S.-A. Wohlgemuth, P. Jäker, M. Antonietti, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*.
- [180] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv Mater* **2006**, *18*, 2073.
- [181] J. Mumme, M.-M. Titirici, A. Pfeiffer, U. Lüder, M. T. Reza, O. Mašek, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2015**, *3*, 2967.
- [182] M. Sevilla, N. Alam, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11314.
- [183] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *J Colloid Interface Sci* **2012**, *366*, 147.
- [184] M. M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1010.
- [185] Q. Lang, Y. Guo, Q. Zheng, Z. Liu, C. Gai, *Bioresour Technol* **2018**, *266*, 242.
- [186] Q. Lang, B. Zhang, Z. Liu, Z. Chen, Y. Xia, D. Li, J. Ma, C. Gai, *Bioresour Technol* **2019**, *271*, 75.
- [187] C. Zheng, X. Ma, Z. Yao, X. Chen, *Bioresour Technol* **2019**, *285*, 121347.
- [188] S. J. Allen, L. Whitten, *Dev. Chem. Eng. Mineral Process.* **1998**, *6*, 231.
- [189] Z. Hu, M. P. Srinivasan, *Micropor Mesopore Mat* **1999**, *27*, 11.
- [190] Y.-W. Lee, H.-J. Kim, J.-W. Park, B.-U. Choi, D.-K. Choi, J.-W. Park, *Carbon* **2003**, *41*, 1881.
- [191] G. Li, X. Gao, K. Wang, Z. Cheng, *Diam Relat Mater* **2018**, *88*, 12.
- [192] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2003**, *42*, 267.

- [193] M. A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* **2004**, *42*, 1371.
- [194] D. Momodu, C. Okafor, N. Manyala, A. Bello, M. G. ZebazeKana, E. Ntsoenzok, *Waste Biomass Valori* **2017**, *10*, 1741.
- [195] P. Nowicki, H. Wachowska, R. Pietrzak, *J Hazard Mater* **2010**, *181*, 1088.
- [196] G. Pari, S. Darmawan, B. Prihandoko, *Procedia Environ. Sci.* **2014**, *20*, 342.
- [197] K. Sun, J. Tang, Y. Gong, H. Zhang, *Environ Sci Pollut Res Int* **2015**, *22*, 16640.
- [198] L. Wang, Y. Guo, B. Zou, C. Rong, X. Ma, Y. Qu, Y. Li, Z. Wang, *Bioresour Technol* **2011**, *102*, 1947.
- [199] C. Contescu, S. Adhikari, N. Gallego, N. Evans, B. Biss, *C* **2018**, *4*.
- [200] R. K. Garlapalli, B. Wirth, M. T. Reza, *Bioresour Technol* **2016**, *220*, 168.
- [201] M. Han, K. Jiang, P. Jiao, Y. Ji, J. Zhou, W. Zhuang, Y. Chen, D. Liu, C. Zhu, X. Chen, H. Ying, J. Wu, *Sci Rep* **2017**, *7*, 11753.
- [202] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, G. Chambat, *Bioresour Technol* **2009**, *100*, 292.
- [203] J. Fang, B. Gao, A. R. Zimmerman, K. S. Ro, J. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 24906.
- [204] W. Hao, E. Björkman, M. Lilliestråle, N. Hedin, *Applied Energy* **2013**, *112*, 526.
- [205] A. C. Lua, J. Guo, *Carbon* **2000**, *38*, 1089.
- [206] D. Papurello, M. Santarelli, S. Fiorilli, *Energies* **2018**, *11*.
- [207] W.-T. Tsai, T.-J. Jiang, *Biomass Convers. Biorefin* **2018**, *8*, 711.
- [208] T. Zhang, W. Walawender, L. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R. Brown, *Chem. Eng. Trans.* **2004**, *105*, 53.
- [209] J. Zhou, A. Luo, Y. Zhao, *J Air Waste Manag Assoc* **2018**, *68*, 1269.
- [210] M. J. Prauchner, F. Rodríguez-Reinoso, *Micropor Mesopore Mat* **2012**, *152*, 163.
- [211] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, *Powder Technol.* **2005**, *157*, 48.
- [212] F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, *J Colloid Interface Sci* **2005**, *283*, 49.
- [213] N. Díez, G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, M. Sevilla, *Batteries & Supercaps* **2019**, *2*, 701.
- [214] A. B. Fuertes, G. A. Ferrero, N. Díez, M. Sevilla, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2018**, *6*, 16323.
- [215] M. Sevilla, G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, *Carbon* **2017**, *114*, 50.
- [216] M. Sevilla, W. Sangchoom, N. Balahmar, A. B. Fuertes, R. Mokaya, *ACS Sustain. Chem. Eng* **2016**, *4*, 4710.
- [217] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1880.
- [218] L. Chuenchom, R. Kraehnert, B. M. Smarsly, *Soft Matter* **2012**, *8*.

- [219] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem Rev* **2018**, *118*, 5265.
- [220] T. Morishita, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Przepiórski, A. W. Morawski, H. Konno, M. Inagaki, *Carbon* **2010**, *48*, 2690.
- [221] J. Rouquerol, D. A. (Israel);, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*, 1739.
- [222] A.H. Lu, W Schmidt, A.Taguchi, B. Spliethoff, B. Tesche, F. Schlüth, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3639.
- [223] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603.
- [224] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin, P. Llewellyn, in *Adsorption by Powders and Porous Solids* (Ed.: Elsevier), **2014**.
- [225] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl Chem* **2015**, *87*, 1051.
- [226] H. Giesche, *Part Part Syst Char* **2006**, *23*, 9.
- [227] M. J. Ahmed, B. H. Hameed, *J. Clean. Prod.* **2018**, *195*, 1162.
- [228] F. L. Braghiroli, H. Bouafif, N. Hamza, C. M. Neculita, A. Koubaa, *Environ Sci Pollut Res Int* **2018**, *25*, 26562.
- [229] Y. Elsayed, M. Seredych, A. Dallas, T. J. Bandoz, *Chem. Eng. Trans.* **2009**, *155*, 594.
- [230] M. E. Fernandez, B. Ledesma, S. Roman, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman, *Bioresour Technol* **2015**, *183*, 221.
- [231] A. S. González, M. G. Plaza, F. Rubiera, C. Pevida, *Chem. Eng. Trans.* **2013**, *230*, 456.
- [232] L. Han, K. S. Ro, K. Sun, H. Sun, Z. Wang, J. A. Libra, B. Xing, *Environ Sci Technol* **2016**, *50*, 13274.
- [233] D. Kalderis, D. Koutoulakis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, E. Otal, J. O. d. Valle, C. Fernández-Pereira, *Chem. Eng. Trans.* **2008**, *144*, 42.
- [234] H. Li, J. Hu, Y. Cao, X. Li, X. Wang, *Bioresour Technol* **2017**, *246*, 168.
- [235] L. Li, S. Liu, J. Liu, *J Hazard Mater* **2011**, *192*, 683.
- [236] E. Lorenc-Grabowska, P. Rutkowski, *Water Air Soil Poll* **2014**, 225.
- [237] T. S. Masruri, B. I. Amaria, *Int. J. Chemtech Res.* **2017**, *10*, 10.
- [238] B. Weiner, I. Baskyr, J. Poerschmann, F. D. Kopinke, *Chemosphere* **2013**, *92*, 674.
- [239] L. Yue, L. Rao, L. Wang, L. Wang, J. Wu, X. Hu, H. DaCosta, J. Yang, M. Fan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14115.

- [240] X. Zhang, B. Gao, J. Fang, W. Zou, L. Dong, C. Cao, J. Zhang, Y. Li, H. Wang, *Chemosphere* **2019**, *218*, 680.
- [241] J. J. Orfao, A. I. Silva, J. C. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. Faria, M. F. Pereira, *J Colloid Interface Sci* **2006**, *296*, 480.
- [242] P. C. Faria, J. J. Orfao, M. F. Pereira, *Water Res* **2004**, *38*, 2043.
- [243] E. N. El Qada, S. J. Allen, G. M. Walker, *Chem. Eng. Trans.* **2008**, *135*, 174.
- [244] J. Yu, X. Zhang, D. Wang, P. Li, *Water Sci Technol* **2018**, *77*, 1303.
- [245] S. Altenor, B. Carene, E. Emmanuel, J. Lambert, J. J. Ehrhardt, S. Gaspard, *J Hazard Mater* **2009**, *165*, 1029.
- [246] Y. Kan, Q. Yue, J. Kong, B. Gao, Q. Li, *Chem. Eng. Trans.* **2015**, *260*, 541.
- [247] X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, y. Shen, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 706.
- [248] M. J. Ahmed, P. U. Okoye, E. H. Hummadi, B. H. Hameed, *Bioresour Technol* **2019**, *278*, 159.
- [249] G. K. Parshetti, S. Chowdhury, R. Balasubramanian, *Bioresour Technol* **2014**, *161*, 310.
- [250] M. A. Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, *J Environ Manage* **2017**, *203*, 237.
- [251] M. Salimi, S. Balou, K. Kohansal, K. Babaei, A. Tavasoli, M. Andache, *Energ Fuel* **2017**, *31*, 12327.
- [252] H. H. C. Lima, R. S. Maniezzo, M. E. G. Llop, V. L. Kupfer, P. A. Arroyo, M. R. Guilherme, A. F. Rubira, E. M. Giroto, A. W. Rinaldi, *J. Mol. Liq.* **2019**, *276*, 570.
- [253] B. DeMessie, E. Sahle-Demessie, G. A. Sorial, *Sep Sci Technol* **2015**.
- [254] A. Demirbas, *J Hazard Mater* **2004**, *109*, 221.
- [255] X.-L. Duan, C.-G. Yuan, T.-T. Jing, X.-D. Yuan, *Fuel* **2019**, *239*, 830.
- [256] L. Han, H. Sun, K. S. Ro, K. Sun, J. A. Libra, B. Xing, *Bioresour Technol* **2017**, *234*, 77.
- [257] A. Karim, M. Kumar, S. Mohapatra, C. Panda, A. Singh, *Int Res J Pure Appl Chem* **2015**, *7*, 1.
- [258] Y. Shi, T. Zhang, H. Ren, A. Kruse, R. Cui, *Bioresour Technol* **2018**, *247*, 370.
- [259] R. Xiao, J. J. Wang, R. Li, J. Park, Y. Meng, B. Zhou, S. Pensky, Z. Zhang, *Chemosphere* **2018**, *208*, 408.
- [260] X. Zhang, L. Zhang, A. Li, *J Environ Manage* **2018**, *206*, 989.
- [261] S. Kumar, V. A. Loganathan, R. B. Gupta, M. O. Barnett, *J Environ Manage* **2011**, *92*, 2504.

- [262] R. Wnetrzak, J. J. Leahy, K. W. Chojnacka, A. Saeid, E. Novotny, L. S. Jensen, W. Kwapinski, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2014**, *89*, 569.
- [263] G. Tan, Y. Wu, Y. Liu, D. Xiao, *J Taiwan Inst Chem E* **2018**, *84*, 85.
- [264] B. Jiang, Y. Lin, J. C. Mbog, *Bioresour Technol* **2018**, *270*, 603.
- [265] J. W. Chung, J. W. Foppen, M. Izquierdo, P. N. Lens, *J Environ Qual* **2014**, *43*, 2096.
- [266] H. Luo, C. C. Zhu, Z. C. Tan, L. W. Bao, J. J. Wang, G. Miao, L. Z. Kong, Y. H. Sun, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 38724.
- [267] D. Schonvogel, M. Nowotny, T. Worriescheck, H. Multhaupt, P. Wagner, A. Dyck, C. Agert, M. Wark, *Energy Technol* **2019**, *7*.
- [268] L. Ding, B. Zou, Y. Li, H. Liu, Z. Wang, C. Zhao, Y. Su, Y. Guo, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *423*, 104.
- [269] A. B. Fuertes, M. Sevilla, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1049.
- [270] A. B. Fuertes, M. Sevilla, *Carbon* **2015**, *94*, 41.
- [271] J. Ming, Y. Wu, G. Liang, J.-B. Park, F. Zhao, Y.-K. Sun, *Green Chem.* **2013**, *15*.
- [272] M. Sevilla, R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1250.
- [273] L. Wei, M. Sevilla, A. B. Fuertes, R. Mokaya, G. Yushin, *Adv. Energy Mater* **2011**, *1*, 356.
- [274] J. Cai, B. Li, C. Chen, J. Wang, M. Zhao, K. Zhang, *Bioresour Technol* **2016**, *220*, 305.
- [275] K. Y. Park, K. Lee, D. Kim, *Bioresour Technol* **2018**, *258*, 119.
- [276] Y. Lu, R. B. Levine, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *54*, 4066.
- [277] H. Xie, Z. K. Zhao, Q. Wang, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 901.
- [278] G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed* **2008**, *47*, 9345.
- [279] L. Zhou, R. Liang, Z. Ma, T. Wu, Y. Wu, *Bioresour Technol* **2013**, *129*, 450.
- [280] Z. Yang, W. Qi, R. Huang, J. Fang, R. Su, Z. He, *Chem. Eng. Trans.* **2016**, *296*, 209.
- [281] H. Huang, C. A. Denard, R. Alamillo, A. J. Crisci, Y. Miao, J. A. Dumesic, S. L. Scott, H. Zhao, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2165.
- [282] V. P. Fadeeva, V. D. Tikhova, O. N. Nikulicheva, *J. Anal. Chem.* **2008**, *63*, 1094.
- [283] *ASTM D3174-02* **2002**, *1*.
- [284] J. Schönherr, J. R. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm, *C* **2018**, *4*.
- [285] S. L. Goertzen, K. D. Thériault, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, H. A. Andreas, *Carbon* **2010**, *48*, 1252.
- [286] M. M. Blum, H. John, *Drug Test Anal* **2012**, *4*, 298.
- [287] C. Lindenberg, J. Cornel, J. Schöll, M. Mazzotti, *Wiley* **2012**.

- [288] PerkinElmer, **2005**, 1.
- [289] M. V. S. Elipe, *Wiley* **2011**, 1.
- [290] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M. M. Titirici, M. Antonietti, *The Journal of Physical Chemistry* **2009**, *113*, 9644.
- [291] L. Calucci, D. P. Rasse, C. Forte, *Energy & Fuels* **2012**, *27*, 303.
- [292] E. I. Evstigneyev, A. S. Mazur, A. V. Kalugina, A. V. Pranovich, A. V. Vasilyev, *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2018**, *38*, 137.
- [293] F. Blanc, C. Coperet, A. Lesage, L. Emsley, *Chem Soc Rev* **2008**, *37*, 518.
- [294] X. Cao, K. S. Ro, M. Chappell, Y. Li, J. Mao, *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 388.
- [295] E. R. Fischer, B. T. Hansen, V. Nair, F. H. Hoyt, D. W. Dorward, *Curr Protoc Microbiol* **2012**, *Chapter 2*, Unit 2B 2.
- [296] G. W. C. D. N. Leonard, S. Seraphin, *Mater. Charact.* **2012**, 1721.
- [297] F. O. Umoh, V. E. Osodeke, I. D. Edem, G. S. Effiong, *OALib* **2014**, *01*, 1.
- [298] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221.
- [299] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [300] P. Llewellyn, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, N. Seaton, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2007**, 49.
- [301] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [302] G. Srinivas, V. Krungleviciute, Z.-X. Guo, T. Yildirim, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 335.
- [303] P. Gabbott, *Wiley-Blackwell* **2008**.
- [304] G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, *Microchem J* **2005**, *79*, 185.
- [305] Merck.
- [306] Merck.
- [307] K. Wu, Y. Gao, G. Zhu, J. Zhu, Q. Yuan, Y. Chen, M. Cai, L. Feng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *127*, 335.
- [308] Y. O. Donar, E. Çağlar, A. Sinağ, *Fuel* **2016**, *183*, 366.
- [309] G. Gascó, J. Paz-Ferreiro, M. L. Alvarez, A. Saa, A. Mendez, *Waste Manag* **2018**, *79*, 395.
- [310] N. Saha, A. Saba, M. T. Reza, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2019**, *137*, 138.
- [311] X. Cao, K. S. Ro, J. A. Libra, C. I. Kammann, I. Lima, N. Berge, L. Li, Y. Li, N. Chen, J. Yang, B. Deng, J. Mao, *J Agric Food Chem* **2013**, *61*, 9401.
- [312] L. Dai, F. Tan, B. Wu, M. He, W. Wang, X. Tang, Q. Hu, M. Zhang, *J Environ Manage* **2015**, *157*, 49.

- [313] K. S. Ro, K. B. Cantrell, P. G. Hunt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 10125.
- [314] S. Xiu, A. Shahbazi, V. Shirley, D. Cheng, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, *88*, 73.
- [315] L. Gonsalvesh, A. Popova, S. P. Marinov, M. Stefanova, R. Carleer, Y. J., *Bulgarian Chemical Communications* **2017**, *49*, 113.
- [316] X. Zhang, X. Mao, L. Pi, T. Wu, Y. Hu, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7*.
- [317] K. S. Ro, J. R. V. Flora, S. Bae, J. A. Libra, N. D. Berge, A. Álvarez-Murillo, L. Li, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 7317.
- [318] M. Toufiq Reza, A. Freitas, X. Yang, S. Hiibel, H. Lin, C. J. Coronella, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2016**, *35*, 1002.
- [319] K. Wu, X. Zhang, Q. Yuan, *J Environ Manage* **2018**, *209*, 328.
- [320] K. Raveendran, A. Ganesh, K. C. Khilart, *Fuel* **1995**, *74*, 1812.
- [321] N. Brun, L. Edembe, S. Gounel, N. Mano, M. M. Titirici, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 701.
- [322] F. Liu, M. Guo, *Journal of Materials Science* **2014**, *50*, 1624.
- [323] F. Liu, R. Yu, M. Guo, *Journal of Materials Science* **2016**, *52*, 1736.
- [324] S. Popov, T. Abdel-Fattah, S. Kumar, *Renewable Energy* **2016**, *85*, 844.
- [325] M. T. Reza, X. Yang, C. J. Coronella, H. Lin, U. Hathwaik, D. Shintani, B. P. Neupane, G. C. Miller, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2015**, *4*, 1106.
- [326] J. Xu, A. M. Mustafa, H. Lin, U. Y. Choe, K. Sheng, *Waste Management* **2018**, *78*, 849.
- [327] K. I. Assaf, W. M. Nau, *Angewandte Chemie* **2018**, *130*, 14164.
- [328] S. Li, A. Celzard, V. Fierro, A. Pasc, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4161.
- [329] P. Rutkowski, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2012**, *95*, 38.
- [330] H. Wang, L. Zhang, T. Deng, H. Ruan, X. Hou, J. R. Cort, B. Yang, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 2802.
- [331] D. Xia, F. Tan, C. Zhang, X. Jiang, Z. Chen, H. Li, Y. Zheng, Q. Li, Y. Wang, *Appl Surf Sci* **2016**, *377*, 361.
- [332] R. Wallace, S. Suresh, E. Fini, T. Badosz, *C* **2017**, *3*.
- [333] C. Rodríguez Correa, M. Stollovsky, T. Hehr, Y. Rauscher, B. Rolli, A. Kruse, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 8222.
- [334] B. Mihai, V. Cornelia, *Cellulose Chemistry And Technology* **2010**, *44*, 353.

- [335] J. Hu, D. Shen, S. Wu, H. Zhang, R. Xiao, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, *106*, 118.
- [336] A. Jain, C. Xu, S. Jayaraman, R. Balasubramanian, J. Y. Lee, M. P. Srinivasan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *218*, 55.
- [337] A. Jain, V. Aravindan, S. Jayaraman, P. S. Kumar, R. Balasubramanian, S. Ramakrishna, S. Madhavi, M. P. Srinivasan, *Sci Rep* **2013**, *3*, 3002.
- [338] S. Jayaraman, A. Jain, M. Ulaganathan, E. Edison, M. P. Srinivasan, R. Balasubramanian, V. Aravindan, S. Madhavi, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *316*, 506.
- [339] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New J Chem* **2007**, *31*.
- [340] D. Kalderis, M. S. Kotti, A. Méndez, G. Gascó, *Solid Earth* **2014**, *5*, 477.
- [341] T. Chen, C. Lei, B. Yan, L.-l. Li, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *229*, 1243.
- [342] M. K. Rybarczyk, H.-J. Peng, C. Tang, M. Lieder, Q. Zhang, M.-M. Titirici, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 5169.
- [343] N. Yalcın, V. Sevinc, *Carbon* **2000**, *38*, 1943.
- [344] J.-h. Zhang, Q.-m. Lin, X.-r. Zhao, *Journal of Integrative Agriculture* **2014**, *13*, 471.
- [345] F. Zeng, X. Liao, H. Hu, L. Liao, *J Air Waste Manag Assoc* **2018**, *68*, 255.
- [346] M. Wilk, A. Magdziarz, K. Jayaraman, M. Szymańska-Chargot, I. Gökalp, *Biomass and Bioenergy* **2019**, *120*, 166.
- [347] T. Guo, S. Yao, H. Chen, X. Yu, M. Wang, Y. Chen, *Water Sci Technol* **2017**, *76*, 1697.
- [348] K. Bjorklund, L. Y. Li, *J Environ Manage* **2017**, *197*, 490.
- [349] T. Zhang, X. Wu, S. M. Shaheen, Q. Zhao, X. Liu, J. Rinklebe, H. Ren, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *379*.
- [350] L. Wang, Z. Schnepf, M. M. Titirici, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*.
- [351] L. Wang, Y. Guo, Y. Zhu, Y. Li, Y. Qu, C. Rong, X. Ma, Z. Wang, *Bioresour Technol* **2010**, *101*, 9807.
- [352] C. Rodriguez Correa, M. Bernardo, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, A. Kruse, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2017**, *124*, 461.
- [353] P. Saetea, N. Tippayawong, *Proceedings of the World Congress on Engineering* **2013**, *3*, 1.
- [354] A. H. Jawad, S. Sabar, M. A. M. Ishak, L. D. Wilson, S. S. Ahmad Norrahma, M. K. Talari, A. M. Farhan, *Chemical Engineering Communications* **2017**, *204*, 1143.

- [355] S. Nizamuddin, H. A. Baloch, M. T. H. Siddiqui, N. M. Mubarak, M. M. Tunio, A. W. Bhutto, A. S. Jatoi, G. J. Griffin, M. P. Srinivasan, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2018**, *17*, 813.
- [356] L. Zhang, S. Liu, B. Wang, Q. Wang, G. Yang, J. Chen, *BioResources* **2015**, *10*, 3979.
- [357] M. Borghei, N. Laocharoen, E. Kibena-Pöldsepp, L.-S. Johansson, J. Campbell, E. Kauppinen, K. Tammeveski, O. J. Rojas, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *204*, 394.
- [358] A. L. Cazetta, O. P. Junior, A. M. M. Vargas, A. P. da Silva, X. Zou, T. Asefa, V. C. Almeida, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2013**, *101*, 53.
- [359] Y. J. Hwang, S. K. Jeong, J. S. Shin, K. S. Nahm, A. M. Stephan, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *448*, 141.
- [360] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, H. Xia, *Industrial Crops and Products* **2008**, *28*, 190.
- [361] T. Rout, D. Pradhan, R. K. Singh, N. Kumari, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4*, 3696.
- [362] K. Nakason, B. Panyapinyopol, V. Kanokkantapong, N. Viriya-empikul, W. Kraithong, P. Pavasant, *Journal of the Energy Institute* **2018**, *91*, 786.
- [363] W. T. Tsai, S. C. Liu, H. R. Chen, Y. M. Chang, Y. L. Tsai, *Chemosphere* **2012**, *89*, 198.
- [364] J. Meng, L. Wang, X. Liu, J. Wu, P. C. Brookes, J. Xu, *Bioresour Technol* **2013**, *142*, 641.
- [365] U. Ekpo, A. B. Ross, M. A. Camargo-Valero, P. T. Williams, *Bioresour Technol* **2016**, *200*, 951.

Lebenslauf

Manuel Nowotny

Geboren am 11.02.1988 in Dortmund

Doktorand im Deutsch-Niederländischen Interreg Projekt *GRÜNE KASKADE*

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
AG Wark, Technische Chemie 1
Carl-von-Ossietzky-Str. 9-11, 26129 Oldenburg
E-Mail: manuel.nowotny@uol.de

Studium und Ausbildung

- 10/2013 - 04/2016 Technische Universität, Dortmund
Studienschwerpunkt: Technische Chemie
Abschluss: Master of Science Chemie (1,7)
Thesis: Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu *N,N*-Dimethylformamid und anderen Formamiden mit anschließender Katalysatorrückgewinnung durch Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik
- 10/2010 - 08/2013 Westfälische Hochschule, Recklinghausen
Studienschwerpunkt: Analytische Chemie und Polymerchemie
Abschluss: Bachelor of Science Chemie (2,7)
Thesis: Chain-extended Celluloseacetat –Schmelzverarbeitbarkeit von kettenverlängertem Celluloseacetat im Innenmischer
- 08/2007 - 07/2010 Technische Berufliche Schule 1, Bochum
Abschluss: Chemisch-technischer Assistent (1,9)

Praktische Erfahrung

- 06/2014 - 05/2015 **Studentische Hilfskraft** am Lehrstuhl für Technische Chemie der Technischen Universität Dortmund:
Homogenkatalysierte Reaktionen mit Kohlenstoffdioxid als grün-chemischer Synthesebaustein
- 04/2013 - 05/2015 **Studentische Hilfskraft** am Fraunhofer Institut UMSICHT, Abteilung biobasierte Kunststoffe; Werkstoffentwicklung, Oberhausen:
Schmelzverarbeitbarkeit von kettenverlängertem Celluloseacetat im Innenmischer inklusive thermischen und mechanischen Prüfmethoden

Konferenzbeiträge

- | | |
|---------------------|---|
| 27.05 - 30.05.2019 | <p>27th European Biomass Conference and Exhibition, Lissabon (Portugal)</p> <p>Preisgekürter Posterbeitrag: Conversion of Waste Products in High Quality Products via Hydrothermal Carbonization</p> |
| 14.05. - 16.05.2019 | <p>2nd International Symposium on Hydrothermal Carbonization, Berlin</p> <p>Posterbeitrag: Activated biochar made from liquid-solid biomass mixtures</p> |
| 27.09. - 28.09.2018 | <p>11. Bundesalgenstammtisch, Karlsruhe</p> <p>Posterbeitrag: Aufbereitung von HTC-Prozesswässern mit Mikroalgen</p> |
| 28.02. - 02.03.2018 | <p>30. Deutsche Zeolith-Tagung gemeinsam mit dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Adsorption, Kiel</p> <p>Mündlicher Vortrag: Highly porous biomass-derived carbon by Hydrothermal Carbonization</p> |

Betreuung von Studenten und Auszubildenden

- | | |
|-------------------|---|
| 10/2019 - 12/2019 | Nina Bengen, Forschungspraktikum |
| 09/2019 - 11/2019 | Johanna Krebs, Auszubildende zur Chemielaborantin |
| 01/2019 - 06/2019 | Lea Mohrmann, Auszubildende zur Chemielaborantin |
| 11/2018 - 02/2019 | Giovanna Macini, DAAD Austauschstudentin |
| 10/2017 - 01/2018 | Christian Vargas, DAAD Austauschstudent |
| 01/2018 - 06/2018 | Sonja Timmer, Auszubildende zur Chemielaborantin |

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Herstellung mesoporöser Hydrokohlen unter Einsatz verschiedener biogener Reststoffe“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Des Weiteren erkläre ich, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

– Manuel Nowotny –