



Biopolymere und Kunststoffe in der  
Hydrothermalen Carbonisierung mit dem  
Hintergrund einer vollständigeren  
Wertschöpfungskette

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

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

angenommene Dissertation

von Julia Lüttmann

geboren am 04.07.1994 in Oldenburg

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Lehrstuhl für Technische Chemie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2021 bis Februar 2024 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Wark angefertigt.

Betreuender Erstgutachter:

Prof. Dr. Michael Wark

Technische Chemie 1, Institut für Chemie

Carl von Ossietzky Universität

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Berend Eling

Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

Universität Hamburg

Tag der Disputation: 12.04.2024

## Kurzzusammenfassung

Mit dem Hintergrund des Klimawandels und dessen Folgen steigt das Streben nach einer Reduktion der Treibhausgase. In diesem Zusammenhang rückt unter anderem die Substitution der fossilen Rohstoffe, wie Kohle, in den Vordergrund. Neben dem allgegenwärtigen Einsatz im Energiesektor, findet fossile Kohle in der stofflichen Nutzung Anwendung.

In dieser Arbeit wurde die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) als Verfahren zur Herstellung von Kohlen mit dem Fokus auf Anwendungen als Adsorbens untersucht. Hierbei wurden verschiedene Biopolymere und Kunststoffe in Wertprodukte umgesetzt. Neben Modellschubstanzen wie Cellulose und Lignin wurden auch komplexere Biomassen wie Maisstärke, ein Biokunststoff auf Maisstärkebasis und Fichtenholzspäne eingesetzt. Da eine hohe spezifische Oberfläche eine Anforderung an Adsorbentien ist und HTC-Kohlen nur geringe spezifische Oberflächen ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aufweisen, wurden verschiedene Modifizierungen angewendet. Zunächst wurde der Einfluss durch die Addition der Salze Bariumiodid und Diammoniumhydrogenphosphat aus der Hofmeister-Reihe untersucht. Während dem Bariumiodid chaotrope Eigenschaften (*engl. salting-in*) zugeordnet werden, handelt es sich beim Diammoniumhydrogenphosphat um ein kosmotropes Salz, das bei Proteinen einen Aussalzungseffekt (*engl. salting-out*) aufweist. So führte der Zusatz von Bariumiodid bei einer HTC mit Cellulose im Vergleich zum Referenz-Experiment zu einer geringeren Massenausbeute bei einem höheren TOC (*engl. total organic carbon*), während die Addition von Diammoniumhydrogenphosphat eine leichte Erhöhung der Ausbeute bei einem geringeren TOC aufwies. Bei dem Einsatz von Lignin als Biomasse wurden diese Effekte nicht beobachtet. Allerdings resultierte der Zusatz von Diammoniumhydrogenphosphat bei einer HTC mit Maisstärke in einer Stickstoff-reicheren HTC-Kohle mit einer geringeren Massenausbeute als die Referenz. Dies wird als Indiz für den Einfluss der Pufferwirkung des Salzes gewertet. Bei Maisstärke wurde eine längere Reaktionszeit verwendet, wodurch mehr Säuren gebildet werden. Im Zusammenhang mit der Pufferwirkung von Diammoniumhydrogenphosphat werden vermehrt pyridinische und pyrrolische Strukturen über die Maillard-Reaktion gebildet. Auffällig ist, dass die Salze als Rückstand, der auch durch Waschen nicht vollständig entfernt wird, auf der Kohle zurückbleiben. Für die Erhöhung der spezifischen Oberfläche der HTC-Kohlen ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) erwies sich weder der Zusatz von Bariumiodid noch von Diammoniumhydrogenphosphat als zielführend, daher wurde zusätzlich eine Wasserdampf-Aktivierung durchgeführt.

Auf diese Weise wurden HTC-Kohlen mit spezifischen Oberflächen von bis zu  $1900 \text{ m}^2/\text{g}$  generiert, was vorwiegend auf die Einflüsse der Salzurückstände zurückgeführt wird. Während Bariumiodid das Oxidationsmittel Iod bildet, resultieren die Rückstände des Phosphat-Salzes in Reaktionen, die mit der Aktivierung unter Zusatz von Phosphorsäure vergleichbar sind.

Der Aufbau der Wasserdampf-Aktivierung beinhaltete bisher als Probenhalter einen Porzellan-Tiegel. Um die Probe direkt mit Wasserdampf zu durchströmen, wurde ein engmaschiger Stahlkäfig entwickelt. Auf diese Weise wurde analysiert, ob der erhöhte Kontakt zwischen Dampf- und Fest-Phase zu größeren spezifischen Oberflächen führt. Hierbei wurden sowohl Aktivierungen in Kohlenstoffdioxid-, Stickstoff- als auch Luft-Atmosphäre sowie mit und ohne Zusatz von Wasserdampf an der Kohle einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis durchgeführt. Der Zusatz von Wasserdampf resultierte mit  $826 \text{ m}^2/\text{g}$  in einer fast viermal so großen spezifischen Oberfläche. Durch den Einsatz des Aktivierungskäfigs wurde diese um  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  erhöht.

Als weitere Modifizierungs-Methode wurde die Addition der Stickstoff-Verbindungen Harnstoff und Melamin in der HTC untersucht. Ziel war es hier zunächst die Stickstoff-Verbindungen in die HTC-Kohle einzubauen und anschließend durch thermische oder chemische Aktivierung zu entfernen. Dies erwies sich abhängig von der verwendeten Biomasse, dem Stickstoff-Additiv und der Aktivierungs-Methode als zielführend. So führte sowohl die thermische Aktivierung der Cellulose-Kohle mit Zusatz von Harnstoff ( $1641 \text{ m}^2/\text{g}$ ) als auch der Maisstärke-Kohle mit Addition von Melamin ( $1497 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zu einer um den Faktor 3 höheren spezifischen Oberfläche als die entsprechenden Referenz-Kohlen, während die thermische Aktivierung der Cellulose-Kohle mit Zusatz von Melamin und der Maisstärke-Kohle mit Addition von Harnstoff durch Kollaps des Porensystems in einer geringeren spezifischen Oberfläche resultierte.

Neben der HTC-Kohle entsteht ein Prozesswasser mit einem hohen Anteil an organischen Verbindungen (TOC:  $9\text{-}39 \text{ g/L}$ ). Da es in Bezug auf die Nachhaltigkeit wichtig ist einen Prozess als Ganzes zu betrachten, wurde ebenfalls die Verwertung des Prozesswassers untersucht. Es besteht neben organischen Säuren vorwiegend aus 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF). Hierbei handelt es sich um eine Plattformchemikalie, die unter anderem in der Herstellung von Biokunststoffen Anwendung findet. Zunächst wurde die Anreicherung von 5-HMF während der HTC durch die Variation der Reaktionsbedingungen Temperatur und

Zeit sowie verschiedener Synthese-Methoden untersucht. Die maximale Massenausbeute von  $11.1 \pm 1.0$  % in der Autoklavensynthese wurde durch die Anwendung der Mikrowellensynthese auf 13.4-14.5 % gesteigert. Im Anschluss wurde ein Scale-up im Autoklaven durchgeführt und eine Methode zur Separation des 5-HMFs entwickelt. Um die Qualität des erhaltenen 5-HMFs zu ermitteln, wurde neben spektroskopischen Analysen (NMR) auch die Umsetzung zu 2,5-Diformylfuran und 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure eingesetzt. Letzteres gelang in mit der Literatur vergleichbaren Ausbeuten. Ein weiterer Ansatz zur Verwertung des Prozesswassers bildet die Aufnahme der organischen Verbindungen durch die Mikroalge *Chlorella vulgaris*. Hierbei wurde zunächst untersucht, ob die Zucht der Alge mit verschiedenen Prozesswassern in einer Reduktion der Konzentration an organischen Verbindungen resultiert. Die Kultivierung der Mikroalge führte zu einer Reduktion des TOC-Gehaltes bis zu 60 %. Anschließend sollten Experimente mit den Modellsubstanzen Essigsäure, Ameisensäure, 5-HMF und Benzoesäure Aufschluss über mögliche Einflussfaktoren liefern. Um auch für die erzeugte Biomasse der Mikroalge eine Verwertungsmöglichkeit zu berücksichtigen, wurden sie auf die Anreicherung von Fettsäuren untersucht. Während sich ein saurer pH-Wert für die Aufnahme der organischen Verbindungen als zielführend erwies, war bei der Anreicherung der Fettsäuren neutrale pH-Werte förderlich.

Neben den in der HTC typischerweise eingesetzten lignocellulösen Biomassen wurde in dieser Arbeit der Einfluss der hydrothermalen Bedingungen auf einen Polyurethan-Schaum untersucht. Hierbei wurden die Urethan-Bindungen gespalten, sodass Monomere ausgebildet wurden, die für die Produktion neuer Polyurethane zur Verfügung stehen. Auf diese Weise wurden bis zu 70 % des Polyols und bis zu 31 % Amin in reiner Form erhalten.

## Abstract

Against the backdrop of climate change and its consequences, the endeavour to reduce greenhouse gases is increasing. In this context, the substitution of fossil raw materials, such as coal, is gaining in importance. Additionally, to its use in the energy sector, fossil coal is also being utilised as a material.

In this thesis, hydrothermal carbonisation (HTC) was investigated as a process to produce chars. The focus for the applications of these HTC-chars is on their use as adsorbents. The aim was to convert various biopolymers and plastics into valuable products. In addition to model substances such as cellulose, maize starch and lignin more complex biomasses, for instance maize starch-based bioplastic as well as spruce wood chips, were used. One requirement for adsorbents is a high specific surface area. Caused by the low specific surface area ( $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) of HTC-chars various modifications were applied. Firstly, the influence of the addition of two salts from the Hofmeister series, barium iodide and diammonium hydrogen phosphate, was investigated. While barium iodide is considered to have chaotropic properties (salting-in effect), diammonium hydrogen phosphate is a kosmotropic salt that has a salting-out effect on proteins. The addition of barium iodine to an HTC with cellulose resulted in a lower mass yield with a higher TOC compared to the reference experiment. The addition of diammonium hydrogen phosphate, however, culminated in a slight increase in yield with a lower TOC. These effects were not observed when lignin was used as the biomass. Besides, the addition of diammonium hydrogen phosphate to an HTC with corn starch produced a nitrogen-rich HTC char with a lower mass yield than the reference. This is surmised to be a consequence of the buffering effect of the salt. The longer reaction time during the experiments with corn starch led to an increased formation of acids. In connection with the buffering effect of diammonium hydrogen phosphate, supplementary pyridinic and pyrolytic structures are formed via the Maillard reaction. Remainder of the salts are present on the chars as a residue, which cannot be completely removed even by washing. Neither the addition of barium iodide nor diammonium hydrogen phosphate proved to be effective in increasing the specific surface area of the HTC-chars ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Thus, water vapor activation was also carried out. Thereby, HTC-chars with specific surface areas of up to  $1900 \text{ m}^2/\text{g}$  were generated, which is mainly attributed to the effects of the salt residues. While barium iodide forms the oxidizing agent iodine, the remnants of the phosphate salt result in reactions comparable to the activation with added phosphoric acid.

The design of the water vapor activation system previously included a porcelain crucible as sample holder. This was replaced by a specifically developed close-meshed steel cage enabling the water vapor to flow directly through the sample. Employing this construction, it was analysed whether the improved contact between the vapor and solid phase leads to larger specific surfaces. Activations were carried out in carbon dioxide, nitrogen and normal atmospheres as well as with and without the addition of water vapor on the char of an HTC with a corn starch-based bioplastic. The addition of water vapor resulted in a specific surface area of 826 m<sup>2</sup>/g, almost four times larger than the reference. The use of the activation cage increased this by another 80 m<sup>2</sup>/g.

The addition of the nitrogen compounds urea and melamine in the HTC was investigated as a further modification method. The aim was to first incorporate the nitrogen compounds into the HTC char and to later remove them by thermal or chemical activation. This proved to be effective depending on the biomass used, the nitrogen additive and the activation method. Both thermal activation of the cellulose-char with addition of urea (1641 m<sup>2</sup>/g) and of the corn starch-char with the addition of melamine (1497 m<sup>2</sup>/g) resulted in a specific yield that was three times higher than the corresponding reference chars. However, the thermal activation of the cellulose-char produced by addition of melamine and the corn starch-char supplemented by addition of urea resulted in a lower specific surface area due to the collapse of the pore system.

In addition to the HTC char, process water, including high concentrations of organic compounds (TOC: 9-39 g/L), is produced. As it is important to consider the complete process chain in terms of sustainability, the utilisation of the process water was also investigated. Aside from organic acids, it consists primarily of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF). This is a platform chemical that is used in the production of bioplastics, among other things. Firstly, the accumulation of 5-HMF during the HTC was investigated by varying the reaction conditions temperature and time as well as different synthesis methods. The maximum mass yield of 11.1±1.0 % in the autoclave synthesis was increased to 13.4-14.5 % by using microwave synthesis. Subsequently, a scale-up was carried out and a method for isolating the 5-HMF from the process water was developed. In addition to spectroscopic analyses (NMR), the conversion to 2,5-diformylfuran and 5-hydroxymethyl-2-furanacrylic acid was used to determine the quality of the obtained 5-HMF. The latter was achieved in yields comparable to those found in the literature.

Another way for the utilisation of the process water is the uptake of organic compounds by the microalgae *Chlorella vulgaris*. Initially it was investigated whether cultivating the algae with different process waters results in a reduction of the concentration of organic compounds. Cultivation of the microalgae led to a decrease in TOC content by up to 60 %. Subsequently, experiments with the model substances acetic acid, formic acid, 5-HMF and benzoic acid were used to provide information on possible influencing factors for TOC reduction. Considering a utilisation option for the biomass produced by the microalgae, the enrichment of fatty acids in the algae was analysed. While an acidic pH value proved to be beneficial for the uptake of organic compounds, neutral pH values were conducive to the accumulation of fatty acids.

In addition to the lignocellulosic biomasses typically used in HTC, the influence of hydrothermal conditions on a polyurethane foam was also investigated in this work. The urethane bonds were split ensuing the formation of monomers which are subsequently available to produce new polyurethanes. Thus, up to 70 % of the polyol and up to 31 % of the amine were obtained in pure form.



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken durch deren Unterstützung die vorliegende Arbeit in dem Umfang und dem zeitlichen Rahmen erst möglich war.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Wark für die interessante und vielseitige Themenstellung bedanken. Auch wenn es nicht immer leicht war, hat mir der Blick über den Tellerrand der „klassischen HTC-Chemie“ hinaus, Freude bereitet. Hierzu hat auch die gewährte Freiheit eigene Ideen in das Thema einzubringen viel beigetragen. Ebenfalls möchte ich mich für die fachlichen Diskussionen bei Problemen und Fragen bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Berend Eling für viele spannenden fachlichen Gespräche sowie die Übernahme des Zweitgutachtens. Für die Übernahme des Drittgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Martens. Außerdem gilt mein Dank der BASF Polyurethanes GmbH sowie der Loick Biowertstoff GmbH die Bereitstellung von Materialien.

Für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Blaue Bioökonomie – AQUATOR danke ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie der INTERREG im Rahmen der Groenen Kaskade.

Des Weiteren gilt ein sehr großer Dank Rainer Bölts, der mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Mit seiner Unterstützung wurden viele technische Probleme zeitnah erfolgreich gelöst. Ebenfalls danke ich Bernd Werner für die Hilfe mit einigen Laboraufbauten sowie handwerklichen Kniffen. Mein Dank gilt außerdem Nicole Lenkering für die Unterstützung bei bürokratischen und organisatorischen Aufgaben sowie für die gute Laune. Andrea Tschirne und Angela Sündermann (Zentrale Analytik) möchte ich für die Diskussionen analytischer Fragestellungen sowie der Unterstützung bei Messungen (NMR) danken. Auch Dr. Danni Balkenhol (REM), Dr. Dereje Taffa (XPS) und Frederik Gäng (RFA) haben mich in der Analytik unterstützt. An dieser Stelle auch ein großes Dankeschön an euch. Ebenfalls möchte ich mich bei Dr. Robert Meyer und Dr. Felix Scheliga der Universität Hamburg für weitere Unterstützung in der Analytik (Viskosität, GPC) bedanken.

Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Technische Chemie 1 für die familiäre Arbeitsatmosphäre und die fachlichen Diskussionen. Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Dr. Manuel Nowotny, Frank Schröter, Dr. Marco Weers, Dr. Julia Möller sowie Dr. Heinrich Vocke. Ich möchte mich ebenfalls bei den Studierenden Justin König, Sarah Brand, Laura

Gronewold, Alexander Wölk, Simon Emken sowie Ben Henke dafür bedanken, dass sie sich für meine Fragestellungen begeistert und die Arbeit beim Schopfe gepackt haben. Besonders die gemeinsamen Diskussionen der auftretenden Probleme habe ich als sehr motivierend und gewinnbringend empfunden; auch wenn sie mich so manches Haar gekostet haben. Den Auszubildenden Kristina Lücke und Pia Ebert danke ich für ihre Unterstützung bei praktischen Arbeiten.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für die grammatikalische, seelische sowie kulinarische Unterstützung bedanken. Euer Rückhalt hat mich an so manchen Stellen meiner Arbeit motiviert und mir neuen Schwung gegeben.

---

## Inhalt

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	4
2.1	Hydrothermale Carbonisierung.....	4
2.2	Modifizierungen während der Hydrothermalen Carbonisierung.....	9
2.3	Modifizierung im Anschluss an die Hydrothermale Carbonisierung – verschiedene Aktivierungsmethoden.....	12
2.4	5-Hydroxymethylfurfural.....	15
2.5	<i>Chlorella vulgaris</i> .....	17
2.6	Polyurethan.....	19
3	Angewandte Methodik.....	24
3.1	Gassorptionsanalytik – Tieftemperaturstickstoffsorption.....	24
3.2	Elementaranalyse.....	26
3.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	27
3.4	Totaler Kohlenstoff, totaler organischer Kohlenstoff, totaler anorganischer Kohlenstoff.....	28
3.5	Infrarot-Spektroskopie (IR).....	29
3.6	Kernresonanz-Spektroskopie.....	30
3.7	Chromatographie.....	32
3.8	5-HMF Schnelltests.....	34
4	Experimentelle Durchführung.....	36
4.1	Verwendete Chemikalien.....	36
4.2	Hydrothermale Carbonisierung (HTC) in Autoklaven.....	39
4.3	Mikrowellen-HTC.....	41
4.4	Modifizierung während des HTC-Prozesses.....	42
4.5	Aktivierung der HTC-Kohlen.....	42
4.6	Elementaranalyse.....	45
4.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopie.....	45
4.8	IR-Spektroskopie.....	45
4.9	Röntgenfluoreszenzanalyse.....	46

---

4.10	Rasterelektronenmikroskopie .....	46
4.11	Adsorptionsexperimente .....	47
4.12	pH-Wert.....	48
4.13	Totaler organischer, anorganischer und totaler Kohlenstoffgehalt ...	48
4.14	Kernspinresonanz-Spektroskopie .....	49
4.15	Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC).....	49
4.16	Reflektrometrische Bestimmung des 5-HMF-Gehaltes .....	50
4.17	Extraktion von 5-HMF .....	50
4.18	Synthese von 2,5-Diformylfuran.....	51
4.19	Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure.....	52
4.20	<i>Chlorella vulgaris</i> .....	52
4.21	Fettsäure-Analytik.....	54
4.22	HTC mit PU .....	55
4.23	Gel-Permeations-Chromatographie .....	57
4.24	Viskosität.....	58
5	Modifizierung während des HTC-Prozesses .....	59
5.1	Salze der Hofmeister-Reihe in der HTC.....	59
5.2	Addition von Melamin und Harnstoff in der HTC .....	67
6	Modifizierung im Anschluss an den HTC-Prozess.....	72
6.1	Einfluss Atmosphäre und des Kontaktes zwischen Dampf- und Fest-Phase	72
6.2	Wasserdampf-Aktivierung der HTC-Kohlen mit Zusatz an Hofmeister-Salzen.....	74
6.3	Aktivierung von mittels Addition von Melamin und Harnstoff modifizierten HTC-Kohlen .....	80
7	Verwertungsansätze des HTC-Prozesswassers .....	92
7.1	Anreicherung von 5-HMF im HTC-Prozesswasser.....	92
7.1.1	Temperatur-Zeit-Screening der Anreicherung in der Autoklaven-Synthese .....	92

---

7.1.2	Mikrowellen-HTC zur Anreicherung von 5-HMF im HTC-Prozesswasser .....	96
7.1.3	Extraktion und Umsetzung des 5-HMF aus dem HTC-Prozesswasser	98
7.2	Abbau der organischen Substanzen des HTC-Prozesswassers mittels <i>Chlorella vulgaris</i> .....	103
7.2.1	Abbau von Prozesswasser von HTC mit Cellulose, Lignin, Fichten-Holzspäne und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis.....	103
7.2.2	Abbau von Modellsubstanzen des HTC-Prozesswassers mittels <i>Chlorella vulgaris</i> .....	107
8	Polyurethan im HTC-Prozess .....	113
9	Fazit und Ausblick.....	118
10	Literaturverzeichnis .....	124
11	Anhang .....	133

---

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Kreislaufes der in dieser Arbeit verwendeten Methoden. ....	3
Abb. 2.1: Phasendiagramm von Wasser. Verändert nach <sup>[18]</sup> .....	5
Abb. 2.2: Reaktionsschema von Cellulose in der Hydrothermalen Carbonisierung in Anlehnung an Titiricj <sup>[25]</sup> .....	6
Abb. 2.3: Bildung von Amadori-Verbindung aus Glycin und D-Glucose.....	9
Abb. 2.4: Abbildung Reaktionen in Gegenwart von Stickstoff-Verbindungen. In Anlehnung an Leng et al. <sup>[55b]</sup> .....	10
Abb. 2.5: Hofmeister Reihe abgeändert nach Cacaé1997 <sup>[60]</sup> .....	11
Abb. 2.6: Produkte aus 5-HMF und Anwendungsbereiche (grün). In Anlehnung an Krawielitzki et al. <sup>[78e]</sup> .....	15
Abb. 2.7: Synthese von 5-HMF aus Cellulose inklusive Nebenreaktionen. In Anlehnung an Fang et al. <sup>[83]</sup> .....	16
Abb. 2.8: Synthese von Polyurethan. <sup>[116a, 116b]</sup> .....	19
Abb. 2.9: Isomere von TDI. <sup>[116b]</sup> .....	20
Abb. 2.10: Reaktion von Isocyanat mit Wasser sowie Folgereaktionen. <sup>[116a, 117b]</sup> 20	
Abb. 2.11: Bildung von Biureten und Allophanaten aus Urethan und Harnstoff. <sup>[116a, 117b]</sup> .....	21
Abb. 2.13: Glycolyse von PU. In Anlehnung an Zia et al. <sup>[118c]</sup> .....	22
Abb. 3.1: Schematische Darstellung von Adsorptiv, Adsorbat und Adsorbens. In Anlehnung an Rouquero <sup>[126]</sup> .....	24
Abb. 3.2 Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC in Typ I-VI. In Anlehnung an Roquerol et al. und Sing et al.. <sup>[126, 129]</sup> .....	25
Abb. 3.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungsarten von Molekülbindungen. In Anlehnung an Blum. <sup>[136]</sup> .....	29
Abb. 3.4: Schematische Darstellung a) eines FTIR-Spektrometers (in Anlehnung an Blum <sup>[136]</sup> ) b) der Funktionsweise eines ATR-IR-Spektrometers (in Anlehnung an Kellner <sup>[137]</sup> ). .....	30
Abb. 4.1: Schematische Zeichnung des Aufbaus für die Wasserdampf-Aktivierung. ....	43
Abb. 4.2: 2,5-Diformylfuran. ....	51
Abb. 4.3: 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure. ....	52
Abb. 4.4 Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Umsetzung von PU in der HTC.....	56
Abb. 5.1: Ausbeuten der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	59

---

Abb. 5.2: a) N-Gehalt und b) C-Gehalt der gewaschenen und ungewaschenen Kohlen einer HTC von Cellulose (Cell) mit und ohne Zusatz von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	60
Abb. 5.3: a) TOC-Gehalte und b) pH-Werte der Prozesswasser der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	61
Abb. 5.4: Tieftemperatur-Stickstoffsorptionsisothermen der a) ungewaschenen und b) gewaschenen Kohlen der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	62
Abb. 5.5: Ausbeuten der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	64
Abb. 5.6: a) TOC-Gehalte und b) pH-Werte der Prozesswasser der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	65
Abb. 5.7: a) N-Gehalte und b) C-Gehalte der Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	66
Abb. 5.8: Ausbeute an Kohle der HTC mit Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Melamin (M) und Harnstoff (U) bezogen auf die eingesetzte Menge Biomasse sowie TOC-Gehalt des entsprechenden Prozesswassers.....	68
Abb. 5.9: Infrarot-Spektren der HTC-Kohlen aus Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin (M) und Harnstoff (U) als Additiv. ....	69
Abb. 5.10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell) oder Maisstärke (MS) und dem Zusatz von Melamin (M) a) bzw. c) sowie der Addition von Harnstoff (U) b) bzw. d).....	70
Abb. 5.11: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) und b) Maisstärke. ....	71
Abb. 6.1: Spezifische Oberflächen und maximale Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.95$ ) der im Tiegel (T) mit Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> ), Stickstoff(N <sub>2</sub> ) und/oder Wasserdampf (H <sub>2</sub> O) aktivierten HTC-Kohle des Biokunststoffs auf Maisstärkebasis. ....	72
Abb. 6.2: Spezifische Oberflächen und maximale Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.95$ ) der im Käfig (K) mit Kohlenstoffdioxid (CO <sub>2</sub> ), Stickstoff(N <sub>2</sub> ) und/oder Wasserdampf (H <sub>2</sub> O) aktivierten HTC-Kohle des Biokunststoffs auf Maisstärkebasis. ....	73
Abb. 6.3: Ausbeuten der Wasserdampf-Aktivierung der ungewaschenen und gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) sowie b) Lignin (Lig) mit und	

---

ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	75
Abb. 6.4: Stickstoff-Sorptions-Isothermen der Aktivkohlen aus a) ungewaschenen und b) gewaschenen Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	76
Abb. 6.5: Spezifische Oberflächen der aktivierten ungewaschenen und gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	77
Abb. 6.6: P- und N-Gehalt der gewaschenen und ungewaschenen Kohlen der HTC von Cellulose mit Addition von Diammoniumhydrogenphosphat sowie Fit der Zusammensetzung von Ammoniumhydrogenphosphat und Diammoniumhydrogenphosphat. ....	78
Abb. 6.7: a) Stickstoff-Sorptions-Isothermen und b) spezifische Oberfläche der Aktivkohlen aus ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). .....	79
Abb. 6.8: a) Vergleich der spezifischen Oberflächen und b) Stickstoffsorptionsisothermen der thermischen aktivierten HTC-Kohlen von Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff- Addition (U).....	81
Abb. 6.9: Infrarot-Spektren der thermisch aktivierten Kohle einer HTC mit Maisstärke (MS) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U) und ohne. .	82
Abb. 6.10 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der thermisch aktivierten Kohlen der HTC mit Cellulose (Cell) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U). .....	82
Abb. 6.11 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der thermisch aktivierten Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U). .....	83
Abb. 6.12: Spezifische Oberflächen der mit KOH aktivierten HTC-Kohlen von Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff- Addition (U) sowie der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit©. ....	84
Abb. 6.13: Stickstoffsorptionsisothermen der mit KOH aktivierten HTC-Kohlen von a) Maisstärke (MS) und b) Cellulose (Cell) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff-Addition (U). .....	85
Abb. 6.14: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohle mit Harnstoff oder Melamin. ....	86



---

Abb. 6.15: Spezifische Oberflächen der mit Kaliumcarbonat (KC) aktivierten Maisstärke-Kohlen (MS) und Cellulose-Kohlen (Cell) einer HTC mit und ohne Zusatz von Melamin (M) oder Harnstoff (U) sowie der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit©. ....	87
Abb. 6.16: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der mit $KCO_3$ aktivierten Maisstärke-Kohle mit Harnstoff oder Melamin.....	88
Abb. 7.1: 5-HMF-Massenausbeuten des Prozesswassers einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) im Verhältnis 1:11 mit Wasser. ....	92
Abb. 7.2: 5-HMF-Massenausbeuten des Prozesswassers einer HTC mit Maisstärke (MS) im Verhältnis 1:11 mit Wasser.....	93
Abb. 7.3: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MS bei 155 °C für 0.5 bis 4 h. ....	96
Abb. 7.4: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MSB a) für 0.5 h bei 155 bis 195 °C b) bei 195 °C für 0.5 bis 2 h inklusive Fehlerbalken.....	97
Abb. 7.5: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MSB a) ohne Säure-Zusatz b) mit Säure-Zusatz bei 155 bis 195 °C für 15 bis 60 min.....	97
Abb. 7.6: Ausbeuten der Extraktion mit EE und $Na_2SO_4$ des 5-HMFs aus dem Prozesswasser einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis. ....	100
Abb. 7.7: Synthese von 2,5-Diformylfuran.....	101
Abb. 7.8: Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure.....	102
Abb. 7.9: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von <i>Chlorella vulgaris</i> (A) in Prozesswasser einer HTC mit Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichtenholz-Spänen (Fi) und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB). ....	105
Abb. 7.10: Ausbeute an Trockenmasse von <i>Chlorella vulgaris</i> nach Zucht in Prozesswasser einer HTC mit Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichtenholz-Spänen (Fi) und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) bezogen auf Kultivierung ohne Einsatz von Prozesswasser (A).....	106
Abb. 7.11: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von <i>Chlorella vulgaris</i> (A) mit CT-Medium (C) in Ameisensäure (F), Benzoesäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H). ....	108
Abb. 7.12: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von <i>Chlorella vulgaris</i> (A) mit CT-Medium (C) in Ameisensäure (F), Benzoesäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H) nach Einstellung von $pH_0$ mittels KOH (K). ....	110
Abb. 7.13: Anteil der Fettsäuremethylester (FAME) an Trockenmasse <i>Chlorella vulgaris</i> (A) nach Kultivierung mit CT-Nährmedium (C) in Ameisensäure (F),	

---

Benzoessäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H) mit und ohne Einstellung von pH0 mittels KOH (K).....	111
Abb. 8.1 a) Massenausbeute an Öl und b) TOC des Temperatur-Zeit-Screenings mit PU (250 mL Berghof-Reaktor).....	113
Abb. 8.2 Gel-Permeations-Chromatographie a) des Temperatur-Zeit-Screenings mit PU im Berghof-Reaktor und b) ausgewählter Proben des Scale-ups (Parr-Reaktor) sowie des reinen Lupranol®s.....	114
Abb. 8.3 Ausbeute an a) Öl und b) Öl nach Sub. und/oder Waschen mit HCl [Parr-Reaktor].....	115
Abb. 11.1: IR-Spektren des Extraktes des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von 5-HMF.....	133
Abb. 11.2: 1H NMR-Spektren des Extraktes des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von 5-HMF.....	134
Abb. 11.3: Van-Krevelen-Diagramm der der gewaschenen Kohlen der HTC und deren Aktivkohlen (A) mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie der entsprechenden gewaschenen Lignin HTC-Kohlen (Lig).....	134
Abb. 11.4 Ausbeuten der HTC mit Lignin (Lig) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). ....	135
Abb. 11.5: a) TOC und b) pH-Wert des Prozesswasser der HTC mit Lignin (Lig) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).....	135
Abb. 11.6: IR-Spektren der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von Lignin.....	136
Abb. 11.7: IR-Spektren der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von Maisstärke... ..	136
Abb. 11.8: Schwefel-Gehalt der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie der aktivierten ungewaschenen HTC-Kohlen.....	137
Abb. 11.9: Spezifische Oberfläche der ungewaschenen und gewaschenen Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von	

---

Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH) nach BET-Modell. .....	137
Abb. 11.10: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit Maisstärke (MS) unter Zusatz von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat. .....	138
Abb. 11.11: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell) unter Zusatz von a) Bariumiodid (Ba) oder b) Diammoniumhydrogenphosphat. ....	138
Abb. 11.12: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) sowie mit b) Maisstärke (MS). ....	139
Abb. 11.13: Adsorbierte Menge an Kohlenstoffdioxid an Kohlen der Aktivierung der HTC-Kohle (220 °C, 3 h) des Biokunststoffes auf Maisstärkebasis (MSB) mit Aktivierungskäfig (K) und Tiegel (T) unter Kohlenstoffdioxid- (CO <sub>2</sub> ), Stickstoff- (N <sub>2</sub> ) und/oder Wasserdampf-Atmosphäre (H <sub>2</sub> O).....	140
Abb. 11.14: Van-Krevelen-Diagramm der Aktivierung der HTC-Kohle (220 °C, 3 h) des Biokunststoffes auf Maisstärkebasis (MSB) mit Aktivierungskäfig (K) und Tiegel (T) unter Kohlenstoffdioxid- (CO <sub>2</sub> ), Stickstoff- (N <sub>2</sub> ) und/oder Wasserdampf-Atmosphäre (H <sub>2</sub> O). ....	140
Abb. 11.15: Stickstoffsorptionsisothermen der mit Kaliumcarbonat (KC) aktivierten a) Maisstärke-Kohlen (MS) und b) Cellulose-Kohlen (Cell) einer HTC mit und ohne Zusatz von Melamin (M) oder Harnstoff (U). ....	141
Abb. 11.16: IR-Spektrum der Kohlen aus der Aktivierung der ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH). ....	141
Abb. 11.17: <sup>1</sup> H NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, CDCl <sub>3</sub> ) des 5-HMFs aus der Extraktion des HTC-Prozesswassers (MS 175 °C, 3 h, Parr-Reaktor) mittels Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Zusatz und Essigsäureethylester. ....	142
Abb. 11.18: <sup>1</sup> H NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, CDCl <sub>3</sub> ) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde. ....	143
Abb. 11.19: <sup>13</sup> C NMR-Spektrum (125.71 MHz, 305 K, CDCl <sub>3</sub> ) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde. ....	143
Abb. 11.20: <sup>1</sup> H NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde. ....	144

---

Abb. 11.21: $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum (125.71 MHz, 305 K, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde. ....	144
Abb. 11.22: TOC-Gehalte der Prozesswasser der Hydrothermalen Behandlung von Polyurethan im Parr-Reaktor (Up-Scale). ....	145
Abb. 11.23: IR-Spektrum der hydrothermalen Umsetzung von PU bei 200 °C für 2 h im Parr-Reaktor. ....	145
Abb. 11.24: $^1\text{H}$ NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, $\text{CDCl}_3$ ) des mittels Sublimation separierten TDA's. ....	146

---

## Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Vergleich des Ionenproduktes und der Viskosität von Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen. In Anlehnung an Möller et al. <sup>[18]</sup> .....	4
Tab. 4.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien.....	36
Tab. 4.2 Kürzel der Substrate in den Probenbezeichnungen.....	41
Tab. 4.3: Eingesetzte Volumina der HTC-Prozesswasser in der Kultivierung. ....	53
Tab. 4.4 Hauptbestandteile der Komponente A des PU-Schaumes.....	57
Tab. 6.1: Spezifische Oberfläche, Mikro- und Mesoporenvolumen sowie Mesoporen-Anteil der mit KOH aktivierten Cellulose- und Maisstärke-Kohlen mit und ohne Zusatz von Melamin oder Harnstoff.....	85
Tab. 6.2: Vergleich des adsorbierten Volumens an Kohlenstoffdioxid, der spezifischen Oberfläche sowie des Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohlen mit und ohne Stickstoff-Additiv sowie der kommerziellen Aktivkohle.....	89
Tab. 6.3: Vergleich der entfernten Menge an Methylenblau, der Entfernungsratesowie der spezifischen Oberfläche der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohlen mit und ohne Stickstoff-Additiv sowie der kommerziellen Aktivkohle.....	90
Tab. 6.4: Spezifische Oberfläche der Meso- und Mikroporen sowie die daraus resultierende Menge adsorbiertes Methylenblau (MB). ....	90
Tab. 6.5: Hydrochlorothiazid-Adsorptionskapazität nach 24 h im Vergleich zur kommerziellen Aktivkohle A SUPRA sowie die aus den spezifischen Oberflächen resultierende Menge adsorbiertes Hydrochlorothiazid (HCT)).....	91
Tab. 7.1: 5-HMF Ausbeute der Up-Scaling Experimente mit MSB für 3 h im Parr-Reaktor [500 mL]. ....	94
Tab. 7.2: Ausbeuten der Extraktion einer 5-HMF-Stammlösung (1 g/L) mit versch. Extraktionsmitteln und Salzen.....	99
Tab. 7.3: Ausbeuten der Synthesen von DFF und HMFA aus kommerziellem und extrahiertem 5-HMF sowie Vergleich zur Literatur.....	102
Tab. 7.4: Start-TC und Abbau des TC's durch <i>Chlorella vulgaris</i> .....	104
Tab. 7.5: Glucose- und 5-HMF-Konzentration der HTC-Prozesswasser Cell, Lig, Fi und MSB vor der Kultivierung von <i>Chlorella vulgaris</i> .....	107
Tab. 8.1: Viskosität der Polyole des Scale-ups sowie des Lupranol@s .....	117
Tab. 11.1: Temperatur-Rampen der Experimente mit Parr-Autoklave.....	133
Tab. 11.2 pH-Werte des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Melamin (M) und Harnstoff (U) sowie N-Gehalte der entsprechenden HTC-Kohlen .....	139

---

Tab. 11.3: 5-HMF Ausbeuten nach säurekatalytischer HTC mit MSB (Multiautoklaven-Setup).....	142
--	-----

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

5-HMF	5-Hydroxymethylfurfural
ATR	Engl. Attenuated total reflection; abgeschwächste Totalreflexion
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BHMF	2,5-Bishydroxymethylfuran
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CP	Engl. Cross Polarisation
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CT	C. Torschl
DCM	Dichlormethan
Dest.	Destilliert
DFF	2,5-Diformylfuran
DI	Deionisiert
DMF	2,5-Dimethylfuran
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
Engl.	Englisch
F	Funktionalität
FAME	Engl. Fatty acid methyl ester; Fettsäuremethylester
FDCA	2,5-Furandicarboxylsäure
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Engl. Fourier transform
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HMFA	5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure
HPLC	Engl. High pressure liquid chromatography; Hochleistungschromatographie
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
IR	Infrarot-Spektroskopie
IUPAC	Engl. International Union of Pure and Applied Chemistry
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
LC	Engl. Liquid Chromatography; Flüssigkeitschromatographie
LED	Engl. Light-emitting diode; Leuchtdiode
MAS	Engl. Magic Angel Spinning

---

mct1	Transport-Protein
MDI	Diphenylmethandiisocyanat
MS	Massenselektiver Detektor
MTBE	Methylterbutylether
NMR	Engl. Nuclear magnetic resonance; Kernresonanz-Spektroskopie
PEF	Polyethylen-Furanoat
PET	Polyethylenterephthalat
PID	Proportional-Integral-Differential
PTFE	Polytetrafluorethylen
PU	Polyurethan
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
SFC	Überkritische Fluidchromatographie
SSA	Engl. Spezific surface area; Spezifische Oberfläche
TC	Engl Total Carbon; Totaler Kohlenstoff
TDA	Diamintoluol
TDI	Toluoldiisocyanat
TIC	Engl. Total incorganic carbon; totaler anorganischer Kohlenstoff
TOC	Engl. Total organic carbon; totaler organischer Kohlenstoff
VE	Vollentsalzt
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

---

Erfolgte die Notation der Elemente, wie sie im Periodensystem stehen, sind diese nicht unter den Abkürzungen aufgeführt. Die Probenbezeichnungen sind den entsprechenden Experimentalteilen zu entnehmen.



# 1 Einleitung

Eine aktuelle und sehr große Herausforderung an Forscher und Politiker bildet derzeit der Klimawandel. Bereits 1824 erkannte Jean-Baptiste Fourier, dass Spurengase in der Atmosphäre das Klima erwärmen. Ab den 1950ern wurde die Problematik der Erderwärmung ernstgenommen und sogenannte Treibhausgase als Verursacher identifiziert. Treibhausgase lassen die kurzweilige Sonnenstrahlung zwar passieren, nehmen allerdings die langwellige Wärmestrahlung von der Erdoberfläche auf. Die Wärmestrahlung geben sie in alle Richtungen ab, sodass auch ein Teil zurück auf die Erdoberfläche strahlt. Auf diese Weise kommt es zu deren Erwärmung und dem sogenannten Treibhauseffekt. Bereits 1860 erkannte John Tyndall, dass vor allem Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zur Erwärmung des Klimas führen. Ein weiteres Beispiel für ein Treibhausgas ist Methan.<sup>[1]</sup> Mittels Isotopenanalyse wurde nachgewiesen, dass der Großteil des Kohlenstoffdioxids in der Atmosphäre aus fossilen Brennstoffen stammt.<sup>[2]</sup> Die Erderwärmung wird also überwiegend durch den Menschen verursacht. Berechnungen von Svante Arrhenius 1896 ergaben für die Verdopplung des Kohlenstoffdioxid-Gehaltes in der Atmosphäre eine Temperaturerhöhung von 4-6 °C.<sup>[1]</sup> Aus der sogenannten Keeling-Kurve wird ersichtlich, dass die Kohlenstoffdioxid-Konzentration seit den 1950ern zunimmt.<sup>[1]</sup> Der jährliche Zuwachs beträgt im Schnitt etwa 2 ppm wodurch ein Anstieg der Kohlenstoffdioxid-Konzentration in der Atmosphäre von 360.5 ± 0.1 ppm in 1995 auf 417.9 ± 0.2 ppm in 2022 nachgewiesen wurde.<sup>[3]</sup> Von 1900 bis 2013 wurde global ein Anstieg der mittleren Temperatur um 1.1 °C verzeichnet.<sup>[1, 4]</sup> Folgen der Erderwärmung sind unter anderem das Schmelzen der Gletscher, der Rückgang des polaren Meereises, das Tauen von Permafrost-Böden, das Schmelzen der Eisschilde in Grönland und Antarktis, der Anstieg des Meeresspiegels sowie Änderungen der Meeresströmung. Des Weiteren bilden sich Wetterextreme wie Dürren, Waldbrände oder Überflutungen aus, gefolgt von den Auswirkungen auf einzelne Ökosysteme.<sup>[1]</sup> Doch die Erhöhung der Konzentration des Kohlenstoffdioxids hat nicht nur eine Anreicherung in der Atmosphäre, sondern auch im Meer zur Folge.<sup>[5]</sup> Auf diese Weise kommt es zur sogenannten Versauerung der Meere, die im Zerfall von Korallenriffen und Meeresorganismen resultiert.<sup>[6]</sup> Um dem Klimawandel Einhalt zu bieten, wurde in der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen bereits 1992 die Stabilisierung der Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre als Ziel festgelegt. Diese sollte in einem Bereich liegen, der keine anthropogene Störung des Klimasystems zur

Folge hat.<sup>[1]</sup> Hierzu wurde 1996 bei einem Ratstreffen in Luxemburg vereinbart, dass der Anstieg der mittleren globalen Temperatur nicht größer als 2 °C sein soll.<sup>[1, 7]</sup> Seit 2015 ist diese 2-Grad-Grenze ebenfalls im Pariser Abkommen hinterlegt.<sup>[1, 8]</sup> Wege um dieses Ziel zu erreichen wurden unter anderem in zahlreichen Gutachten des Wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung Globale Umweltveränderung (WBGU) dargestellt. Hauptargument ist der Verzicht auf die fossilen Rohstoffe Kohle und Öl.<sup>[1]</sup> Auf Grund dessen gewinnt die Substitution fossiler Kohlen durch mittels Carbonisierungsverfahren hergestellten Kohlen in der Forschung zunehmend an Präsenz. Hier bildet Hydrothermale Carbonisierung (HTC) eine gängige Methode, um unter milden Bedingungen feuchte Biomassen in Braunkohle ähnliche Materialien umzuwandeln. Diese HTC-Kohle wird sowohl hinsichtlich ihrer stofflichen als auch energetischen Anwendung untersucht. Die HTC-Kohle besitzt im Vergleich zur Ausgangsbiomasse zwar eine erhöhte Energiedichte,<sup>[9]</sup> allerdings wird durch ihre Verbrennung ebenfalls Kohlenstoffdioxid gebildet, sodass hinsichtlich des Klimawandels im Bereich des Energiesektors der Fokus auf erneuerbaren Energien wie Wind- und Solarenergie, Wärmepumpen und Elektromobilität gelegt werden sollte.<sup>[1]</sup> Die HTC-Kohle bietet aber die Möglichkeit der Substitution der fossilen Kohlen in der stofflichen Anwendung. So werden sie als funktionelle Kohlenstoffmaterialien in Filtermaterialien, Nanokohlenstoffstrukturen, Katalysatoren, Kohlenstoffelektroden sowie Adsorbentien für die Wasser- und Gasreinigung untersucht.<sup>[9]</sup> Letzteres bildet auch einen Gegenstand dieser Forschungsarbeit. Weitere Anwendungen der HTC-Kohle sind als Kohlenstoff-Additiv in der Industrie anstelle von „Carbon Black“, als Betonzuschlagstoff oder Pigment in Druckerschwärze.<sup>[9]</sup> Allerdings birgt abhängig von der verwendeten Biomasse die stoffliche Verwendung durch gesetzliche Vorgaben Hindernisse. So geht aus dem Kreislaufwirtschaftsgesetz §5 Ende der Abfalleigenschaft (2012) hervor, dass bei Einsatz eines Ausgangssubstrates, das als Abfall deklariert wird, in einem Prozesses das erhaltene Produkt rechtlich als Abfall bestehen bleibt, es sei denn es erfüllt gewisse Kriterien. Beispiele für solche Kriterien sind das Vorhandensein eines Marktes oder einer bestehenden Nachfrage für das generierte Produkt sowie die Anwendung von Qualitäts- und Managementsystemen.<sup>[10]</sup> Dabei beinhaltet gerade die Hydrothermale Carbonisierung durch den Einsatz von feuchten Biomassen einen sehr großen Vorteil.<sup>[9]</sup> So werden landwirtschaftliche Abfälle, wie Gärreste und Gülle,<sup>[11]</sup> sowie Klär- und Faulschlämme,<sup>[12]</sup> aber auch Stroh<sup>[13]</sup> ohne kosten- und energieintensive Trocknung umgesetzt. Dies macht die Hydrothermal Carbonisierung auch im Hinblick auf das bereits erwähnte

Kreislaufwirtschaftsgesetz äußerst lukrativ. Gemeinsam mit einigen in den Folgejahren verabschiedeten Paketen zielt es auf eine geschlossene Kreislaufwirtschaft ab.<sup>[14]</sup> Die Notwendigkeit der Vermeidung und des „geschlossenen Recyclings“ wird an den großen Abfallaufkommen deutlich. Allein 2021 entstanden in Deutschland 46818 Tsd. t Siedlungsabfälle. Durch Papier, Garten- und Parkabfälle sowie dem Inhalt der Biotonne bestehen ca. 38.5 % aus lignocellulosen Materialien, sind also der HTC sehr gut zugänglich.<sup>[15]</sup>

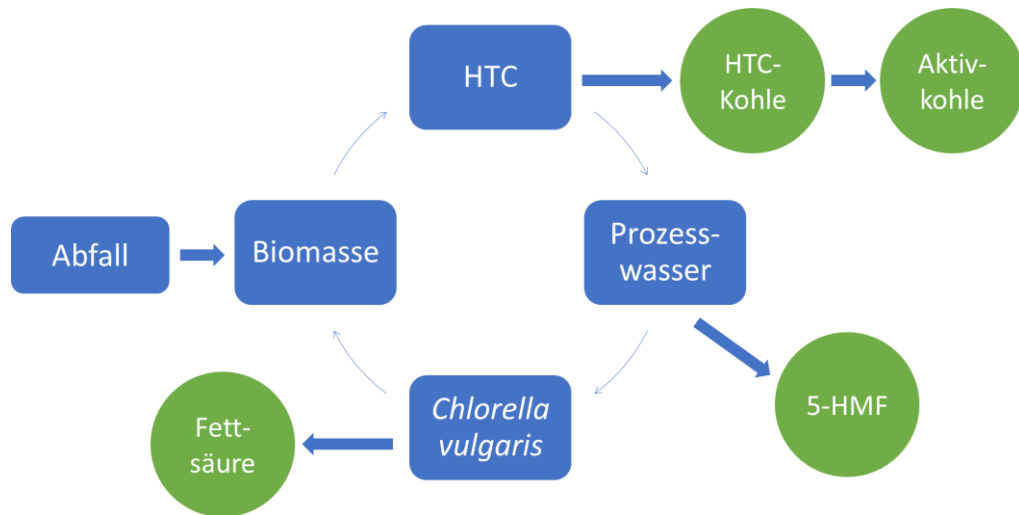


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Kreislaufes der in dieser Arbeit verwendeten Methoden.

Ziel dieser Arbeit war es verschiedene Biopolymere, die in lignocellulosen Abfällen vorliegen, in Wertstoffe umzusetzen. Neben den Modellsubstanzen Cellulose und Lignin erfolgte der Einsatz von Maisstärke und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis sowie einigen komplexeren Biomassen, wie Fichtenholz-Späne. Hierbei wurde neben der Herstellung einer HTC- bzw. Aktivkohle auch die Behandlung des Prozesswassers berücksichtigt. Neben der Anreicherung, Separation und Umsetzung der Plattformchemikalie 5-HMF, wurde die Aufreinigung des Prozesswassers mittels *Chlorella vulgaris* und deren Produktion von Fettsäuren untersucht. Bei HTC-Kohle bzw. Aktivkohle lag der Fokus auf der Produktion von Materialien, die für die Anwendung als Adsorbens geeignet sind, folglich große spezifische Oberflächen aufweisen. Hierfür wurden unterschiedliche Modifizierungsmethoden während und nach der HTC angewendet. Ebenfalls erfolgte die Untersuchung der Hydrothermalen Carbonisierung als Recyclingverfahren für Polyurethan (PU). Ziel war es hier das Polyurethan in seine Monomere zu spalten und diese zu separieren.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Hydrothermale Carbonisierung

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist einer der verbreitetsten Prozesse zur Umwandlung von Biomasse in Kohle. Bereits 1913 verwendete Bergius HTC, um den natürlichen Verkohlungsprozess von Cellulose bei deutlich verringerter Reaktionszeit nachzubilden.<sup>[16]</sup> Vorteile der HTC sind unter anderem die im Vergleich zu anderen Carbonisierungsmethoden, wie der Pyrolyse (450-600 °C),<sup>[17]</sup> milden Reaktionstemperaturen von 180-250 °C sowie der hohe Wasseranteil im Reaktionsmedium.<sup>[9]</sup> Dies bietet die Möglichkeit feuchte Biomassen, wie landwirtschaftliche Abfälle (Gülle, Gärreste),<sup>[11]</sup> sowie Klär- und Faulschlämme<sup>[12a]</sup> direkt ohne kostenintensive Trocknung einzusetzen.

Tab. 2.1: Vergleich des Ionenproduktes und der Viskosität von Wasser bei unterschiedlichen Bedingungen. In Anlehnung an Möller et al.<sup>[18]</sup>

	Raumtemperatur (25 °C)	Subkritischer Bereich
Ionenprodukt $K_w$ [mol <sup>2</sup> L <sup>-2</sup> ]	$10^{-14}$	Steigt von $10^{-12}$ (100 °C) auf $10^{-11}$ (300 °C)
Viskosität [ $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ] <sup>[1]</sup>	884	277 (101 °C) 50.4 (371 °C)

<sup>[1]</sup> = der wässrigen Phase

Die Umsetzung erfolgt in einem Autoklav, sodass sich abhängig von der Reaktionstemperatur und Volumen ein autogener Druck von 20-50 bar einstellt.<sup>[9]</sup> Die Hydrothermale Carbonisierung findet also im sogenannten subkritischen Bereich statt (vgl. Abb. 2.1). Hier entsteht eine überhitzte wässrige Phase, die durch eine erhöhte Dissoziationskonstante ein über zwei Potenzen höheres Ionenprodukt als die flüssige Phase bei 1 atm und 25 °C besitzt.<sup>[9]</sup> Dies fördert wiederum ionische Reaktionen.<sup>[9]</sup> Des Weiteren besitzt subkritisches Wasser eine deutlich geringere Viskosität (z.B. 27  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$  bei 101 °C) als bei Raumtemperatur (884  $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ ). Eine Erhöhung der Temperatur innerhalb des subkritischen Bereichs führt zu einer Abnahme der Viskosität und einer Erhöhung des Ionenproduktes und (vgl. Tab. 2.1). Eine geringere Viskosität führt zu einem besseren Massentransfer. Eine Änderung des Drucks hat auf das Ionenprodukt und die Viskosität nur einen vernachlässigbaren Einfluss.<sup>[18]</sup>

Die Reaktionen der HTC werden in zwei Reaktionspfade unterteilt: Die Festphasen-Reaktionen und die Flüssigphasen-Reaktionen. Die *Flüssigphasen-*

*Reaktionen* sind vorwiegend Hydrolyse, Dehydratisierung, Decarboxylierung, Aromatisierung und Kondensations-Polymerisation.<sup>[9, 20]</sup> Die Hydrolyse ist der entscheidende Schritt zur Depolymerisation der Makromoleküle und somit der Zersetzung des Ausgangssubstrates. Hierbei werden in Gegenwart von Wasser Ester- und Ether-Bindungen gespalten.<sup>[20]</sup> Auf diese Weise entsteht eine Vielzahl an Verbindungen, unter anderem organische Säuren sowie lösliche Oligo- und Di- bzw. Monosaccharide.<sup>[9, 20-21]</sup>

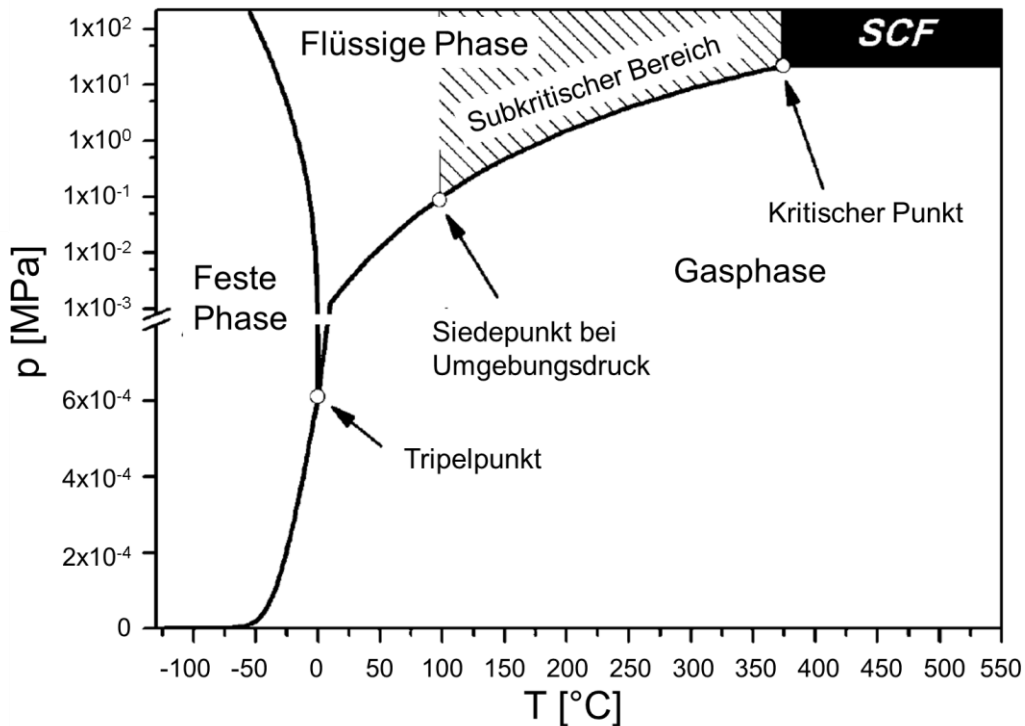


Abb. 2.1: Phasendiagramm von Wasser. Verändert nach <sup>[18]</sup>

Die Hydrolyse ist stark von der Zusammensetzung des Ausgangssubstrates abhängig. So sind polare aliphatische Bindungen, wie Sauerstoff-Kohlenstoff- oder Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen, gut zu hydrolysieren, während unpolare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfach- und -Doppelbindungen schlecht der Hydrolyse zugänglich sind.<sup>[9]</sup> In der HTC werden überwiegend lignocellulose Biomassen eingesetzt, die vorwiegend Cellulose, Hemicellulose und Lignin enthalten.<sup>[13, 21b]</sup> Gehölze und Gräser setzen sich zu etwa 50 % aus Cellulose, 25 % Hemicellulose und 20 % Lignin zusammen.<sup>[21b]</sup> Bei Cellulose handelt es sich um ein lineares Polysaccharid, dessen Monomer Glucose über  $\beta$ -(1,4)-glycosidische Bindungen verbunden ist. Durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erlangt es eine stabile Struktur. Das Polysaccharid Hemicellulose setzt sich aus Mannose, Glucose, Galactose und Xylose zusammen und bildet Seitenketten aus, wodurch

die es instabiler als z.B. Cellulose ist.<sup>[21b, 22]</sup> Lignin setzt sich aus Coniferyl-, *p*-Cumaryl- und Sinapylalkohol zusammen. Die aromatischen Alkohole sind hierbei über Ether-Bindungen zu einem stark verzweigten dreidimensionalen Polyphenolnetzwerk verbunden.<sup>[21b, 22b, 23]</sup> Die starken Unterschiede im Aufbau beeinflussen die Zugänglichkeit für die Hydrolyse und auf diese Weise ihre Geschwindigkeit. Folglich ergeben sich für die Hydrolyse von Cellulose, Hemicellulose und Lignin unterschiedliche optimale Bedingungen. So wird bei Hemicellulose die maximale Hydrolyse-Rate bei 1 atm bereits bei 180 °C erreicht, während bei Cellulose mit 270 °C und Lignin mit 340 °C deutlich höhere Temperaturen erforderlich sind.<sup>[9, 24]</sup> Die angegebenen Daten beziehen sich auf die Lage des Maximums der Hydrolyse. Auch unterhalb der angegebenen Temperaturen unterliegen die Biopolymere der Hydrolyse, allerdings in einem geringeren Maße.<sup>[9]</sup>

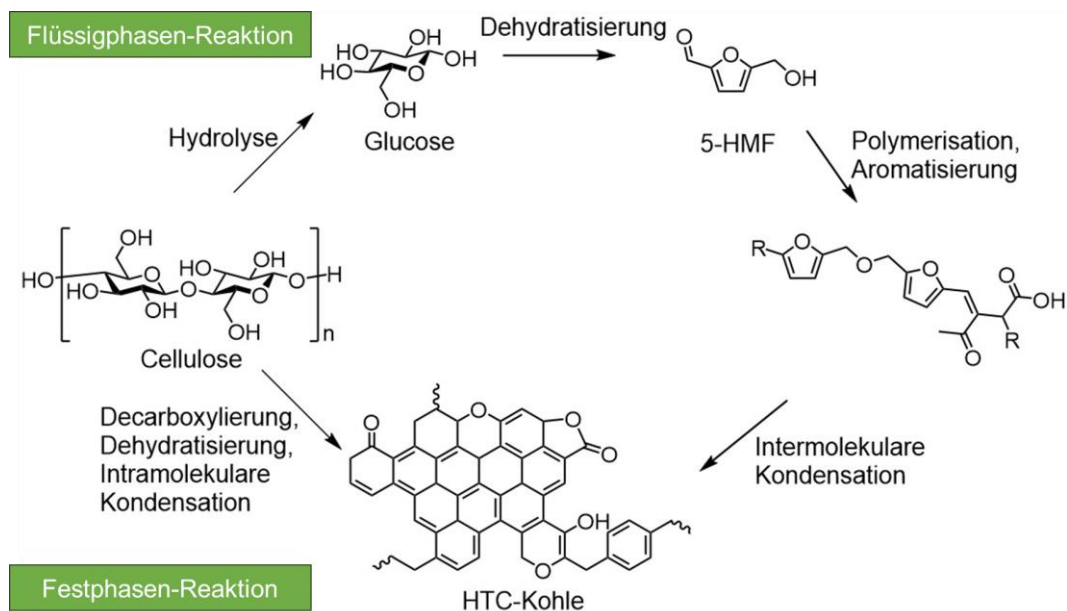


Abb. 2.2: Reaktionsschema von Cellulose in der Hydrothermalen Carbonisierung in Anlehnung an Titirici<sup>[25]</sup>

Die Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulose führt zu den entsprechenden Monomeren. In Abb. 2.2 sind die Reaktionen der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose dargestellt.<sup>[20, 22a]</sup> Die Hydrolyse-Produkte unterliegen Dehydratisierung und Decarboxylierung wodurch weitere reaktive Verbindungen, wie 5-Hydroxymethylfurfural und organische Säuren (z.B. Lävulinsäure, Ameisensäure, Essigsäure) gebildet werden.<sup>[9, 20-21]</sup> Aus den reaktiven Hydrolyse-Produkte, wie 5-HMF entsteht beispielsweise durch Kondensation sogenannte Sekundär-Kohle mit sphärischen Partikeln in der Größenordnung von Mikrometern.<sup>[20]</sup> Hierbei fördern hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten das Stufenwachstum und

unterstützen somit die Polymerisation.<sup>[22a, 26]</sup> Neben der Eliminierung von Wasser (chemische Dehydratisierung), kommt es während der Ausbildung der zunehmend hydrophoben HTC-Kohle zur physikalischen Dehydratisierung.<sup>[27]</sup>

Die *Festphasen-Reaktionen* entsprechen den Reaktionen der Pyrolyse. Sie laufen ab, wenn die Reaktionsbedingungen für eine ausreichende Hydrolyse der Biomasse nicht gegeben sind oder innerhalb der Biomasse, wo das Wasser nicht eindringt.<sup>[22a]</sup> So reagieren beispielsweise ungelöste Cellulose und Lignin durch Dehydratisierung, Decarboxylierung bzw. Decarbonylierung und Aromatisierung zu einer polyaromatischen Kohle. Die so gebildete Primär-Kohle ähnelt in Morphologie sehr dem Ausgangsmaterial.<sup>[28]</sup>

Insgesamt beinhaltet die erhaltene HTC-Kohle vor allem durch Dehydratisierung und Decarboxylierung einen deutlich geringeren Sauerstoff- und Wasserstoff-Anteil als die Ausgangsbiomasse.<sup>[20]</sup> In der elementaren Zusammensetzung ähnelt die HTC-Kohle der Braunkohle.<sup>[9, 29]</sup> Durch diese sowie anschließende Modifizierung z.B. durch Aktivierung ergibt sich ein weites Spektrum an Anwendungen, die in zwei Bereiche die energetische und die stoffliche Nutzung eingeteilt werden. Ersteres ist durch die im Vergleich zu Ausgangsbiomasse höhere Energiedichte der HTC-Kohle, die von den Prozessbedingungen und dem verwendeten Ausgangssubstrat abhängig ist, interessant.<sup>[9, 12b, 30]</sup> In der Literatur wird diese Anwendung kontrovers diskutiert. Zwar ist für die Trocknung der HTC-Kohle weniger Energie notwendig als für das Ausgangssubstrat, dennoch benötigt der HTC-Prozess mit seinem im Vergleich hohen Anteil an Wasser deutlich mehr Energie.<sup>[9]</sup> Hinsichtlich der stofflichen Nutzung werden Anwendungsbereiche untersucht in denen vorwiegend fossile amorphe Kohlen und Ruße eingesetzt werden.<sup>[9, 31]</sup> So wird die Substitution fossiler Kohle durch HTC-Kohle als funktionelles Kohlenstoffmaterial,<sup>[26a]</sup> Bodenverbesserer und zur Kohlenstoffsequestrierung im Boden<sup>[19, 25, 32]</sup> analysiert. Unter funktionellen Kohlenstoffmaterialien werden unter anderem Adsorbentien,<sup>[33]</sup> Filtermaterialien,<sup>[34]</sup> Katalysatoren und -trägern<sup>[35]</sup> sowie Kohlenstoffelektroden<sup>[35a, 36]</sup> verstanden.<sup>[9]</sup>

Neben der HTC-Kohle wird auch Prozesswasser sowie ein geringer Anteil an Prozessgas (ca. 5-7 %) gebildet.<sup>[9, 37]</sup> Das Prozessgas beinhaltet vorwiegend Kohlenstoffdioxid, etwas Methan und Kohlenstoffmonoxid sowie Spuren an Wasserstoff.<sup>[9]</sup> Die Anteile an Prozesswasser und HTC-Kohle, sind stark vom eingesetzten Biomasse:Wasser-Verhältnis abhängig.<sup>[37]</sup> Auf Grund der Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen ist die genaue Analyse der Bestandteile des

HTC-Prozesswassers komplex. So wies T. Worriescheck im Rahmen seiner Doktorarbeit mit einem Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer in Prozesswassern einer HTC mit Cellulose und Lignin 541 Verbindungen nach, die unabhängig vom Mischungsverhältnis gebildet werden.<sup>[38]</sup> Hauptbestandteile des Prozesswassers sind nicht polymerisierte Hydrolyse-Produkte wie organische Säuren (vorwiegend Lävulin-, Ameisen- und Essigsäure), stickstoffhaltige Verbindungen (Amide, Amine) sowie Furfurale.<sup>[9, 39]</sup> Die Analyse der organischen Säuren erfolgt beispielsweise durch Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer.<sup>[39]</sup> Die genaue Zusammensetzung und die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen ist sowohl von der eingesetzten Biomasse als auch von den Reaktionsbedingungen abhängig. Auf diese Weise ergibt sich ein TOC-Gehalt (*engl. Total Organic Carbon*) von 9-36 g/L.<sup>[9]</sup> Für eine industrielle Anwendung der HTC ist eine Aufreinigung bzw. Verwertung des Prozesswasser notwendig.

Die Reaktionstemperatur hat einen sehr großen Einfluss in der HTC, da sie durch das Zusammenspiel aus Temperatur und Druck im Autoklaven maßgeblich die Eigenschaften des Wassers beeinflusst. So resultieren höhere Bedingungen (innerhalb des subkritischen Bereichs) in einer geringeren Viskosität des Wassers, was wiederum ein Eindringen in die Biomasse und somit auch die Hydrolyse begünstigt.<sup>[20]</sup> Mit der Temperatur nimmt ebenfalls das Ionenprodukt zu, sodass bevorzugt ionische Reaktionen ablaufen.<sup>[18]</sup> Wagner et al. und Stober et al. zeigten, dass sowohl die Dichte als auch die Viskosität von Wasser mit steigender Temperatur und steigendem Druck abnimmt. Hierbei ist auffällig, dass der Einfluss der Temperatur größer ist als der Einfluss des Drucks.<sup>[40]</sup> Der hohe Druck fördert vor allem Dehydratisierung, Decarboxylierung und Kondensation.<sup>[41]</sup> Dies ist unter anderem in der elementaren Zusammensetzung und im Van-Krevelen-Diagramm zu erkennen. Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt das H/C bzw. O/C Verhältnis<sup>[9, 30, 42]</sup> und der Carbonisierungsgrad steigt.<sup>[9, 42d]</sup> Es kommt ebenfalls zu einer vermehrten Bildung von Sekundär-Kohle.<sup>[43]</sup> Ist die Reaktionstemperatur jedoch zu hoch nimmt die Ausbeute an HTC-Kohle durch Oxidation, sogenannte Sekundär-Zersetzung, ab.<sup>[42d]</sup> Zu niedrige Reaktionstemperaturen führen zu Pyrolyse-ähnlichen Prozessen.<sup>[21b]</sup> Im Vergleich zur Temperatur ist der Einfluss der Zeit deutlich geringer, dennoch resultieren lange Reaktionszeiten in einer größeren Ausbeute an Sekundär-Kohle.<sup>[12b, 44]</sup> Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der pH-Wert. So resultiert die Verringerung des pH-Wertes in einer erhöhten Carbonisierung bei einer größeren Ausbeute, während die Erhöhung des pH-



Wertes den gegenteiligen Effekt hat.<sup>[9, 45]</sup> Bei einem sauren pH-Wert, laufen Säure-katalysierte Reaktionen, wie die Dehydratisierung von Glucose zu 5-HMF, bevorzugt ab. Unter basischen Bedingungen kommt es vorwiegend zur Umsetzung von Glucose in Carbonsäuren.<sup>[46]</sup>

Die HTC-Kohle wird in der Literatur häufig auch als Hydrokohle bezeichnet. Um eine klare Abgrenzung zu den Hydrolyse-Produkten zu schaffen, wird in dieser Arbeit der Ausdruck HTC-Kohle verwendet.

## 2.2 Modifizierungen während der Hydrothermalen Carbonisierung

Wie schon in 2.1 erwähnt ist es möglich, die Eigenschaften der HTC-Kohlen durch Zugabe an Additiven während der HTC zu beeinflussen. So läuft beispielsweise durch Zugabe von Brønstedt-Säuren die Carbonisierung intensiver ab, was in einem geringeren O/C-Verhältnis der HTC-Kohle resultiert. Hierbei sind katalytische Mengen von Acrylsäure, Essigsäure, Phosphorsäure oder Zitronensäure ausreichend.<sup>[47]</sup> Template werden verwendet, um eine definierte Morphologie zu erhalten. Als harte Template werden z.B. Silikon-Sphären oder Graphenoxid eingesetzt. Ein Beispiel für ein weiches Templat bildet 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid.<sup>[47]</sup>

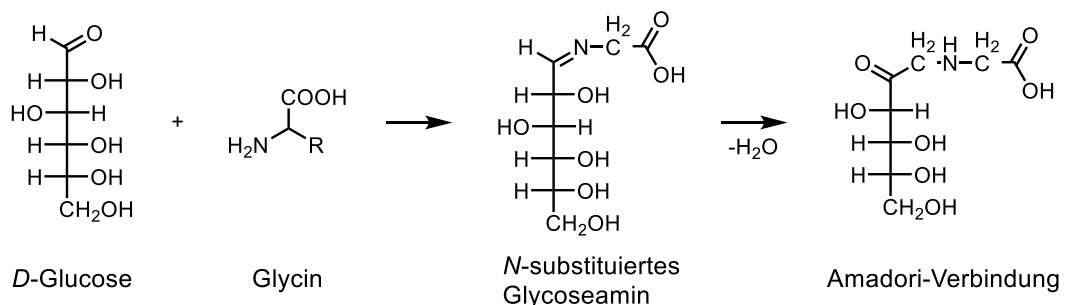


Abb. 2.3: Bildung von Amadori-Verbindung aus Glycin und *D*-Glucose.

Ebenfalls ist es möglich eine chemische Modifizierung durch Einbau von Heteroatomen zu erzielen.<sup>[47]</sup> So wird unter anderem Wasserstoffperoxid zugesetzt, um Sauerstoff in die HTC-Kohle einzubauen.<sup>[48]</sup> Um Stickstoff einzugliedern werden Proteine oder Salze wie Ammoniumchlorid verwendet. Proteine werden in der HTC durch Decarboxylierung in Aminosäuren (z.B. Glycin) zersetzt, die wiederum mit den Abbauprodukten von Kohlenhydraten wie Cellulose (z.B. Glucose) zu sogenannten Amadori-Verbindungen reagieren (vgl. Abb. 2.3).<sup>[49]</sup> Diese bilden durch Dehydratisierung und Kondensation Imine und Pyrazin-Derivate.<sup>[50]</sup> Gleichzeitig werden ebenfalls Imine über die Kondensation von

Carbonylgruppen in z.B. Aldehyden oder Furanen mit Aminen dargestellt.<sup>[51]</sup> Die Imine werden auch als Schiff'sche Basen bezeichnet und reagieren über Dehydratisierung sowie Ringschluss-Reaktionen zu heterozyklischen Verbindungen, wie Pyrazine oder Pyrrole.<sup>[52]</sup> So wiesen Zhuang et al. Pyrrole in HTC-Kohlen aus Abwasser nach.<sup>[53]</sup> Laut den Erkenntnissen von Li et al. werden auch die Schiff'schen Basen selbst in die HTC-Kohle eingebaut. Sie wiesen auf der Oberfläche von HTC-Kohlen einer Carbonisierung von Proteinen mit Kohlenhydraten die Imin-Gruppe (-C=N) nach.<sup>[54]</sup> HTC-Kohlen aus lignocellulosen Biomassen beinhaltet auch Mannichbasen. Diese werden aus den Phenolen des Lignins, Aldehyden und Aminen gebildet. Auf diese Weise entsteht eine HTC-Kohle mit einem hohen Stickstoffgehalt.<sup>[55]</sup>

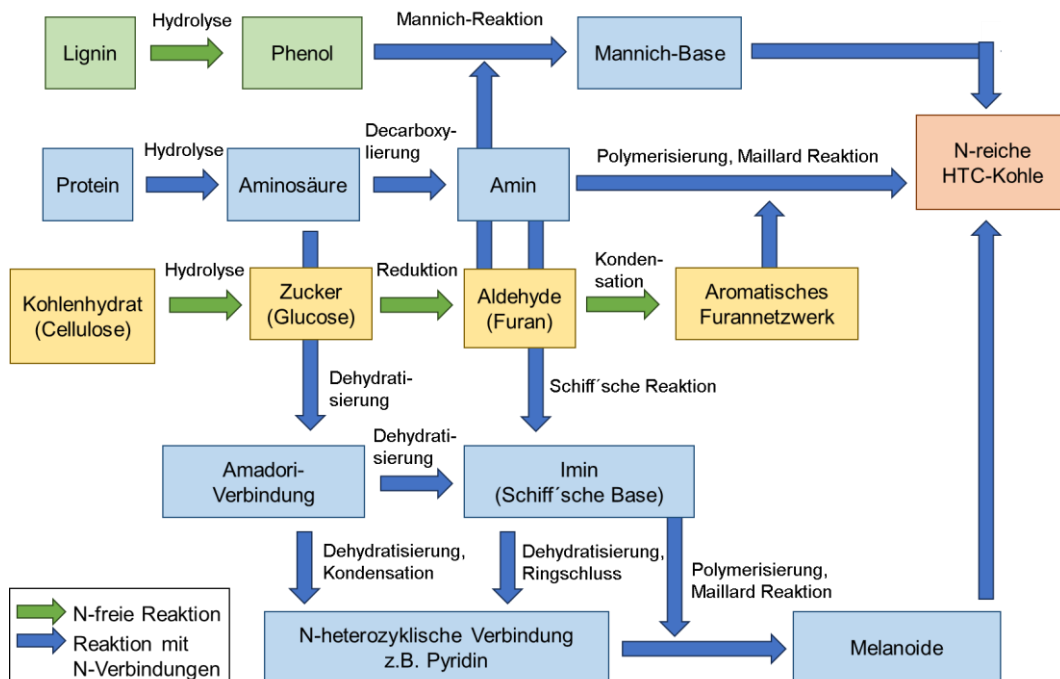


Abb. 2.4: Abbildung Reaktionen in Gegenwart von Stickstoff-Verbindungen. In Anlehnung an Leng et al.<sup>[55b]</sup>

In Abb. 2.4 sind die aufgeführten Reaktionen schematisch dargestellt. Bei der Stickstoff-Modifizierung von HTC-Kohle ist nicht nur der Gehalt an Stickstoff im Ausgangssubstrat, sondern auch die Art an Stickstoff ein Einflussfaktor.<sup>[56]</sup> Einen entscheidenden Einfluss hat die Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse. So beinhalten die HTC-Kohlen aus Proteinen durch die Decarboxylierung vorwiegend Stickstoff in Form von Aminen, während die HTC-Kohlen aus Kohlenhydraten durch die Maillard-Reaktion überwiegend pyridinische und pyrrolische Stickstoffverbindungen enthalten.<sup>[55b]</sup> Wird die HTC mit einer Mischung aus Kohlenhydraten und Proteinen durchgeführt, laufen beide Reaktionen parallel ab, wobei die

Maillard-Reaktion überwiegt.<sup>[54]</sup> Die Addition von anorganischen Salzen hat einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Prozesswassers und die Morphologie sowie Oberflächenstruktur der HTC-Kohle.<sup>[33a, 57]</sup> Auf diese Weise werden hoch poröse Kohlen gebildet.<sup>[33a, 58]</sup> So stellten Fehler et al. durch eine HTC mit Glucose bei 180 °C für 12 h unter anderem mit Zusatz des eutektischen Gemisches aus Lithiumchlorid und Zinkchlorid ohne weitere Aktivierung eine HTC-Kohle mit einer spezifischen Oberfläche von bis zu 650 m<sup>2</sup>/g dar. Die Ursache hierfür liegt in der stabilisierenden Wirkung der Ionen auf die Oberfläche der Mikrosphären und damit einhergehend die Hemmung des Kugelwachstums sowie der Ostwald-Reifung. Auf diese Weise wird eine hohe Anzahl an Mikrosphären ausgebildet, die sich zusammenschließt und in porösen Strukturen resultiert.<sup>[33a]</sup> Des Weiteren katalysieren Lewis-Säuren wie Eisenchlorid (FeCl<sub>2</sub> oder FeCl<sub>3</sub>) Reaktionen der HTC.<sup>[57a]</sup> Als eine weitere Ursache wird die Hydrathülle der Ionen aufgeführt, durch die die Struktur des Wassers beeinflusst wird. Dieser ionenspezifische Effekt wird vor allem im Zusammenhang mit der Reihe der Hofmeister-Salze verwendet.<sup>[59]</sup>

	<b>Kosmotrop</b>				<b>Destabilisierend</b>				<b>Chaotrop</b>	
	<b>„salting-out“</b>				<b>„salting-in“</b>					
<b>Anion:</b>	F <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CHCOO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	CNS <sup>-</sup>		
<b>Kation:</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>

Abb. 2.5: Hofmeister Reihe abgeändert nach Cacaee1997<sup>[60]</sup>

Reihenfolge der Salze (vgl. Abb. 2.5) in der Hofmeister-Reihe erfolgt anhand der Wirkung der Ionen auf die Fällung von Proteinen aus wässriger Lösung.<sup>[60]</sup> Hierbei werden sowohl Anionen als auch Kationen in chaotrop und kosmotrop unterteilt.<sup>[59-61]</sup> Bereits 1888 publizierten sowohl Lewith als auch Hofmeister, stark abweichende Löslichkeiten von Proteinen in Gegenwart von verschiedenen neutralen Salzen.<sup>[60, 62]</sup> So beobachteten Schein et al. nach der Erhöhung der Konzentration an Kaliumchlorid um 50 mM einen Anstieg der Löslichkeit der T7 RNA-Polymerase um den Faktor 20.<sup>[63]</sup> Auch Inouye et al. wiesen eine erhöhte Löslichkeit von Thermolysin (Faktor 10) durch Zugabe von Natriumchlorid (2-2.5 M) nach. Die Addition von Lithiumchlorid und Natriumiodid (5 M) resultierte in einer Löslichkeit von 20-50 mg/mL.<sup>[64]</sup> Die Ursache war zu dem Zeitpunkt unbekannt. In den folgenden Jahrzehnten wurde viel am Verständnis der Prozesse beim Lösen von Polymeren, wie Proteinen und an den Einflüssen der Salze geforscht (vgl. Voet,<sup>[65]</sup> Green,<sup>[66]</sup> Setschenow,<sup>[67]</sup> Darmois,<sup>[68]</sup> Hippel & Wong<sup>[69]</sup>).<sup>[60]</sup> Vor allem die Untersuchungen der grundlegenden Konzepte Solvation und Wechselwirkungen der Ionen trieben die Forschung an dem Phänomen voran, das bis heute noch nicht vollständig aufgeklärt ist.<sup>[61a]</sup> Ein Ansatz ist, dass die Salze durch ihre

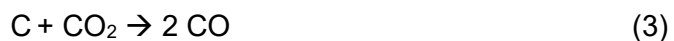
Hydrathülle unter anderem die Wasserbrückenbindungen innerhalb des Wassers beeinflussen und somit die Eigenschaften des Wassers verändern. In diesem Zusammenhang werden chaotrope Salze als „Strukturbrecher“ bezeichnet. Sie sorgen für eine Verzerrung des Netzwerks der Wasserstoffbrückenbindungen und sorgen so für ein besseres Eindringen des Wassers in das Protein.

Dies resultiert in einer besseren Löslichkeit des Proteins und wird wiederum als „salting-in“-Effekt bezeichnet.<sup>[59]</sup> Die Ursache hierfür ist vermutlich auf die geringe Ladungsdichte und somit schwache Bindungen des Wassers an die Ionen des Salzes zurückzuführen. So führen Salze mit einer hohen Ladungsdichte zu einer Stabilisierung des Netzwerks des Wassers. Sie werden folglich als „Strukturbildner“ oder auch kosmotrope Salze bezeichnet und haben einen „salting-out“-Effekt zur Folge.<sup>[59]</sup> Dieser Ansatz erklärt jedoch lediglich die Wirkung des Salzes auf Wasser, allerdings nicht auf unterschiedliche Makromoleküle in wässriger Lösung. Die Ursache hierfür wird auf die Grenzfläche zwischen Makromolekül und Wasser zurückgeführt.<sup>[61a]</sup> So kommt es durch spezifische Wechselwirkungen mit den Oberflächen der Makromoleküle zur Anreicherung bzw. Abreicherung an Salz.<sup>[70]</sup> Li et al wiesen bei HTC-Kohlen einer HTC mit Saccharose für alle untersuchten Salze größere Mikrosphären als ohne Salzzusatz nach. Die Größe der Mikrosphären erhöht sich analog der Hofmeister-Reihe durch chaotrope Salze (KBr, KI) mit Ausnahme von KSCN. Zusätzlich wurde für chaotrope Salze durch den „salting-in“-Effekt eine geringere Ausbeute nachgewiesen. Analog resultiert der Einsatz von kosmotropen Salzen durch „salting out“ in höheren Ausbeuten.<sup>[57c]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Bariumiodid und Diammoniumhydrogenphosphat auf die Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose, Lignin und Maisstärke untersucht (vgl. 5.1).

### 2.3 Modifizierung im Anschluss an die Hydrothermale Carbonisierung – verschiedene Aktivierungsmethoden

Durch eine nachgeschaltete Aktivierung der HTC-Kohlen ist es möglich hochporöse Kohlen herzustellen.<sup>[71]</sup> Die Aktivierungsmethoden werden in thermische, chemische und physikalische Aktivierung unterteilt. Bei der *thermischen Aktivierung* wird die spezifische Oberfläche durch Decarboxylierung und Aromatisierung erhöht. Die Kohle wird hierfür in Gegenwart eines inerten Gases erhitzt. Diese Methode ähnelt der Pyrolyse.

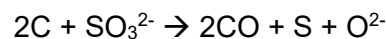
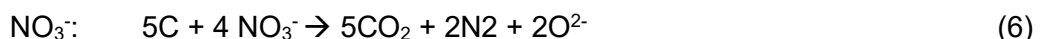
Die *physikalische Aktivierung* wird bei 350-1000 °C in Gegenwart von oxidierenden Gasen durchgeführt. Als Oxidationsmittel werden hierbei Kohlenstoffdioxid oder Wasserdampf verwendet.<sup>[71]</sup> Hierbei unterliegt Kohlenstoff durch den Wasserdampf einer Gasbildung bei der er zunächst zu Kohlenstoffmonoxid oxidiert wird (Formel 1). Anschließend erfolgt die weitere Oxidation zu Kohlenstoffdioxid (Formel 2). Die Bildung von Kohlenstoffdioxid ermöglicht bei hohen Temperaturen (800-1100 °C) zusätzliche Gasbildung durch die Boudouard-Reaktion (Formel 3).<sup>[72]</sup> Diese Reaktionen zeigen eine gewisse Selektivität. So reagiert auf Grund seiner Instabilität ungeordneter Kohlenstoff, der nicht Teil des Gerüsts der HTC-Kohle ist, zuerst. Auf diese Weise wird die Oberfläche unregelmäßig verändert, was in der Ausbildung von Poren und somit größerer spezifischer Oberfläche resultiert.<sup>[72a]</sup>



Insgesamt wird die Ausbildung von Porosität in drei Wege unterteilt. Zum einen die Aufweitung von bereits während der Carbonisierung gebildeter Poren, zum anderen die Bildung neuer Poren durch selektive Gasbildung und das Öffnen von blockierten Poren. Ursache für die Blockade ist hierbei vorwiegend ungeordneter Kohlenstoff. Große Einflussfaktoren der Aktivierung bilden durch die resultierende Gasbildung und den sogenannten Burn-off die Aktivierungszeit und -temperatur. So wiesen McEnaney et al. bei der Wasserdampf-Aktivierung einer Cellulose-Kohle mit steigendem Burn-off auch einen Anstieg des mikroporösen und nicht-mikroporösen Volumens nach.<sup>[72b]</sup> Des Weiteren wird die Aktivierung durch Zusatz von beispielsweise anorganischen Salzen beeinflusst. Nakagawa et al. untersuchten den Einfluss der Imprägnierung von carbonisiertem Polyethylenterephthalat mit anorganischen Salzen wie Calciumnitrat und anschließende Aktivierung mittels Wasserdampf (850 °C). Während kein signifikanter Einfluss auf den Burn-off nachgewiesen wurde, führte der Einsatz von Salz zu einem Mesoporenvolumen von 0.27 cm<sup>3</sup>/g im Vergleich zu 0.13 cm<sup>3</sup>/g ohne Salz-Zusatz. Insgesamt wurde für die Kohlen der Aktivierung mit Salz-Additiv eine breitere Porengrößenverteilung nachgewiesen als ohne.<sup>[73]</sup>

Bei der *chemischen Aktivierung* werden die Kohlen zunächst mit Aktivatoren wie beispielsweise Phosphorsäure, Zinkchlorid oder auch Kaliumhydroxid imprägniert und anschließend thermisch behandelt. Die Temperaturen variieren je nach

Methode stark (üblich: 450-900 °C). Auf diese Weise werden hoch poröse Kohlen mit spezifischen Oberflächen über 3600 m<sup>2</sup>/g hergestellt.<sup>[71, 74]</sup> Bei Phosphorsäure und Zinkchlorid handelt es sich um gängige Dehydrierungsreagenzien, wobei auf Grund der unterschiedlich starken Korrosion Phosphorsäure präferiert wird. Kaliumhydroxid wirkt in der Aktivierung als Oxidationsmittel.<sup>[71]</sup> Wie bei der physikalischen Aktivierung hat hier ebenfalls die Aktivierungstemperatur einen großen Einfluss. Laine et al. und Jagtoytan et al. untersuchten den Einfluss der Temperatur (150-650 °C) bei einer Aktivierung verschiedener lignocellulöser Biomassen unter Addition von Phosphorsäure. Hier führte eine Erhöhung der Temperatur von 200 °C bis zu 450 °C bei allen untersuchten Biomassen zu größeren spezifischen Oberflächen. Eine Temperaturerhöhung über 450 °C hinaus resultierte vor allem mit Weiß-Eiche und Kokosnussschalen in einer Abnahme der spezifischen Oberfläche durch einen Kollaps des Porensystems.<sup>[75]</sup>



Der Mechanismus der Aktivierung mit Phosphorsäure ist nicht abschließen geklärt. Hypothesen besagen, dass Phosphorsäure nicht nur als saurer Katalysator die Spaltung von Bindungen und die Vernetzungsreaktionen fördert, sondern auch als Reaktant agiert, der Phosphat- und Polyphosphat-Brücken ausbildet. Laut Jagtoytan und Derbyshire sorgt letzteres für ein Ausdehnen des Zellmaterials und führt auf diese Weise zur Ausbildung eines Porensystems.<sup>[75a, 76]</sup> Weitere Aktivierungsreagenzien bilden anorganische Salze, wie z.B. Kaliumchlorid. Liu und Antonietti stellten mit einer Mischung aus Lithiumchlorid und Kaliumchlorid sowie dem Zusatz verschiedener Nichtmetalloxide bei 900 °C aktivierte Kohlen dar. Die höchste spezifische Oberfläche wurde mit 1912 m<sup>2</sup>/g unter Zusatz von Kaliumnitrat die kleinste mit 64 m<sup>2</sup>/g unter Zusatz von Kaliumhydrogenphosphat erhalten. Liu und Antonietti führten die Erhöhung der Oberfläche auf die Oxidation des Kohlenstoffs der Oberfläche durch das Anion der Nichtmetalloxide z.B. Hydroxid oder Nitrat zurück (vgl. Formel 4–9).<sup>[58]</sup>

Auf Grund der Oxidation durch die Gase ist der Terminus physikalische Aktivierung umstritten. In dieser Arbeit wird daher die Bezeichnung Wasserdampf-Aktivierung verwendet.

## 2.4 5-Hydroxymethylfurfural

5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ist eine Plattformchemikalie, die unter anderem in der Pharmazie,<sup>[77]</sup> Kunststoff-<sup>[78]</sup> sowie Kosmetikindustrie<sup>[77c]</sup> in den Synthesen einer Vielzahl an Verbindungen Anwendung findet. In Abb. 2.6 sind 5-HMF und seine möglichen Produkte bzw. Anwendungsbereiche dargestellt. 5-HMF beinhaltet eine Hydroxy- sowie Aldehyd-Gruppe an einem Furan-Ring. Die Oxidation der beiden funktionellen Gruppen resultiert in einer Dicarboxylsäure oder einem Diol, welche für die Synthese von Polymeren eingesetzt werden. So wird 2,5-Furandicarboxylsäure (FDCA) an Stelle von Terephthalsäure in der Herstellung von Polyethylen-Furanoat (PEF) eingesetzt.<sup>[78a-d]</sup> Mit 2,5-Diformylfuran (DFF) führt die Oxidation der Hydroxyl-Gruppe zu einem Monomer für die Synthese von Polyimiden oder Phenolharzen.<sup>[78e-g]</sup>

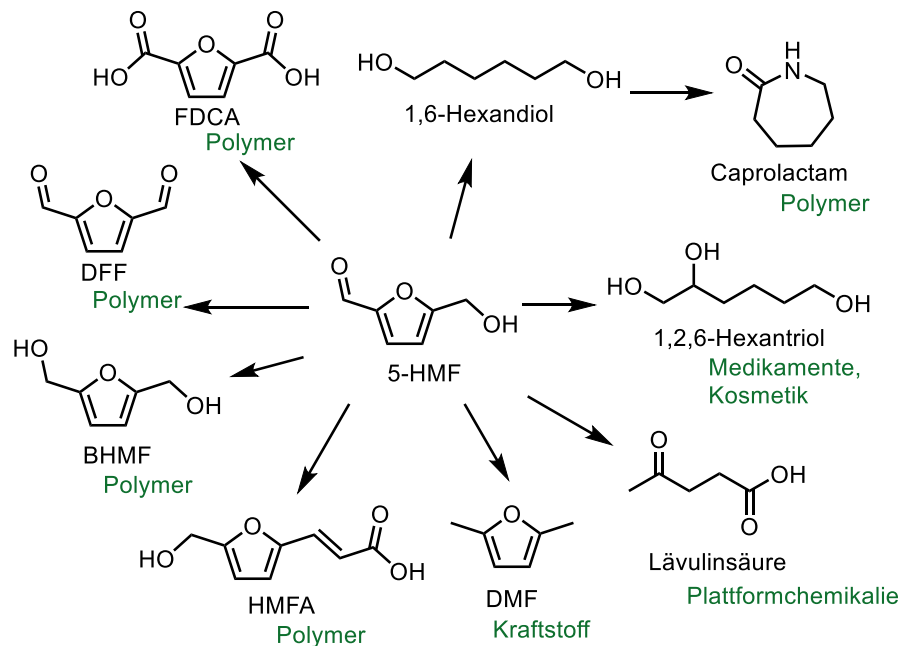


Abb. 2.6: Produkte aus 5-HMF und Anwendungsbereiche (grün). In Anlehnung an Krawielitzki et al.<sup>[78e]</sup>

Durch Reduktion der Aldehydgruppe wird das Diol 2,5-Bishydroxymethylfuran (BHMf) gebildet, das unter anderem zur Herstellung von Polymeren und Medikamenten verwendet wird.<sup>[78e, 79]</sup> Wird 5-HMF mit Malonsäure umgesetzt entsteht 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure (HMFA), die bei der Herstellung von

Polymeren mittels Lipase-Katalyse eingesetzt wird.<sup>[80]</sup> Die Reaktion von 5-HMF zu 1,6-Hexandiol führt zu einem wichtigen Zwischenprodukt in der mehrstufigen Synthese des Thermoplasten Polycaprolacton.<sup>[78h-j]</sup> Des Weiteren wird aus 1,6-Hexandiol und Ammoniak Caprolactam hergestellt, was wiederum zu Nylon-6 umgesetzt wird.<sup>[78i]</sup> Die leichte Umsetzung von 5-HMF in Lävulinsäure resultiert in einer weiteren Plattformchemikalie, die beispielweise in der organischen Chemie oder Textilindustrie Anwendung findet.<sup>[78e, 81]</sup> So wird sie beispielsweise zu Acrylsäure oder Diphenolsäure umgesetzt.<sup>[81]</sup> Aufgrund des Furan-Rings ist 5-HMF auch für die Darstellung biologisch aktiver Produkte der Pharmaindustrie interessant.<sup>[77]</sup> So synthetisierten beispielsweise Lewis et al. ausgehend von 5-HMF verschiedene Amin-Derivate und untersuchten diese hinsichtlich ihrer Hemmung der 5-Lipoxygenase und des Histamin-H1-Rezeptor-Antagonisten.<sup>[77a, 77b]</sup> Durch die Aldehyd-Gruppe weist 5-HMF ähnliche Eigenschaften wie Formaldehyd auf und wird als dessen Ersatz diskutiert.<sup>[78e]</sup> Ein weiteres Produkt aus 5-HMF bildet 1,2,6-Hexanetriol, das bei der Herstellung von Medikamenten und Kosmetika eingesetzt wird.<sup>[77c]</sup> Ein zusätzlicher Anwendungsbereich ist die Synthese von 2,5-Dimethylfuran (DMF).<sup>[82]</sup> DMF weist einen 40 % höheren Energiedichte und einen 20 °C höheren Siedepunkt als Ethanol auf, was es als Kraftstoff interessant macht.<sup>[82b]</sup>

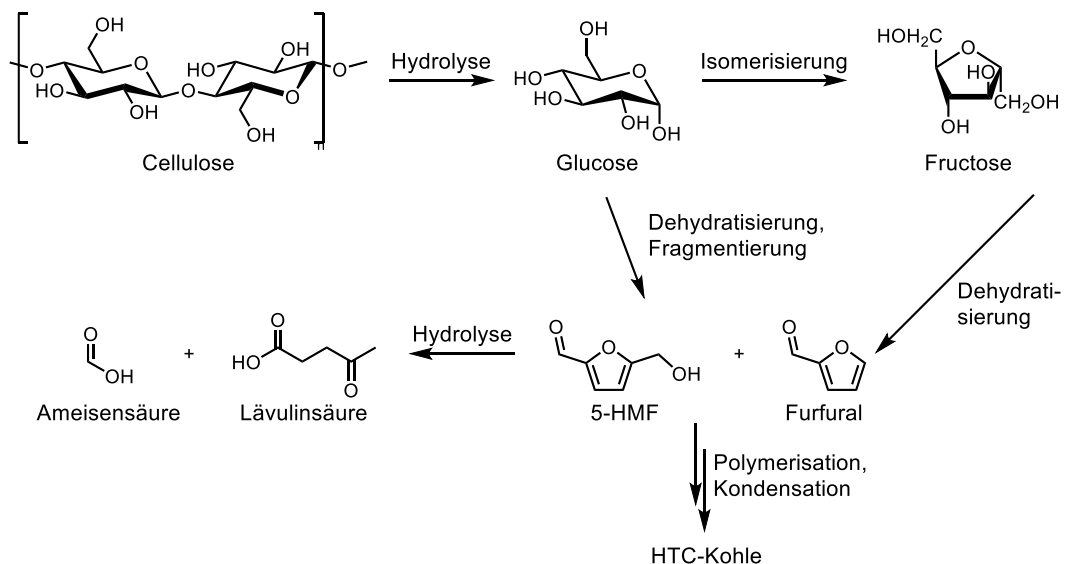


Abb. 2.7: Synthese von 5-HMF aus Cellulose inklusive Nebenreaktionen. In Anlehnung an Fang et al.<sup>[83]</sup>

5-HMF wurde bereits 1895 von Düll<sup>[84]</sup> nach dem Erhitzen von Inulin unter Druck mit Oxalsäure erhalten und von Kiermeyer<sup>[85]</sup> untersucht.<sup>[86]</sup> Die Herstellung von 5-HMF erfolgt katalytisch aus Fructose,<sup>[85]</sup> <sup>[87]</sup> Glucose,<sup>[87]</sup> Inulin<sup>[84-85]</sup> oder Saccharose<sup>[83, 85, 86b, 88]</sup> Im Laufe der Zeit wurden viele Methoden zur Synthese von



5-HMF entwickelt bei denen unter anderem sowohl heterogene als auch homogene saure Katalysatoren in wässrigem Medium verwendet und in zahlreichen Publikationen sowie Reviews veröffentlicht wurden.<sup>[86b, 88-89]</sup> Als Katalysatoren für die Dehydratisierung werden neben organische Säuren, wie Ameisensäure<sup>[90]</sup> oder Oxalsäure,<sup>[84-85]</sup> und anorganischen Säuren, wie Schwefelsäure<sup>[77c, 91]</sup> auch Salze sowie Metallverbindungen, wie Zink- oder Aluminiumchlorid<sup>[77c]</sup> eingesetzt.<sup>[83, 86b]</sup> Herausforderungen der Synthese sind die Nebenreaktionen: zum einen die Polymerisierung zu Huminsäuren, zum anderen die Hydrolyse des 5-HMFs zu Lävulinsäure und Ameisensäure. Letzteres wird durch Verwendung eines nicht wässrigen Mediums verhindert.<sup>[77c, 92]</sup> Neben Wasser werden organische Lösemittel und ionische Flüssigkeiten als Lösemittel eingesetzt.<sup>[83]</sup> So wurde bei einer mit Ameisensäure katalysierten Dehydratisierung von Fructose (pH 3) bei 175 °C für 1 h Ausbeuten an 5-HMF von 50-60 % erhalten,<sup>[90]</sup> während sowohl die homogen als auch heterogen katalysierte Dehydratisierung von Fructose in organischen Lösemitteln zu Ausbeuten über 90 % führte.<sup>[93]</sup> Obwohl sowohl die Synthese als auch die Chemie und Anwendung von 5-HMF gut erforscht sind, wird es auf Grund der notwendigen Rohstoffe nicht in großen Mengen hergestellt.<sup>[94]</sup> Da industriell als Rohstoff vor allem Korn und Zuckerrohr verwendet werden, besteht ein Konflikt zur Lebensmittelindustrie (Teller-Tank-Diskussion).<sup>[94-95]</sup> Auf Grund dessen gewinnt der Einsatz von nicht essbaren lignocellulösen Biomassen, wie beispielsweise Reisstroh an Interesse.<sup>[95-96]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die Anreicherung von 5-HMF im Prozesswasser einer HTC mit Maisstärke und dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis untersucht (vgl. Kap. 7.1.1, Kap. 7.1.2). Die Erkenntnisse zur Separation des 5-HMFs sowie dessen Umsetzung sind in Kap. 7.1.3 dargestellt.

### 2.5 *Chlorella vulgaris*

*Chlorella vulgaris* ist eine von 8000 Chlorophyta (Grünalgen).<sup>[97]</sup> Sie besteht aus sphärischen Zellen mit einem Durchmesser von 2-10 µm.<sup>[98]</sup> Unter den entsprechenden Bedingungen (25-30 °C, pH = 6-7) zeichnet sie sich durch ein schnelles, Wachstum aus.<sup>[99]</sup> Die Sporulation erfolgt unter Ausbildung von vier Tochterzellen in der Mutterzelle und wird durch Aufbrechen der Mutterzelle abgeschlossen. Die Inhaltstoffe der Mutterzelle werden von den Tochterzellen als Nährstoffe verwertet.<sup>[98a]</sup>

Die Kultivierung von Algen erfolgt autotroph, heterotroph oder mixotroph.<sup>[100]</sup> Die *autotrophe Kultivierung* findet bei Belichtung statt. Hierbei nutzen die Mikroalgen das Licht als Energie- und Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoff-Quelle (Photosynthese). Wird zusätzlich zu natürlichem Licht noch eine künstliche Beleuchtung eingesetzt, wird das Wachstum der Alge deutlich beschleunigt.<sup>[100]</sup> Bei der *heterotrophen Kultivierung* werden gelöste organische Verbindungen an Stelle von Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle eingesetzt.<sup>[101]</sup> Vor allem Zucker, wie Glucose, aber auch organische Säuren, wie Essigsäuren und Aminosäuren werden als Kohlenstoffquelle eingesetzt.<sup>[102]</sup> Die Aufnahme organischer Säuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure erfolgt parallel mit dem Transport von Protonen durch ein Transport-Protein (mct1).<sup>[103]</sup> Abgesehen von der Kohlenstoffquelle sind die Nährmedien identisch mit denen der autotrophen Zucht.<sup>[104]</sup> Im Nährmedium sind vor allem Nitrat und Phosphat sowie Calcium-, Magnesium- und Eisensalze enthalten. Des Weiteren werden Spurenelemente, wie Kupfer, Zink, Mangan und Molybdän als Salze verwendet.<sup>[102]</sup>

Bei der *mixotrophen Kultivierung* werden sowohl Kohlenstoffdioxid als auch gelöste organische Substanzen aufgenommen, sie stellt also eine Kombination aus autotrophen und heterotrophen Bedingungen dar. Auf diese Weise laufen Zellatmung und Photosynthese gleichzeitig ab und resultiert so in hohen Wachstumsraten.<sup>[101b, 105]</sup> Des Weiteren ist *Chlorella vulgaris* den äußeren Bedingungen gegenüber sehr tolerant.<sup>[99c]</sup> So ist die Süßwasseralge dazu in der Lage sich auch in salzhaltigen Medien zu vermehren.<sup>[101b]</sup> Durch ihre Anpassungsfähigkeit und mixotrophe Lebensweise wird *Chlorella vulgaris* für die Aufreinigung von Gewässern untersucht.<sup>[70, 106]</sup> So reduzierten Ebrahimian et al. den chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) von primärem Abwasser durch die Kultivierung von *Chlorella vulgaris* um 100 %.<sup>[99c]</sup> Auch Du et al. zeigten mit einer Reduktion des CSB's um 50.0-60.9 % die Aufnahme von Nährstoffen aus der wässrigen Phase einer HTC in die Mikroalge.<sup>[107]</sup> Auch in vorangegangene Arbeiten der Arbeitsgruppe Wark, wie z.B. meine Bachelorarbeit, wurde gezeigt, dass *Chlorella vulgaris* die Konzentration an organischen Verbindungen im Prozesswasser reduziert. So resultierte die Zucht in Prozesswasser einer HTC mit Schweine- und Rindergülle in einer Abnahme des Kohlenstoffgehaltes um bis zu 364 mg/L.<sup>[108]</sup>

Algen werden bereits seit den 1950ern kultiviert.<sup>[109]</sup> Hier für werden vor allem sogenannte „open pond“-Systeme verwendet.<sup>[109-110]</sup> Die Kultivierung erfolgt unter anderem für die Gewinnung von einzelligen Proteinen, Nahrungsergänzungsmitteln für Mensch und Tier sowie  $\beta$ -Carotinoide.<sup>[101b, 111]</sup> So besteht die Trocken-

masse von *Chlorella vulgaris* zu 40-60 % aus Proteinen, wodurch sie als Nahrungsquelle interessant ist.<sup>[111b, 112]</sup> Des Weiteren beinhaltet die Mikroalge Kohlehydrate, wie Stärke, Fette sowie Pigmente, hier vor allem Chlorophyll a und b.<sup>[113]</sup> Die Anreicherung von Stärke und Fetten ist für die Produktion von Bioethanol und -diesel von Bedeutung.<sup>[101b, 114]</sup> Beeinflusst wird die Anreicherung unter anderem durch die Nährstoffzufuhr. So hat neben weiteren Stressoren eine Limitierung des Stickstoffs eine große Produktion an Triglyceriden zur Folge.<sup>[115]</sup> Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht nur die Kultivierung von *Chlorella vulgaris* zur Reduktion der organischen Verbindungen im Prozesswasser verwendet, sondern auch an ausgewählten Proben die Anreicherung der Fettsäuren bestimmt.

## 2.6 Polyurethan

Polyurethane werden durch eine Polyadditions-Reaktion von einem Diisocyanat und einem Diol gebildet (vgl. Abb. 2.8).<sup>[116]</sup> Diese Polyaddition wurde bereits 1937 von O. Bayer untersucht.<sup>[116b, 117]</sup> Klassische Diisocyanate, die in der Herstellung von Polyurethan eingesetzt werden, sind Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluediisocyanat (TDI).<sup>[116b, 117b]</sup> Bei Polyolen handelt es sich um organische Verbindungen mit mehreren Hydroxyl-Gruppen. Hier bildet die Hydroxyl-Zahl, die in mg KOH/g angegeben wird, eine entscheidende Größe. Polyole werden in zwei Gruppen die Polyetherole und Polyesterole unterteilt. In der Herstellung von Polyurethanen finden vor allem Polyether Anwendung, da sie im Vergleich zum Einsatz von Polyestern zu Polyurethanen mit besserer Hydrolyse-Stabilität führen.<sup>[116b]</sup>

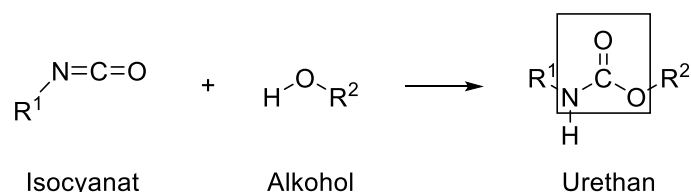


Abb. 2.8: Synthese von Polyurethan.<sup>[116a, 116b]</sup>

Bei der Herstellung von Polyurethan ist die Auswahl der Reaktionskomponenten entscheidend für die Eigenschaften des Produktes.<sup>[116]</sup> Auf diese Weise ist nicht nur die Herstellung von verzweigten oder unverzweigten Thermoplasten, sondern auch die Synthese von geschäumten, vernetzten Duroplasten möglich.<sup>[116a]</sup> So entstehen aus Diisocyanaten und Diolen, also Reaktionskomponenten mit der Funktionalität F=2, lineare Polymerketten, während höhere Funktionalitäten (F>2)

zu verzweigten Netzwerken führen. Sowohl Polyether als auch Polyester verschiedener Kettenlängen und Zusammensetzung finden in der PU-Synthese Anwendung. Auf diese Weise ist es bspw. möglich sowohl Elastomere als auch starre PU herzustellen, wodurch sich wiederum eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten ergeben.<sup>[116a, 116b]</sup>

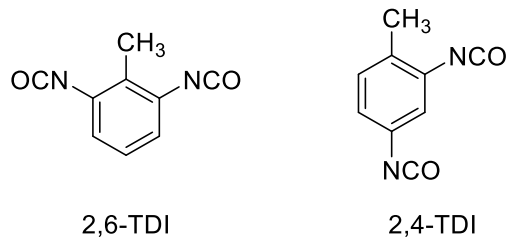


Abb. 2.9: Isomere von TDI.<sup>[116b]</sup>

Zur Herstellung von PU-Schäumen wird unter anderem die Reaktion des Isocyanats mit Wasser genutzt. Hierbei entsteht zunächst die Carbaminsäure, die anschließend unter Eliminierung von Kohlenstoffdioxid ein Amin bildet. Letzteres reagiert wiederum mit Isocyanat zu einer Harnstoff-Verbindung (vgl. Abb. 2.10).<sup>[116a, 117b]</sup>

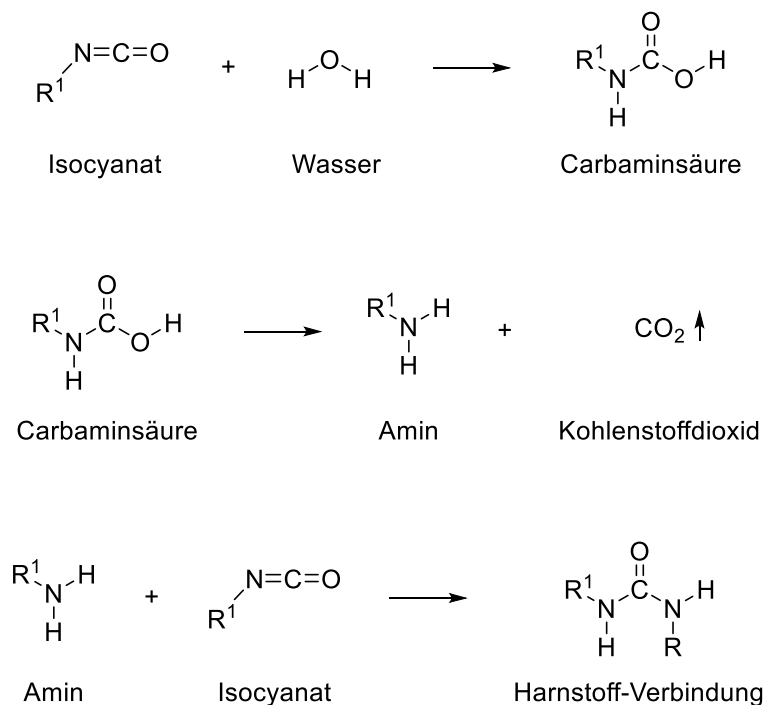


Abb. 2.10: Reaktion von Isocyanat mit Wasser sowie Folgereaktionen.<sup>[116a, 117b]</sup>

Auch die Reaktionen von Harnstoff und Urethan mit weiterem Isocyanat zu Allophanaten und Biureten sind wichtige Vernetzungsreaktionen (vgl. Abb. 2.11).<sup>[116a, 117b]</sup> Auf diese Weise entstehen Polyurethane, die weltweit vielseitig

eingesetzt werden. So wird es beispielsweise als Isolationsmaterial in Polster-Möbeln, als Dämmmaterial in Wänden sowie Dächern verwendet. Als thermoplastisches Polyurethan wird es in medizinischen Geräten oder Schuhen eingesetzt. Weitere Anwendungen bilden Beschichtungen, Einsatz als Klebstoff, Dichtstoff und Elastomer auf Fußböden oder in Autos.<sup>[118]</sup> Die Breite der Anwendungsbereiche ergibt sich neben weiteren Eigenschaften durch die Langlebigkeit.<sup>[118c, 119]</sup>

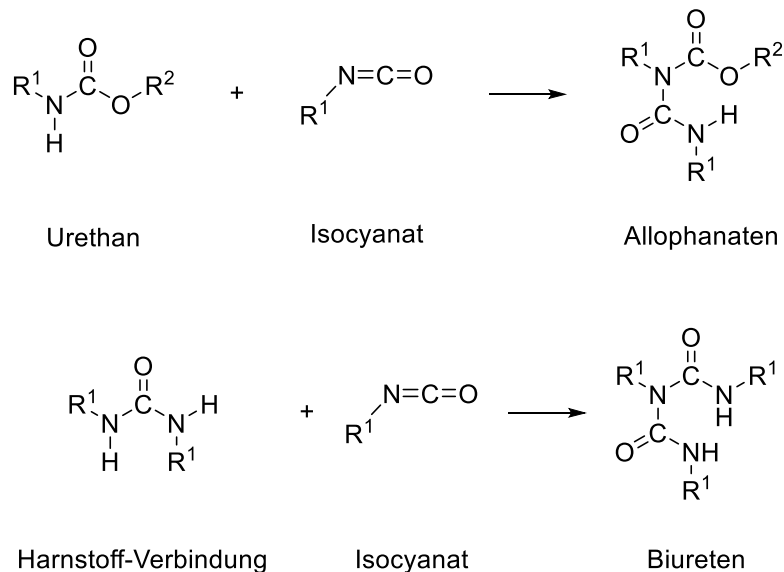


Abb. 2.11: Bildung von Biureten und Allophanaten aus Urethan und Harnstoff. <sup>[116a, 117b]</sup>

Auf Grund der Änderungen des rechtlichen Rahmens und des umwelttechnischen Anliegens, gewinnt das Recycling von Polyurethan an Aufmerksamkeit. Sowohl die steigenden Deponiekosten als auch die sinkende Menge an Deponieräumen fördern das Streben nach alternativen Recycling-Methoden.<sup>[118c]</sup> In der Industrie wurden bereits verschiedene Methoden entwickelt, um sowohl Abfälle aus der Produktion von PU-Produkten als auch ausgemusterte Produkte zu recyceln.<sup>[118c]</sup> Das recycelte PU wurde erfolgreich in Produkten wie Polster-Möbel, Kraftfahrzeuge, Bettzeug sowie weiteren Geräten eingesetzt.<sup>[118c, 120]</sup>

Die Recyclingmethoden werden in mechanisches Recycling, energetisches Recycling, chemisches Recycling und thermochemisches Recycling sowie Produktrecycling unterteilt.<sup>[118c, 120]</sup> Im Jahr 2021 wurden 63.6 % der Kunststoffabfälle energetisch und 36.3 % mechanisch sowie chemisch verwertet.<sup>[121]</sup> Mechanisches Recycling von PU beinhaltet zerkleinern (physikalische Behandlung) gefolgt von der Verarbeitung des gebildeten Pulvers als Filler in einem neuen Produkt.<sup>[118c]</sup> Die energetische Verwertung beinhaltet totale Oxidation.<sup>[118c]</sup> Auf diese Weise werden Energie und Strom und/oder gasförmige

Kraftstoffe sowie Öle, Kohlen und weitere Nebenprodukte hergestellt.<sup>[118c, 120]</sup> Bei chemischem und thermochemischem Recycling werden unter chemischer Behandlung Rohstoffe generiert, die in der chemischen Industrie eingesetzt werden.<sup>[118c]</sup>

Zu diesen Methoden zählen Verfahren wie Glycolyse, Hydrolyse, Pyrolyse und Hydrierung.<sup>[122]</sup> Glycolyse beschreibt die Reaktion von PU mit Diolen bei Temperaturen über 200 °C.<sup>[123]</sup> Es handelt sich hierbei um die am weitesten verbreitete chemische Recyclingmethode von PU. Sie findet vor allem bei flexiblen Schäumen und starrem PU Anwendung. Nach mehreren Stunden Reaktionszeit (2-15 h) bei 170-200 °C werden als Produkte unter anderem Polyole erhalten, die wiederum für die Herstellung von PU verwendet werden.<sup>[122-123]</sup> Häufig finden Diethylen- und Dipropylenglycol Anwendung.<sup>[122]</sup> Diethylenglycol wird vorwiegend im Verhältnis 1.5:1 mit PU umgesetzt.<sup>[123]</sup> Starre Schäume werden für mehrere Stunden bei 180-220 °C in siedendes Glycol mit Katalysator gegeben.<sup>[118c]</sup> Während eine Reaktionstemperatur unter 180 °C zu einer geringen Katalysatoraktivität führt, resultiert eine zu hohe Reaktionstemperatur über 220 °C in unerwünschten Nebenreaktionen bei denen Amine entstehen. Die Bildung von aromatischen Aminen ist für den Katalysator problematisch.<sup>[123]</sup>

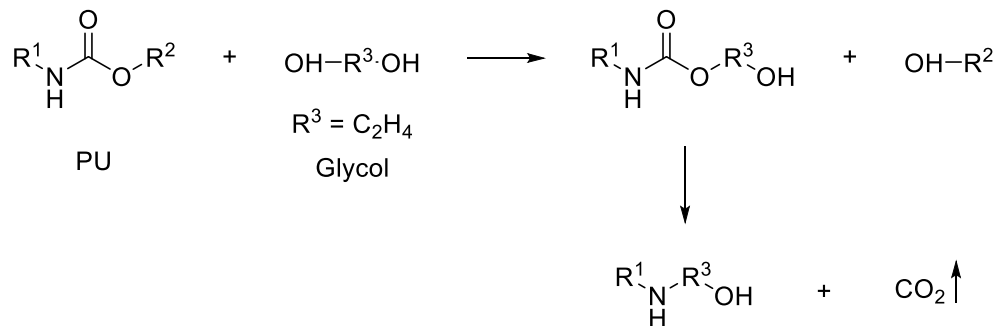


Abb. 2.12: Glycolyse von PU. In Anlehnung an Zia et al.<sup>[118c]</sup>

Als Katalysator finden unter anderem Kaliumhydroxid oder Kaliumacetat Anwendung.<sup>[122-123]</sup> Das Kaliumhydroxid sorgt für die Deprotonierung des Glycols, sodass ein Alkoholat entsteht, welches wiederum die Urethan-Gruppe des PU's nucleophil angreift.<sup>[122]</sup> Das Glycolyse-Produkt (Polyol) besitzt end-ständige Hydroxylgruppen, weshalb es auch als sekundäres Polyol bezeichnet wird. Dieses findet beispielsweise Anwendung in der Herstellung von Schäumen, Dichtungsmitteln und Klebstoffen.<sup>[118c]</sup>

Bei der Hydrolyse reagiert das PU mit Wasser zum Polyol und den Amin-Intermediaten.<sup>[124]</sup> Diese finden Anwendung als Brennstoff oder für die Produktion

von PU.<sup>[124b]</sup> Bereits in den 1970ern wurden Sitze von Kraftfahrzeugen mittels überhitzten Dampfs bei 185-200 °C in 15-360 min in zwei flüssige Phasen umgewandelt.<sup>[124b]</sup> Zu dem Zeitpunkt wurde diskutiert die Produkte zu deponieren oder mittels Destillation zu trennen, um die Polyole und Diamino-Toluole für eine erneute PU-Produktion einzusetzen.<sup>[124b]</sup> Weiterer Forschung zeigte, dass bei 288 °C ein Polyol hergestellt wird, dass als 5 %ige Beimengung zu neuem Polyol, sogenanntem *virigin material*, einen sehr guten PU-Schaum bildet.<sup>[125]</sup> Während zu geringe Dampf-Temperaturen in einem Polyol resultieren, dass zu einem instabilen PU-Schaum führt, kommt es bei zu hohen Temperaturen zu einer Abnahme der Ausbeute an recyceltem Polyol.<sup>[118c]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Recycling eines Polyurethans unter hydrothermalen Bedingungen untersucht (vgl. Kap. 8).

### 3 Angewandte Methodik

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der in dieser Arbeit angewendeten Methoden kurz dargelegt.

#### 3.1 Gassorptionsanalytik – Tieftemperaturstickstoffsorption

In dieser Arbeit findet sowohl die Stickstoff-, als auch die Kohlenstoffdioxidsorption Anwendung. Ersteres wird vorwiegend als Charakterisierungsmethode, zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Mikro- und Mesoporen eingesetzt. Letzteres dient vor allem der Eruierung der potenziellen Anwendung der entsprechenden aktivierten HTC-Kohle als Adsorbens für Kohlenstoffdioxid.

Eine gängige Methode für die Charakterisierung von porösen Proben ist die Gassorptionsanalytik. Es wird ein Gas (das Adsorptiv) an einem Feststoff (dem Adsorbens) adsorbiert und desorbiert. Auf diese Weise werden Adsorptions- und Desorptionsisothermen erhalten, die gemeinsam die sogenannten Sorptionsisothermen bilden (vgl. Abb. 3.1).

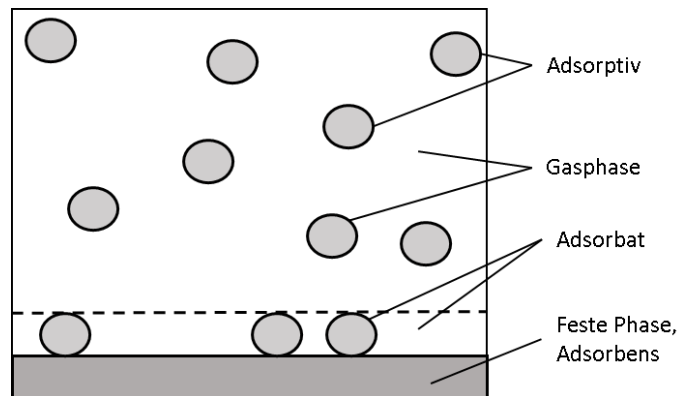


Abb. 3.1: Schematische Darstellung von Adsorptiv, Adsorbat und Adsorbens. In Anlehnung an Rouquero<sup>[126]</sup>

Entspricht die Desorptionsisotherme nicht der Adsorptionsisotherme, liegt eine Hysterese vor. Die adsorbierte Menge des Gases und der entsprechende Relativdruck bei konstanter Temperatur gibt Aufschluss hinsichtlich der Porengröße (Mikro-, Meso- und Makroporen) sowie der spezifischen Oberfläche.<sup>[126]</sup>

#### *Tieftemperaturstickstoffsorption*

Bei der Tieftemperaturstickstoffsorption wird bestimmt, wie viel Stickstoff bei einer konstanten Temperatur  $T$  und einem entsprechendem Partialdruck  $p$  an der Probe adsorbiert bzw. desorbiert.<sup>[126]</sup> Hierfür wird das Probenröhrchen samt Probe



evakuiert und der Partialdruck an Stickstoff schrittweise erhöht. Auf diese Weise wird die Adsorptionsisotherme erhalten.<sup>[127]</sup> Für die Desorptionsisotherme wird im Anschluss der Partialdruck  $p$  schrittweise verringert. Abhängig von der Probe wird das Adsorptiv in diesem Fall Stickstoff als Monolage oder auch in Multilagen gebunden. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt anhand der sogenannten BET-Gleichung (10) nach Brunauer, Emmet und Teller.

$$\frac{p}{V \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{Mono} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{Mono} \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (10)$$

$$C = \exp\left(\frac{E_{Mono} - E_i}{RT}\right) \quad (11)$$

Die Auftragung von  $p/(V \cdot (p_0 - p))$  gegen  $p/p_0$ , wobei der Partialdruck als  $p$  und  $p_0$  als Sättigungsdampfdruck bezeichnet, werden sowie  $V$  die adsorbierte Menge des Gases darstellt, führt zu einem Diagramm aus dem das als Monolage adsorbierte Volumen bestimmt werden kann. Dabei muss der spezifische Platzbedarf eines Adsorptiv-Moleküls sowie dessen Tendenz Monolagen auszubilden berücksichtigt werden. Des Weiteren werden die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen bestimmt. Hierfür werden zylindrische Poren angenommen.<sup>[128]</sup>

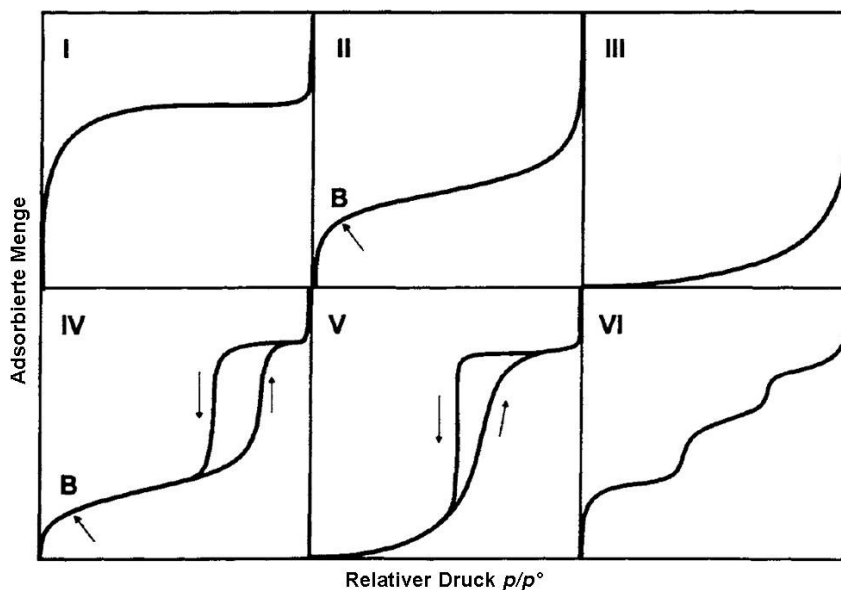


Abb. 3.2 Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC in Typ I-VI. In Anlehnung an Roquerol et al. und Sing et al..<sup>[126, 129]</sup>

Der Verlauf der erhaltenen Sorptionsisothermen ist abhängig von der Beschaffenheit des Adsorbens. Ihre Interpretation erfolgt anhand der nach IUPAC (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) klassifizierten Sorptionsisothermen (vgl. Abb. 3.2).<sup>[126]</sup> Die Typ I Isotherme weist ein Sättigungsplateau auf, wodurch der Verlauf, dem nach Langmuir entspricht. Diese flache

Isotherme ist typisch für mikroporöse Aktivkohlen, die auch bei hohen Relativdrücken keine Mehrschichtadsorption zeigen. Mehrschichtadsorption ist in der Typ II Isotherme dargestellt. Bis Punkt B wird eine Monolage angenommen, die bei höheren Partialdrücken in die Mehrschicht-Adsorption übergeht. Sie ist charakteristisch für Makro- oder nicht-poröse Materialien. Typ III Isothermen zeigen erst bei hohen Relativdrücken eine Adsorption, was auf eine Abstoßung zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens hinweist. Sie werden z.B. bei der Adsorption von Wasser an hydrophoben Festkörpern erhalten.<sup>[129-130]</sup> Typ IV Isothermen beinhalten eine Desorptionshysterese. Diese entsteht durch Kapillarkondensation in Mesoporen. Weist die Isotherme einen Verlauf nach Typ II und eine Desorptionshysterese auf, liegt eine Typ V Isotherme vor, die als Hinweis für schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbens und Adsorptiv zu interpretieren ist.<sup>[129]</sup> Die Typ VI Isotherme liegt selten vor und steht für Mehrschicht-Adsorption an gleichmäßigen Oberflächen.<sup>[126, 130]</sup> Der Anstieg des adsorbierten Gasvolumens der Sorptionsisothermen liefert Hinweise über die Größe der Poren. Poren werden in Mikroporen (Durchmesser <2 nm), Mesoporen (2–50 nm) und Makroporen (>50 nm) unterteilt. Allerdings werden Makroporen bei der Stickstoffadsorptionsmessungen nicht erfasst, sodass für deren Aufnahme die Quecksilberporosimetrie verwendet werden sollte.<sup>[131]</sup>

## 3.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse findet in dieser Arbeit gemeinsam mit der Bestimmung des Aschegehaltes Anwendung, um die Zusammensetzung der Proben zu ermitteln. Die erhaltenen Massenanteile an Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff werden in Form der molaren Verhältnisse H/C und O/C im Van-Krevelen-Diagramm dargestellt.

$$O [\%] = 100 \% - (C [\%] + N [\%] + H [\%] + S [\%]) - \text{Aschegehalt} [\%] \quad (11)$$

Bei der Elementaranalyse erfolgt in einem Verbrennungsofen in Gegenwart von Sauerstoff die Oxidation der Probe zu Kohlenstoffdioxid, Schwefeldioxid, Wasser und Stickoxiden. Letztere werden an einem Katalysator zu Stickstoff reduziert. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode werden Helium als Trägergas und Kupfer- sowie Wolframspäne als Katalysator für die Reduktion eingesetzt. Die Reaktionsprodukte werden mit dem Trägergas in einen Gaschromatographen geleitet, in dem die Quantifizierung mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfolgt.

Anschließend wird der prozentuale Anteil der Elemente C, N, H und S bestimmt. Der Anteil des Sauerstoffs ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Aschegehalt der Probe und den ermittelten Gehältern an Stickstoff, Wasserstoff, Schwefel und Kohlenstoff (vgl. Gleichung 11).<sup>[132]</sup>

Hierfür wird der Aschegehalt häufig gravimetrisch gemäß ASTM D 3174-02 ermittelt.<sup>[133]</sup>

### 3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird in dieser Arbeit eingesetzt, um die Oberflächenmorphologie der HTC-Kohlen sowie der aktivierten HTC-Kohlen zu untersuchen. Diese bildgebende Methode liefert die Möglichkeit Primär-Kohle und Sekundär-Kohle zu erkennen.

Ein Rasterelektronenmikroskop beinhaltet eine Mikroskopsäule, in der ein Hochvakuum erzeugt wird. Auf diese Weise werden Bestandteile der Atmosphäre (z. B. Stickstoff) entfernt, die die Messung stören würden. Eine Elektronenquelle erzeugt energiereiche Primärelektronen, welche mittels Gleichspannung auf Geschwindigkeiten bis zu 40 keV beschleunigt werden. Der Strahl wird durch Elektronenlinsen auf einen Durchmesser  $<0.01 \mu\text{m}$  gebündelt. Durch Ablenkspulen wird dieser Elektronenstrahl gesteuert und die Probe abgerastert. Trifft der Strahl der Primärelektronen auf die Probe werden Sekundär- und Rückstrahlelektronen generiert, welche mit einem Detektor (z.B. Everhart-Thornley-Sekundärelektronen-Detektor) aufgenommen werden. Als Detektor wird vorwiegend der Everhart-Thornley-Sekundärelektronen-Detektor eingesetzt. Er besteht aus einem Kollektor, der einen Szintillator beinhaltet. Durch das Anlegen eines Potentials am Szintillator z.B. 10 kV werden die Sekundärelektronen beschleunigt. Vor dem Szintillator befindet sich ein Kollektornetz, das auf Grund einer positiven Spannung (wenige 100 V) die Sekundärelektronen anzieht. Haben die Sekundärelektronen den Szintillator erreicht werden sie abgebremst und erzeugen Lichtquanten, welche an einen Photomultiplier geleitet werden. Die im Photomultiplier vervielfachten Photoelektronen werden als elektrisches Signal aufgenommen, in einem Videoverstärker weiter verstärkt und sorgen im Anschluss in der Bildröhre für die Intensitätsteuerung. Der Kontrast eines REM-Bildes wird durch lokale Unterschiede in den Ausbeuten der Sekundär- und Rückstrahlelektronen erzeugt.<sup>[134]</sup>

### 3.4 Totaler Kohlenstoff, totaler organischer Kohlenstoff, totaler anorganischer Kohlenstoff

In dieser Arbeit wird die Ermittlung der Summenparameter Totaler Kohlenstoff (TC), Totaler organischer Kohlenstoff (TOC) und totaler anorganischen Kohlenstoff (TIC) vorwiegend für die Analyse des HTC-Prozesswasser verwendet, um einen Hinweis auf das Ausmaß der Hydrolyse und Carbonisierung der Ausgangsbiomassen zu erhalten. Des Weiteren findet die Methode bei der Prozesswasserverwertung zur Quantifizierung der durch die Mikroalge *Chlorella vulgaris* aufgenommenen Stoffmengen Anwendung.

Der TOC ist ein Summenparameter, der die Menge an organisch gebundenem Kohlenstoff wieder gibt. Hierbei werden suspendierte Feststoffe ebenfalls erfasst. Der TIC umfasst anorganische Kohlenstoffverbindungen wie Carbonate und Kohlenstoffdioxid. TOC und TIC bilden zusammen den TC. Da der TIC bei der Analyse des TOCs stört, gibt es zwei mögliche Methoden. Bei der ersten Methode wird der organische Kohlenstoff ausgetrieben und im Anschluss der TOC direkt analysiert. Hierzu wird die Probe zunächst angesäuert und das entstandene Kohlenstoffdioxid durch Einleiten eines Gases (z.B. Sauerstoff, Stickstoff) entfernt. Nachteil dieser Methode ist, dass Cyanate, Isocyanate und Thiocyanate ebenfalls detektiert werden. Außerdem werden beim Austreiben auch leicht-flüchtige organische Bestandteile vor der Messung entfernt, sodass es zu Minderbefunden kommt. Bei der zweiten Methode werden zunächst TC und TIC bestimmt und mittels anschließender Subtraktion des TICs der TOC ermittelt. Hierfür wird ein Aliquot der Probe in einer Oxidationseinheit zu Kohlenstoffdioxid umgewandelt und anschließend vermessen. Die Oxidation erfolgt entweder nasschemisch durch ein geeignetes Oxidationsmittel oder mit Katalysatoren (z.B. Platin, Kupferoxid oder Cobaltoxid) in Gegenwart von Sauerstoff bei 450-1200 °C. Da das Verbrennungsgas außer Kohlenstoffdioxid unter anderem auch Wasser, Stickstoff und Stickoxide enthält, wird es vor der Detektion getrocknet und gekühlt. Auf diese Weise wird der TC bestimmt. Für die Ermittlung des TIC wird einem weiteren Aliquot Säure zugefügt und das entstandene Kohlenstoffdioxid mit einem Gas (z.B. Stickstoff) zum Detektor geführt. Das Kohlenstoffdioxid wird je nach Gerät mittels Kolorimetrie, Konduktometrie, Acidimetrie, CO<sub>2</sub>-selektive Elektroden oder IR-Spektroskopie detektiert. Eine weitere Möglichkeit bietet die Reduktion des Kohlenstoffdioxid zu Methan mit anschließender Detektion über Flammenionisations- oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren.<sup>[131, 135]</sup>

### 3.5 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Infrarot-Spektroskopie (IR) wird zur Identifikation und Strukturaufklärung verschiedenster Verbindungen eingesetzt. In dieser Arbeit wird sie unter anderem verwendet, um die Defunktionalisierung des Ausgangsmaterials durch die HTC zu untersuchen.

Grundlage der IR-Spektroskopie ist die Änderung des Dipolmoments eines Moleküls durch Anregung mit Infrarotlicht. Die Absorption des Lichtes führt zu Schwingungen des Moleküls. Die verschiedenen Schwingungsarten, wie Streckschwingung, Schaukelschwingung (*engl. rocking*), Biegeschwingung (*engl. scissoring*), Torsionsschwingung (*engl. twisting*) und Wippschwingung (*engl. wagging*) sind in Abb. 3.3 dargestellt.

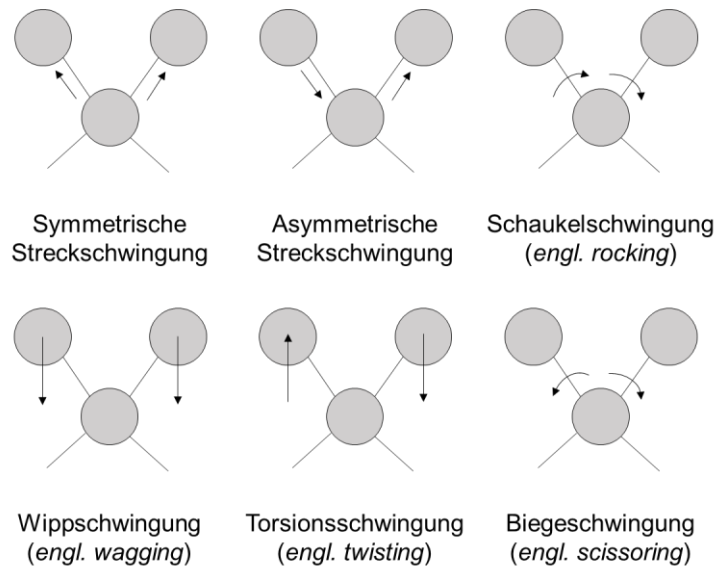


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Schwingungsarten von Molekülbindungen. In Anlehnung an Blum.<sup>[136]</sup>

Führt die Molekülschwingung zu einer Änderung des Dipolmoments, ist dies im IR-Spektrum in Form eines Peaks zu erkennen. Abhängig von funktionellen Gruppen und der Bindungsart entstehen auf diese Weise charakteristische IR-Spektren. Zur strukturellen Aufklärung der Proben werden IR-Spektren von Referenzmaterialien hinzugezogen. Bei einem FTIR-Spektrometer (*engl. fourier transform infrared*) werden, im Gegensatz zum dispersiven IR-Spektrometer alle Wellenlängen des IR-Lichts gleichzeitig aufgenommen. Auf diese Weise wird die Analysezeit verkürzt. Ein FTIR-Spektrometer besteht aus einer IR-Quelle, einem Detektor ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), einem Strahlenteiler und zwei Spiegeln (vgl. Abb. 3.4 a).

Für die Charakterisierung der Oberfläche eines feinen nicht IR-transparenten Pulvers ist diese Methode ungeeignet. Hierfür wird die ATR-Methode eingesetzt,

bei der ein transparentes Prisma mit dem Brechungsindex  $n_1$  und einem Winkel  $\theta$  auf die Probe mit dem Brechungsindex  $n_2$  gesetzt wird. Der Winkel  $\theta$  ist hierbei größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion. In Abb. 3.4 b) ist die Funktionsweise eines ATR-IR schematisch dargestellt.

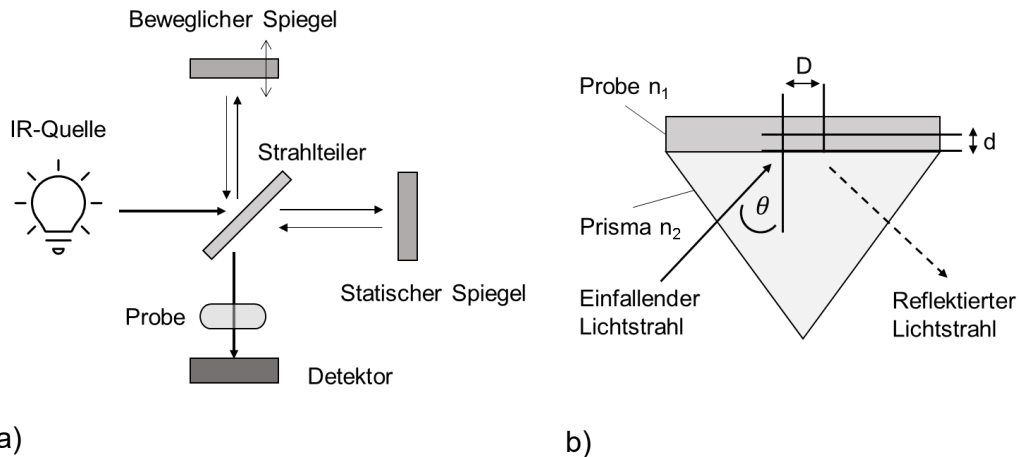


Abb. 3.4: Schematische Darstellung a) eines FTIR-Spektrometers (in Anlehnung an Blum<sup>[136]</sup>) b) der Funktionsweise eines ATR-IR-Spektrometers (in Anlehnung an Kellner<sup>[137]</sup>).

Das eingestrahelte Licht dringt in die Oberfläche der Probe ein ( $d$ ) und wird an der Phasengrenze vollständig reflektiert. Auf diese Weise verschiebt sich der Austritt um die Distanz  $D$ . Wenn die Probe im Bereich des eingestrahelten Lichtes absorbiert, ist der reflektierte Strahl entsprechend reduziert. Aus dem reflektierten Licht wird mittels Fourier-Transformation ein FTIR-Spektrum hergestellt.<sup>[136-137]</sup>

### 3.6 Kernresonanz-Spektroskopie

Kernresonanz-Spektroskopie (*engl. nuclear magnetic resonance*) oder auch kurz NMR wird zur strukturellen Aufklärung verschiedener Verbindungen verwendet. In dieser Arbeit wird es zusammen mit IR-Spektroskopie unter anderem zur Untersuchung der Defunktionalisierung des Ausgangsmaterials eingesetzt.

Die Aufnahme eines Kernresonanz-Spektrums erfolgt in einem konstanten Magnetfeld. Durch Variation der Anregungsfrequenzen wird ein induziertes Signal erhalten, das mit Fourier-Transformation umgewandelt wird. Die Voraussetzungen für die Aufnahme von Kernresonanz-Spektren von Atomkernen ist ein Eigendrehimpuls des Atomkerns, was wiederum in einem magnetischen Moment resultiert. Wenn sich der Atomkern in einem homogenen, statischen Magnetfeld  $B_0$  befindet, kommt es zu einer Richtungsquantelung. Hierbei gibt es insgesamt  $(2I+1)$  Energiezustände, die energetisch aufgespalten werden.

Auf diese Weise entstehen sogenannte Kern-Zeemann-Niveaus. Ihre Energien ergeben sich aus Gleichung 12.

$$E_m = -\mu_B \cdot B_0 = -\gamma \cdot m \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (12)$$

$I$  beschreibt die Kernspinquantenzahl, die von der Anzahl der Protonen und Neutronen des Atomkerns abhängig ist. Alle Atome mit  $I > 0$  besitzen einen Eigendrehimpuls. Für ein Proton beträgt  $I = \frac{1}{2}$  und somit  $m = \pm \frac{1}{2}$  (Magnetische Spinquantenzahl).

Werden die Atomkerne nun durch bspw. Radiostrahlung angeregt, erfolgt eine Spin-Inversion. Auf diese Weise wird ein Besetzungsunterschied gebildet und die Absorption überwiegt. Die Energie, die für die Übergänge benötigt wird, ist kernspezifisch und lässt somit Rückschlüsse auf die Identität der Probe zu. Hierbei gilt die Resonanzbedingung:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot B_0 \quad (13)$$

$\Delta E$  = Energiequanten (z. B.: Radiostrahlung),  $\nu$  = Geschwindigkeit

Ist die Resonanzbedingung erfüllt, findet keine ausreichende Relaxation statt, sodass durch die Absorption der Besetzungsunterschied der Kern-Zeemann-Niveaus fast aufgehoben ist. Die exakte Resonanzfrequenz von einem Atomkern wird durch die Kernumgebung beeinflusst. So resultiert Abschirmung in charakteristischen chemischen Verschiebungen. Je stärker ein Kern abgeschirmt wird, desto größer muss das angelegte Magnetfeld  $B_0$  sein, um den Kern in Resonanz zu bringen. Die erhaltenen Signale werden auf Werte von Referenzverbindungen, wie beispielsweise  $\text{CDCl}_3$ , bezogen.

Durch Wechselwirkungen mit Nachbarkernen mit einem magnetischen Moment werden sogenannte Singulets, Dubletts, Triplets und Signale höherer Multiplizität gebildet. Ursache ist der Einfluss der Orientierung der jeweiligen koppelnden Kerne auf die lokalen Magnetfelder des anderen Kerns. Spin-Spin-Kopplung ist zwischen Kernen derselben (homonuklear), als auch unterschiedlicher (heteronuklear) Elemente möglich und wird mit der Kopplungskonstante  $J$  angegeben. Koppeln zwei Protonen beträgt die Kopplungskonstante zwischen -20 und +20 Hz.<sup>[138]</sup> Eine Herausforderung für die Aufnahme von Festkörper NMR-Spektren bilden dipolare Kopplungen oder Anisotropie der chemischen Verschiebung von Kristallstrukturen des Festkörpers. Unterschiedliche Orientierungen

des Kristallgitters weisen jeweils ein eigenes NMR-Signal auf was in einer Verbreiterung des Signals resultiert. In flüssigen Proben bewegen sich die Moleküle so schnell, dass die einzelnen Orientierungen ausgemittelt werden, sodass nur ein schmales, über alle Orientierungen gemittelt Signal erhalten wird. Wenn zwei Kernspins bzw. magnetische Kernmomente wechselwirken, kommt es zur Ausbildung von dipolaren Kopplungen. Durch den Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf den Elektronenspin entsteht die Anisotropie der chemischen Verschiebung. MAS (*engl. Magic Angle Spinning*) und CP (*engl. Cross Polarisation*) bilden Methoden um die Signalintensität bei Festkörper NMR Spektren zu erhöhen. Die MAS-Methode beruht darauf, dass die Hamilton-Operatoren der dipolaren Kopplung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung gegen Null gehen. Dies wird erreicht, in dem die Probe bei einem Winkel von  $54.74^\circ$  rotiert wird sowie dieser Winkel zwischen Kern-Kern-Vektor und äußerem Magnetfeld  $B_0$  eingestellt wird. Bei der CP-Methode wird durch zwei äußere kontinuierliche Radiofrequenz-Pulse die Magnetisierung von stark polarisierten Kernen wie Protonen auf schwach polarisierte Kerne wie  $^{13}\text{C}$ -Kerne übertragen. Auf diese Weise wird eine höhere Signalintensität generiert.<sup>[139]</sup>

### 3.7 Chromatographie

Chromatographie ist ein Verfahren zur Separation unterschiedlicher Bestandteile einer Probe. Sie beruht auf der Verteilung der Analyten zwischen zwei nicht mischbaren Phasen oder dessen Adsorption an der stationären Phase. Es gibt eine Vielzahl an chromatographischen Methoden, die auf Grund des Aggregatzustandes der mobilen Phase in die drei Klassen Gaschromatographie (GC), überkritische Fluidchromatographie (SFC) und Flüssigchromatographie (LC) unterteilt werden. Da in dieser Arbeit GC und LC eingesetzt werden, werden diese Methoden im Folgenden erläutert.

#### *Gaschromatographie*

Bei der Gaschromatographie wird als mobile Phase ein Trägergas eingesetzt, das keine Wechselwirkungen mit dem Analyten aufweist. Häufig finden Stickstoff, Helium oder Wasserstoff Anwendung. Ein wichtiger Faktor der GC ist der Dampfdruck. Es ist notwendig, dass eine ausreichende Menge der Moleküle in der Gasphase vorliegt. Das Trennprinzip beruht auf dem Verteilungsgleichgewicht der Substanzen zwischen der gasförmigen mobilen Phase und der stationären Phase. Als stationäre Phasen werden sowohl gepackte Säulen als auch Kapillarsäulen



eingesetzt. Gepackte Säulen beinhalten Trägermaterial (z.B. Kieselgur), das mit einem Film der stationären Phase (z.B. Polydiethylenglykolsuccinat) überzogen ist. Die Herstellung gepackter Säulen ist verglichen mit Kapillarsäulen sehr einfach, allerdings ist ihre Trennleistung deutlich geringer. Kapillarsäulen besitzen einen bis zu 20-mal geringeren Durchmesser und bieten zusätzlich die Möglichkeit einer großen Länge (10-60 m) ohne einen erhöhten Trägergasdruck zu erfordern. Auf Grund dessen ergibt sich für sie eine sehr hohe Trennleistung. Als Trägermaterial besteht aus hochreinem Siliziumdioxid, das mit einer Schicht der stationären Phasen belegt ist. Abhängig von den Eigenschaften des Analyten ist der Einsatz einer Vielzahl an Detektoren möglich. Häufig finden der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der Flammenionisationsdetektor (FID) und der massenselektive Detektor (MS) Anwendung.

Beim WLD handelt sich um einen Detektor, der die Stoffe nicht verändert und somit auch als nicht-destruktiv bezeichnet wird. Die Messung erfolgt anhand der Wärmeleitfähigkeit um einen beheizten Metalldraht. Um den Einfluss des Trägergases zu berücksichtigen, wird parallel die Wärmeleitfähigkeit des reinen Gases in einer Referenzzelle aufgenommen. Der FID ist im Gegensatz dazu ein destruktiver Detektor. Hierbei werden die Analyten in einer Knallgasflamme oxidiert, wodurch deren Leitfähigkeit im elektrischen Feld ändert. Auf diese Weise werden Ionen generiert, die zu einer Sammelelektrode wandern und für einen Spannungsabfall sorgen.<sup>[140]</sup> Der MS beruht auf der Bestimmung der Massen von Atomen, Molekülfragmenten und Molekülen. Hierfür werden unterschiedliche Methoden, wie z.B. eine Ionenfalle oder ein Quadrupol-Massenfilter verwendet. Als erstes wird die Probe ionisiert. Hierbei findet vor allem die Elektronenstoßionisation (EI) Anwendung. Bei der EI wird die Probe mit beschleunigten (z.B. 70 eV) Elektronen, die aus einem Glühdraht austreten beschossen. Durch den Zusammenstoß zwischen beschleunigtem Ion und Molekül kommt es zur Ionisation. Das gebildete Ion ist sehr energiereich, sodass es in Fragmente zerfällt. Der Quadrupol-Massenfilter bestehen aus vier konzentrischen parallelen Stabelektroden. Sie sind mit einer Gleichspannungsquelle verbunden, wobei die gegenüber angeordneten Elektroden an entgegengesetzte Pole angeschlossen sind. Durch eine Hochspannungsfrequenz gelangen nur Ionen derselben Masse auf den Detektor. Durch den Wechsel der angelegten Spannung werden verschiedene  $m/z$ -Verhältnisse gescannt. Die Ionenfalle ist eine Weiterentwicklung des Quadrupol-Massenfilters und beruht auf demselben Prinzip. Sie beinhaltet

entweder Zellen aus drei zylindrisch oder sechs kubisch angeordneten Elektroden. Es werden z.B. Dreielektrodenzellen in hyperbolischer Form verwendet.<sup>[141]</sup>

#### *Flüssigchromatographie*

Da die Diffusion von Flüssigkeiten ca. 100-mal langsamer als von Gasen ist, werden bei der Flüssigchromatographie gepackte Säulen eingesetzt. Um eine hohe Trennleistung zu erreichen, wird die Teilchengröße der gepackten Säulen verringert. Ein Beispiel für eine verbreitete Flüssigchromatographie ist die Hochleistungschromatographie (HPLC). Hier wird die mobile Phase mit hohem Druck durch eine Säule, deren Partikel nur wenige Millimeter Durchmesser besitzen, geführt. Eine geringe Partikelgröße resultiert in einer größeren Anzahl an theoretischen Böden und verbessert so die Trennleistung. Gleichzeitig wird allerdings auch ein größerer Druck benötigt, um die mobile Phase durch die Säule zu bewegen. So werden bei der HPLC abhängig von der Partikelgröße Drücke von 70–1000 bar verwendet. Die Säule besteht aus einem hochreinen, kugelförmigen, mikroporösen Trägermaterial (z.B. Kieselgel). Wird die Adsorptionschromatographie angewandt, wird unbehandeltes Silikagel eingesetzt.

Für die Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie wird vorwiegend ein Kieselgel verwendet an dessen Oberfläche eine stationäre Phase kovalent gebunden ist. Durch die Derivatisierung mit entsprechenden Siloxanen werden polare und unpolare stationäre Phasen generiert. Eine Säule einer HPLC hat eine Länge von 5-30 cm bei einem Durchmesser von 1-5 mm. Um den benötigten Druck zu verringern wird die Säule häufig beheizt, um auf diese Weise die Viskosität des Lösemittels und somit auch die Retentionszeit durch schnellere Diffusion der Analyten zu verringern. Wird die Adsorptionschromatographie angewandt, konkurrieren Analyt und Lösungsmittel um die Adsorptionsplätze der stationären Phase. Für die Wahl des Lösemittels wird die elutrope Reihe hinzugezogen. In ihr sind häufig verwendete organische Lösemittel nach ihrer Elutionswirkung aufgelistet. Wird nur ein Lösemittel verwendet, spricht man von isokratischer Elution. Wird die Zusammensetzung des Lösemittels während der Messung variiert, wird dies als Gradientenelution bezeichnet. Letzteres findet bei komplexeren Trennproblemen, die zu hohen Retentionszeiten führen, Anwendung.<sup>[142]</sup>

#### 3.8 5-HMF Schnelltests

In dieser Arbeit wird vorwiegend eine schnelle reflektrometrische Methode zur Bestimmung des 5-HMF-Gehalts verwendet. Die Bestimmung des Gehalts an 5-HMF beruht auf dessen Reaktion mit Barbitursäure und einem Aminophenanzon-

Derivat zu einer rot-violetten Verbindung, welche anschließend reflektrometrisch quantifiziert wird.<sup>[143]</sup>

## 4 Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die Durchführung sowie Auswertung der in dieser Arbeit verwendeten Methoden kurz dargestellt.

### 4.1 Verwendete Chemikalien

Bei der Herstellung des Maisstärke-Kunststoffs, der von der Firma LOICK zur Verfügung gestellt wurde, werden vor allem Wasser, Polyvinylalkohole und zu geringen Anteilen weitere Additive in einem Gesamtanteil von 10 % eingesetzt. Das Polyurethan wurde von der BASF Polyurethanes GmbH zur Verfügung gestellt.

Tab. 4.1: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Verbindung	CAS-Nr.	Information	Hersteller
Aceton	67-64-1	≥99.5 %	BÜFA Chemikalien
Acetonitril	75-05-8	≥99.9 %	Riedel de Häen
Ameisensäure	64-18-6	98 %	VWR Chemicals
Bariumiod	85017-89-6	98 %	Acros
<i>n</i> -Butanol	71-36-3	≥99.5 %	Carl Roth
Benzoessäure	65-85-0	>99.5 %	Riedel de HAEN
Borsäure	10043-35-3	>99.8 %	Merck
Calciumchlorid	10043-52-4	>93 %	Sigma Adrich
$\alpha$ -Cellulose	9004-34-6	>99.9 %	Sigma Aldrich
Chloroform-d	865-49-6	99.80 %	DEUTERO
Diammoniumhydrogenphosphat	7783-28-0	98 %	Thermo Fisher Scientific
Dichlormethan	75-09-2	>99.9 %	Sigma Aldrich
Diethylether	60-29-7	>99.5	BÜFA Chemikalien
Eisenchlorid (Tetrahydrat)	13478-10-9	p.A.	AppliChem
Ethanol	64-17-5	>99.9 %	VWR

#### 4 Experimentelle Durchführung

---

Ethylendiamintetraessigsäure- Dinatriumsalz	6381- 92-6	≥99.0 %	Merck
Essigsäureethylester	141-78- 6	≥99 %	Thermo Fisher Scientific
Fichtenholzspäne	-	Fein	Räucherstein Manufaktur
Harnstoff	57-13-6	≥99.0 %	Sigma Aldrich
<i>n</i> -Hexan	110-54- 3	HPLC	VWR
Hydrochlorothiazid	58-93-5	>99.9	Sigma Aldrich
5-Hydroxymethylfurfural	67-47-0	>99 %	Sigma Aldrich
Kaliumcarbonat	584-08- 7	≥99.0 %	Thermo Fisher Scientific
Kaliumhydroxid	1310- 58-3	≥85 %	Roth
Kaliumnitrat	7757- 79-1	>99 %	Roth
Kohlenstoffdioxid	124-38- 9	99.995 %	Air Liquide
Kupfersulfat (Pentahydrat)	7758- 99-8	>98 %	Sigma Aldrich
Lignin, alkali	8068- 05-1	>99.9 %	Sigma Aldrich
Lävulinsäure	123-78- 2	>98 %	Arcos Organics
Magnesiumsulfat	22189- 08-8	≥99 %	Carl Roth
Maisstärke-Kunststoff	-	Granulat	LOICK
Maisstärke	9005- 84-9	≥99.0 %	Roth
Malonsäure	141-82- 2	≥99 %	Carl Roth
Melamin	108-78- 1	≥99.0 %	Acros Organics
Methanol	67-56-1	99.9 %	Arcos
Methylenblau	61-73-4	≥85 %	PanReacAppliChem

#### 4 Experimentelle Durchführung

---

Methyltertbutylether	1634-04-4	≥99.5 %	Thermo Fisher Scientific
Natriumchlorid	7647-14-5	≥99.5 %	Riedel de Hën
Natriumhydroxid	1310-73-2	>99 %	Waldeck
Natriumnitrit	7632-00-0	≥98 %	Carl Roth
Natriumsulfat	7757-82-6	≥99 %	Sigma Aldrich
Natronlauge	1310-73-2	99.3 %	Fisher Scientific
Norit® A SUPRA	7440-44-0	Pulver	Thermo Scientific Chemicals
Phosphorsäure	7664-38-2	≥85 %	VWR Chemicals
Piperidin	110-89-4	99 %	Acros Organics
Polyurethan	-	Quader	BASF Polyurethanes GmbH
Pyridin	110-86-1	≥99.5 %	Fisher Scientific
Salzsäure	7647-01-0	37 %	VWR
Stickstoff	7727-37-9	99.999 %	Air Liquide
Tetrahydrofuran	109-99-9	≥95 %	Fisher Scientific
Toluol	108-88-3	≥99.7 %	Merck
Zinksulfat (Heptahydrat)	7446-20-0	≥99.5 %	VWR Chemicals

---

Wenn im entsprechenden Experimentalteil nicht angegeben, werden die Biomassen ohne Vorbehandlung in der HTC umgesetzt.

## 4.2 Hydrothermale Carbonisierung (HTC) in Autoklaven

Im Folgenden wird das generelle Vorgehen der Durchführung der HTC-Experimente samt Aufarbeitung dargestellt. Bei abweichenden Einwaagen, Einsatz anderer Mischungsverhältnisse oder weiterer Substrate, sind die Details den entsprechenden Unterkapiteln des Kapitels zu entnehmen. Für die HTC-Experimente wurden vor allem ein Berghof-Reaktor und ein Parr-Reaktor verwendet. In Kap. 7.1.1 wurde außerdem das Multi-Autoklaven-Setup eingesetzt.

### *Berghof-Reaktor*

Es werden 10 g Ausgangssubstrat in ein PTFE-Inlet (210 mL) des Reaktor-Typs DAB-3 der Firma Berghof eingewogen und mit dest. Wasser auf 100 g aufgefüllt, sodass ein Massen-Mischungsverhältnis von 1:9 entsteht. Das Gemisch wird mit einem Spatel vermengt und das PTFE-Inlet mit dem Teflon-Deckel abgedeckt. Anschließend wird das PTFE-Inlet in den Edelstahl-Autoklav gegeben, mit einer Berstscheibe bestückt und verschlossen (20 Nm). Der Autoklav wird in den vorgeheizten Umluft-Trockenschrank VENTI-Line der Firma VWR gestellt. Zuzüglich der Reaktionszeit werden auf Grund von Erfahrungswerten 2 h Aufheizzeit des Edelstahl-Autoklavs sowie des PTFE-Inlets mit Gemisch kalkuliert. Anschließend werden die Autoklaven im Abzug auf Raumtemperatur abgekühlt, das nimmt je nach Reaktionstemperatur 3 bis 4 h in Anspruch. Die HTC-Kohle und Prozesswasser werden mittels Vakuum-Filtration (2-3  $\mu\text{m}$ ) separiert. Die HTC-Kohle wird für 12 h bei 120 °C getrocknet und anschließend ihre Massenausbeute bestimmt. Die Massenausbeute wird aus der Einwaage des Substrates und der erhaltenen Menge HTC-Kohle bestimmt (vgl. Gleichung 14).

$$X(\text{HTC} - \text{Kohle}) = \frac{m(\text{HTC} - \text{Kohle})}{m(\text{Substrat})} * 100 \% \quad (14)$$

Um eine homogene Probe für folgende Analysen und Nachbehandlungen (z.B. Aktivierung) zu erhalten, wird die HTC-Kohle gemörsert und anschließend in Rollrandgläsern gelagert. Das Prozesswasser wird abhängig vom Parameter direkt analysiert oder zunächst in einer PET-Flasche bei 4 °C gelagert.

### *Parr-Reaktor*

Es werden 30 g Ausgangssubstrat in ein Borosilikat-Inlet (1 L) der Firma Parr eingewogen und mit VE-Wasser auf 300 g aufgefüllt, sodass ein Massen-Mischungsverhältnis von 1:9 entsteht. Das Gemisch wird mit dem Spatel vermengt und das Borosilikat-Inlet in den Edelstahl-Autoklaven der Serie 4600 der Firma

Parr gegeben. Der Edelstahl-Autoklav wird mit einer PTFE-Flachdichtung und einem Edelstahl-Deckel abgedeckt. Anschließend wird der Edelstahl-Autoklav mit Schellen verschlossen und in den Heizmantel gehängt. Der Autoklav verfügt über einen elektronischen Drucksensor (bis 1000 psi), ein Manometer (bis 1000 psi) und ein Thermoelement (Typ J) sowie zwei Kugelventilen. Außerdem ist der Autoklav mit einer Inconel Berstscheibe (69 bar) versehen. Der Reaktor wird über die Steuereinheit gefahren. Für die Vergleichbarkeit der Experimente mit dem Berghof-Reaktor wird eine Heizrampe von 2 h eingestellt. Der Parr-Reaktor bietet die Möglichkeit sowohl den Temperatur- als auch den Druckverlauf während der Reaktion aufzunehmen. Hierfür wird die „Recorder-Funktion“ der Software ParrCom der Firma Parr verwendet, Hiermit werden alle 30 s Datenpunkte aufgezeichnet. Nach abgelaufener Reaktionszeit benötigt der Autoklave je nach Reaktionstemperatur bis zu 7 h zum Abkühlen auf Raumtemperatur. Bei Bedarf wird über ein Ventil mit einer Gasmaus aus Glas eine Gas-Probe entnommen. Hierbei wird durch Öffnen und Schließen der Ventile die Gasmaus mit Probe gespült (3x). Anschließend wird ein Ventil des Autoklavs geöffnet, um den Überdruck aus dem Autoklaven abzulassen. Die weitere Aufarbeitung der Probe erfolgt analog zum Vorgehen bei Verwendung des Berghof-Reaktors.

### *Multi-Autoklaven-Setup*

Das Multi-Autoklaven-Setup der Firma Biodys BV (Nordhoorn, Niederlande) wurde für Experimente zur Anreicherung von 5-HMF in der HTC mit Maisstärke, Biokunststoff auf Maisstärkebasis, Glucose, Fructose und Cellulose verwendet. Es besteht aus acht Stahl-Autoklaven mit Teflon-Inlet (10 mL). Jeder Stahl-Autoklav wird von einem Heizmantel umschlossen, an dessen Außenseite ein Temperatursensor angebracht ist. Die Temperaturdaten werden über einen Controller verarbeitet und an einen Computer übermittelt, sodass die Temperatur aufgezeichnet werden kann. In das Teflon-Inlet werden Ausgangssubstrat und destilliertes Wasser im Massen-Verhältnis 1:11 eingewogen. Anschließend wurde das Inlet verschlossen, der Inhalt mittels Schwenken homogenisiert und in den Stahl-Autoklaven gestellt. Die Metallscheibe wurde aufgelegt, der Autoklav verschlossen und in den Heizmantel gestellt. Im Programm (Termite) wurden die Temperaturen der jeweiligen Autoklaven ausgewählt und das Experiment gestartet. Es wurde mit voller Leistung aufgeheizt und nach Erreichen der Reaktionstemperatur die Reaktionszeit gestartet. Die zum Aufheizen benötigte Zeit ist abhängig von der Zieltemperatur und liegt zwischen 15 und 50 min. Die maximale Arbeitstemperatur der Autoklaven beträgt 180 °C. Nach der



entsprechenden Reaktionszeit werden die Autoklaven aus dem Heizmantel entfernt und auf mittels Eisbad gekühlte Stahlkörper gestellt. Auf Grund der guten Wärmeleitfähigkeit des Metalls kühlen die Autoklaven in weniger als 30 min auf Raumtemperatur ab. Anschließend werden die Autoklaven geöffnet und das Prozesswasser mittels Filtration (2-3  $\mu\text{m}$ ) separiert.

### *Probenbezeichnung*

Die Probenbezeichnung setzt sich aus den Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Substrat zusammen. So wurde die Probe Cel 2202 aus dem Substrat Cellulose bei 220 °C für 2 h hergestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Reaktionszeit ohne Aufheiz- und Abkühlzeiten angegeben wird. Zur besseren Übersichtlichkeit wird bei einigen Darstellungen das Substrat nicht in der Bezeichnung aufgeführt. Hier ist das Substrat eindeutig der Über-/Unterschrift der Darstellung zu entnehmen. Welcher Reaktor-Typ verwendet wurde ist entweder zu Beginn des jeweiligen Kapitels angegeben oder wird im entsprechenden Experimententeil dargestellt.

*Tab. 4.2 Kürzel der Substrate in den Probenbezeichnungen.*

<b>Kürzel in Probenbezeichnung</b>	<b>Substrat</b>
MS	Maisstärke
MSB	Biokunststoff auf Maisstärkebasis
Cell	Cellulose
Lig	Lignin
Glu	Glucose
PU	Polyurethan
Fi	Fichtenholzspäne

### 4.3 Mikrowellen-HTC

Für die Mikrowellen-assistierte HTC wurde ein Mikrowellen-Synthesizer Discovery SP der Firma CEM-Corporation verwendet. Hierbei wurden 1.5 g Substrat und 15 g destilliertes Wasser (Massen-Verhältnis 1:11) in ein Probengefäß gewogen. Die Temperatur wurde zwischen 155 und 195 °C und Reaktionszeiten von 15 bis 60 min variiert. Bei Experimenten mit Säurezusatz wurden 90  $\mu\text{L}$  Schwefelsäure hinzugefügt. Wenn nicht anders angegeben erfolgte die Synthese bei Kühlung mittels Druckluft ab Erreichen der Reaktionstemperatur und unter Rühren. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Probe filtriert (2-3  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.4 Modifizierung während des HTC-Prozesses

Um die Eigenschaften der erhaltenen HTC-Kohlen zu modifizieren, wurde den Substraten entsprechende Additive zugesetzt.

##### *Addition von Salzen der Hofmeister-Reihe*

Den in Kap. 5.1 und Kap. 6.2 diskutierten HTC-Kohlen wurden unter Addition von Salzen der Hofmeister-Reihe im Berghof-Reaktor erhalten. Hierzu wurden in den 90 g dest. Wasser zunächst das jeweilige Salz gelöst und anschließend in das PTFE-Inlet überführt. Es wurden jeweils 25.57 mmol (K1) und 76.70 mmol (K2) Bariumiodid und Diammoniumhydrogenphosphat verwendet. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kap. 4.2 für den Berghof-Reaktor beschrieben. Die Proben, die unter Zusatz von Bariumiodid hergestellt wurden, sind mit einem Ba gekennzeichnet. Die Proben bei denen Diammoniumhydrogenphosphat verwendet wurde enthalten ein NH im Probennamen. Die Angabe der verwendeten Menge an Salz erfolgt über K1 bzw. K2.

##### *Addition von Melamin und Harnstoff*

Die in Kap. 5.2 und Kap. 6.3 diskutierten HTC-Kohlen wurden unter Addition von Melamin und Harnstoff im Parr-Reaktor erhalten. Hierzu wurden den 30 g Substrat 5.0 g Melamin bzw. Harnstoff zugefügt. Das weitere Vorgehen erfolgte wie in Kap. 4.2 für den Parr-Reaktor beschrieben. Den Proben, die mit Zusatz von Melamin hergestellt wurden, sind mit einem M, die mit Harnstoff (engl. Urea) mit einem U gekennzeichnet.

#### 4.5 Aktivierung der HTC-Kohlen

Um die spezifische Oberfläche der HTC-Kohlen zu erhöhen, werden in dieser Arbeit verschiedene Aktivierungsverfahren eingesetzt. Wenn nicht aktivierte und aktivierte HTC-Kohlen direkt verglichen werden, sind letztere mit einem A gekennzeichnet.

##### *Wasserdampf-Aktivierung*

Bei der Wasserdampf-Aktivierung wird ein Aufbau der Universität Oldenburg (2011) aus einem vertikalen Röhrenofen, in dem sich eine Quarzglasröhre befindet und der über ein Thermoelement gesteuert wird, verwendet. Am unteren Ende der Quarzglasröhre befindet sich ein zwei-Halskolben samt Rühr- bzw. Heizplatte zur Vorlage von Wasser und für den Gas-Einlass mittels Septums.

Es werden 1.0 g HTC-Kohle in einen Tiegel gegeben, dieser mit einem Gitter verschlossen und unter Gegenstrom in den vorgeheizten Röhrenofen gehängt. Die Aktivierung findet bei 750 °C für 1 h statt. Wenn nicht anders vermerkt setzt sich die Dampfphase aus einem Stickstoffstrom (150 mL/min) und Wasserdampf zusammen. Dieser Wasserdampf wird in einem unter dem Röhrenofen angebrachten Vorlagekolben erzeugt (Ölbad: 120 °C). Nach der Aktivierung wird mittels Luftstroms gekühlt und die Probe bei  $T < 100$  °C entnommen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Aktivkohle mit 150 mL Wasser gewaschen, mittels Filtration abgetrennt (2-3  $\mu\text{m}$ ) und bei 120 °C für 12 h getrocknet. Nach der Bestimmung der Ausbeute wird die aktivierte Kohle gemörsert.

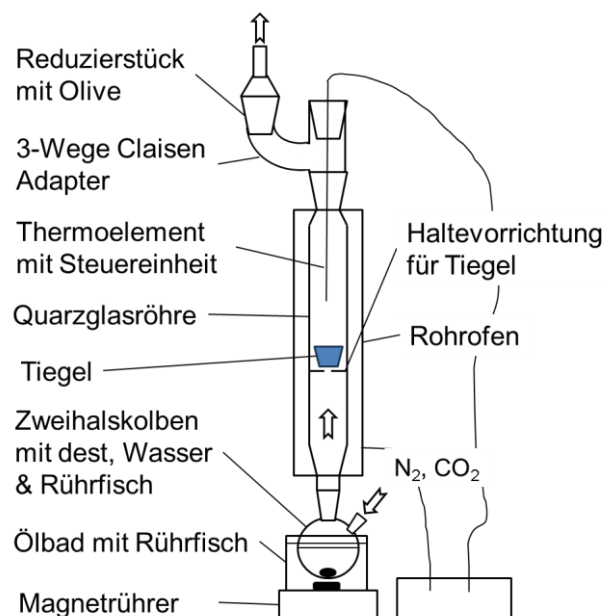


Abb. 4.1: Schematische Zeichnung des Aufbaus für die Wasserdampf-Aktivierung.

Bei einigen Experimenten (vgl. Kap. 6.1) wurde die Dampfphase variiert. Beim Einsatz von Kohlenstoffdioxid wird ebenfalls ein Strom von 150 mL/min eingestellt. Wird kein Wasserdampf benötigt, wird der Kolben entleert und der Aufbau ausgeheizt. Die Zusammensetzung der Dampfphase ist dem Probenamen zu entnehmen. So wurde Probe mit der Endung CO<sub>2</sub> nur Kohlenstoffdioxid verwendet, während bei H<sub>2</sub>O N<sub>2</sub> Wasserdampf und Stickstoff eingesetzt wurden.

Für einen besseren Kontakt der Dampfphase mit der HTC-Kohle wurde ein engmaschiger Käfig aus 4AV Stahl konstruiert. In diesen wurden 1.0 g HTC-Kohle eingewogen, der Käfig verschlossen und in den vorgeheizten Röhrenofen gehängt. Im direkten Vergleich der Probengefäße sind Proben, die mit dem Käfig generiert

wurden mit einem K und die entsprechenden Analoga aus dem Tiegel mit einem T gekennzeichnet.

### *Chemische Aktivierung*

Die chemische Aktivierung (Kap. 6.3) erfolgt in einem horizontalem Röhrenofen der Firma Carbolite Gero. Der Röhrenofen ist mit einem Gasein- und Auslass ausgestattet, sodass er mit einem Inertgas durchströmt werden kann. Als Aktivierungsmittel werden Kaliumhydroxid und Kaliumcarbonat verwendet. Für die Imprägnierung werden 2.0 g Kaliumhydroxid bzw. 2.0 g Kaliumcarbonat in destilliertem Wasser (10 mL) gelöst. Nun werden 2.0 g HTC-Kohle in 5 mL dest. Wasser gegeben, gerührt und die Lösung des entsprechenden Aktivierungsmittels langsam hinzugefügt. Das Gemisch wird für 2 h gerührt, in eine Abdampfschale überführt und bei 90 °C für 12 h getrocknet. Die imprägnierte Kohle wird gemörsert und in ein Verbrennungsschiffchen gegeben. Dieses wird mittig im Röhrenofen platziert, der Ofen verschlossen und mit Stickstoff (150 mL/min) durchströmt. Anschließend wird mit 10 °C/min auf 720 °C aufgeheizt. Mit einer Heizrate von 5 °C wird dann die Aktivierungstemperatur von 750 °C erreicht und für eine Stunde gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die aktivierte Kohle in destilliertes Wasser gegeben (100 mL) und unter Rühren langsam 10 mL Salzsäure (1.0 M) zu getropft. Nach 3 h Rühren wird die aktivierte Kohle mittels Filtration (2-3 µm) separiert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend bei 90 °C für 12 h getrocknet. Im Anschluss wird die Ausbeute bestimmt und die aktivierte Kohle gemörsert. Die Proben werden entsprechend ihres Aktivierungsmittels benannt. So wurde eine Probe mit dem Anhang KOH mittels KOH aktiviert während bei einer Probe mit dem Anhang KC Kaliumcarbonat eingesetzt wurde.

### *Thermische Aktivierung*

Die in dieser Arbeit diskutierten (vgl. Kap. 6.3) thermischen aktivierten HTC-Kohlen wurden in dem Aufbau der chemischen Aktivierung generiert. Hierzu wurde auf den Schritt der Imprägnierung verzichtet und direkt 2.0 g HTC-Kohle in das Aktivierungsschiffchen gegeben. Das Aufheizen sowie das weitere Verfahren erfolgte analog zur chemischen Aktivierung.

### 4.6 Elementaranalyse

Zur Analyse der elementaren Zusammensetzung werden die entsprechenden Proben zunächst bei 120 °C getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Probe wird in ein Zinnhütchen eingewogen (1.5-2.5 mg) und in den Autosampler gegeben. Die Analyse erfolgt mit dem Elementaranalysator Euro EA 3000 CHNS-Analyzer der Firma Heka Tech. Zur Qualitätssicherung wird Sulfanilamid als Referenzsubstanz eingesetzt.

Die Analyse des Aschegehaltes erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift ASTM D3174-02.<sup>[133]</sup> Hierfür wird die ausgeheizte Probe (1 g) in einen tarierten Porzellantiegel eingewogen und in einen Ofen mit PID Regler (800P) der Firma Linn High Therm gestellt. Die Probe wird mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 500 °C erhitzt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten. Im Anschluss wird die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 750 °C erhöht und für eine Stunde gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Rückstand gewogen und der prozentuale Anteil der Asche aus der Einwaage ermittelt.

### 4.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde verwendet, um die Oberfläche der aktivierten HTC-Kohlen genauer zu untersuchen. Die Messung erfolgte durch ein ESCALAB 250 Xi mit einer monochromatischen Al K  $\alpha$ -Röntgenquelle der Firma Thermo-Fisher. Es wurden bei einer Durchgangenergie von 10 eV und einer Schrittweite von 0.02 eV hochauflösende Spektren für die C 1s, O 1s, N 1s Photoelektronenlinien aufgenommen. Als Referenz für die Skala der Bindungsenergie wurde der intensivste C 1s-Peak bei 284.8 eV verwendet. Zur Auswertung der Spektren wurde die Software Advantage von Thermo Fisher Scientific eingesetzt.

### 4.8 IR-Spektroskopie

#### *Nicht aktivierte und aktivierte HTC-Kohlen*

Die HTC-Kohlen werden für 12 h bei 120 °C getrocknet und im Exsikkator gelagert. Die Aufnahme der FTIR-Spektren erfolgt mit einem MKII Golden Gate-Diamant-ATR-System mit Einfachreflexion des Bruker Tensor FTIR-Spektrometers. Nach Aufnahme des Hintergrundes bei gehobenem Stempel, wird die Probe auf den

ATR-Kristall gegeben, der Stempel heruntergefahren und die Messung gestartet. Das Spektrum wird mit 50 Scans zwischen 4000 und 500  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

### *Öl der HTC von Polyurethan*

Die Aufnahme der FTIR-Spektren erfolgte mit dem IR-Spirit der Firma Shimadzu. Nach Aufnahme des Hintergrundes bei gehobenem Stempel, wird die Probe auf den ATR-Kristall gegeben, der Stempel heruntergefahren und die Messung gestartet. Das Spektrum wird mit 15 Scans zwischen 4000 und 500  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen

## 4.9 Röntgenfluoreszenzanalyse

Röntgenfluoreszenzanalyse wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um den P-Gehalt der HTC-Kohlen mit Diammoniumhydrogenphosphat-Addition zu bestimmen (vgl. Kap. 6.2).

Die Analyse wurde von Frederik Gäng (Marine Isotopengeochemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg) an einem Axios Plus der Firma Panalytical durchgeführt. Hierfür wurde die bei 120 °C getrocknete Probe (700 mg) mit Dilithiumtetraborat (4200 mg) und Ammoniumnitrat (ca. 1 mg) gemischt. Das Gemisch wurde zunächst innerhalb einer 1 h von 1 °C auf 100 °C und anschließend innerhalb von 10 h auf 500 °C erhitzt. Nach dieser sogenannten Vorveraschung wurde die Probe bei 1150 °C geschmolzen und im Anschluss gegossen. Der so erhaltene Probenkörper wurde vermessen.

## 4.10 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Analyse der Oberflächenstruktur der aktivierten und nicht aktivierten HTC-Kohlen wurde das Rasterelektronenmikroskop S3200N der Firma Hitachi verwendet. Als Detektor wurde ein Everhart-Thornley-Sekundärelektronendetektor eingesetzt, die Beschleunigungsspannung betrug etwa 20 kV. Zur Vorbereitung wird die Probe bei 120 °C für 12 h getrocknet. Anschließend wird ein Probenträger mit Kohlenstoffklebeband versehen und dieses in die Probe gedrückt. Mit Druckluft werden lose Partikel entfernt. Um eine bessere Leitfähigkeit zu erhalten, werden die Proben mit 15 nm Gold beschichtet. Der Probenträger wird auf dem Probenteller befestigt und in das Gerät eingeschleust.

### 4.11 Adsorptionsexperimente

#### *Tieftemperatur-Stickstoff-Sorption*

Zur Analyse der spezifischen Oberfläche wurden Stickstoff-Sorptionsisothermen mit der TRISTAR II der Firma Micromeritics bei  $-196\text{ °C}$  aufgenommen. Hierzu wurde der Druckbereich von  $p/p_0 = 0.004-0.990$  mit 30 Punkten verwendet. Abhängig von der erwarteten spezifischen Oberfläche werden 100-500 mg Probe in ein tariertes Probenröhrchen gegeben. Zur Probenvorbereitung wurde die Probe zunächst bei  $80\text{ °C}$  für 1 h und anschließend für 12 h bei  $120\text{ °C}$  ausgeheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Probengefäß mit Schutzgas (Stickstoff) befüllt und gewogen. Die Probe wird am Messgerät befestigt und ein entsprechendes Mess-File im Messprogramm Microactive erstellt. Da die Isothermen bei  $-196\text{ °C}$  aufgenommen werden, wird der Dewar mit flüssigem Stickstoff befüllt und die Messung gestartet. Zunächst wird das Freiraumvolumen mit Helium ermittelt, im Anschluss daran erfolgt die Messung die Aufnahme der Adsorptions- und Desorptionsisothermen. Die spezifische Oberfläche wurde mit der Methode nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) und der Software Microactive berechnet. Die spezifische Oberfläche der Mikroporen ( $<2\text{ }\mu\text{m}$ ) wurde über die Methode des t-Plots bestimmt und die spezifische Oberfläche der Mesoporen anschließend über die Differenz ermittelt.

#### *Kohlenstoffdioxid-Sorption*

Zur Ermittlung der Adsorptionskapazität von Kohlenstoffdioxid an den generierten Aktivkohlen wird die ASAP 2020 der Firma Micromeritics verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgt analog zur Tieftemperatur-Stickstoffsorption. Es wird ein Mess-File im Programm ASAP 2020 Plus erstellt. Nach dem Ausheizen wird die Probe gewogen und am Gerät befestigt. Nach dem der Dewar mit deionisiertem Wasser und Eis befüllt wurde, wird die Messung gestartet und Sorptionsisotherme bei  $273\text{ K}$  im Druckbereich von  $p/p_0 = 0.1\cdot 10^{-6}-0.95$  mit 16 Messpunkten aufgenommen. Die Auswertung erfolgt mit der Software Microactive.

#### *Adsorption von Methylenblau und Hydrochlorothiazid*

Um die Adsorptionskapazität von Methylenblau und Hydrochlorothiazid an ausgewählten aktivierten HTC-Kohlen zu ermitteln werden zunächst Stammlösungen mit einer Konzentration von  $200\text{ mg/L}$  angesetzt. Von dieser Stammlösung werden  $50\text{ mL}$  in einer PET-Flasche vorgelegt,  $50\text{ mg}$  der Probe hinzugegeben und auf einem Laborschüttler der Firma Edmund Bühler GmbH

homogenisiert. Die Probenahme (1 mL) erfolgt nach 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 130, 150 min sowie nach 24 h. Für die Quantifizierung der Adsorption wurde das Spektrometer Cary 4000 der Firma Agilent mit Halbmikro-Einmalküvetten der Firma Ratiolab eingesetzt. Eine Küvette mit destilliertem Wasser wurde als Referenz eingesetzt und die Spektren im Wellenlängenbereich von 200-800 nm aufgenommen. Um Kohlepartikel aus der Probe zu entfernen wird ein Spritzenfilter (0.25 µm) eingesetzt. Zur Auswertung wird für Methylenblau das charakteristische Absorptionsmaxima bei 644 nm und für Hydrochlorothiazid bei 285 nm verwendet. Die Auswertung erfolgt anhand der Kalibrierung der entsprechenden Chemikalie mit fünf Messpunkten im Konzentrationsbereich von 2.5-6.5 mg/L.

### 4.12 pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes erfolgt mit dem WTW Multi 3320 unter Anwendung einer 3-Punkt-Kalibrierung mit den pH-Werten 4, 7 und 10. Für die Analyse der Proben wurde die Elektrode für 3 min in die Lösung getaucht und anschließend der konstante Messwert abgelesen.

### 4.13 Totaler organischer, anorganischer und totaler Kohlenstoffgehalt

Für die Analyse des TC, TIC und TOC-Gehaltes wurde der Total Organic Carbon Analyzer der Firma Shimadzu mit einem IR-Detektor verwendet. Die Bestimmung des TC bzw. TOC erfolgt bei 720 °C an einem Platinkatalysator. Für die Auswertung wurden eine Kalibrierungen mit Terephthalsäure und Kaliumcarbonat im Bereich von 25 und 250 mg C/L erstellt. Die Probe wurde entsprechend den zu erwartenden Gehältern verdünnt. HTC-Prozesswasser werden in der Regel 1:100 mit DI-Wasser verdünnt. Da weder das CT-Medium noch die Modellsubstanzen anorganischen Kohlenstoff enthalten, entspricht der TC bei den Abbauversuchen mit *Chlorella vulgaris* dem TOC. Eine Anreicherung von Kohlenstoffdioxid aus der Druckluft wurde untersucht und kann ausgeschlossen werden.

Bei der Addition von Salzen der Hofmeister Reihe (Kap. 5.1) wurde zur Schonung des Gerätes der TOC-Gehalt mit Hilfe des Küvettentests TOC300 der Firma Macherey-Nagel bestimmt. Bei dem Küvettentest werden durch Zugabe von Säure anorganische Verbindungen in Kohlenstoffdioxid überführt. Zur Analyse des TOCs wird das gebildete Kohlenstoffdioxid aus der Probe ausgetrieben, Persulfat-Lösung hinzugefügt und die Probe erhitzt (100 °C, 1 h). Anschließend diffundiert



das gebildete Kohlenstoffdioxid durch die Membran in die Küvette mit der Indikatorlösung. Der Gehalt an TOC wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur photometrisch bestimmt.

Der Versuch wurde entsprechend der Beilage durchgeführt. Die Proben wurden mit DI-Wasser 1:100 verdünnt. Für die Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes wurde Stickstoff anstelle von Luft zum Austreiben eingesetzt. Zur Probenvorbereitung wurde der Thermoblock Nanocolor®Vario C2 der Firma Macherey-Nagel verwendet und anschließend die Analyse mit dem Photometer Nanocolor®Advance der Firma Macherey-Nagel durchgeführt.

### 4.14 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie wurde für die Analyse der Inhaltstoffe des Prozesswassers sowie der Identifizierung der hergestellten Verbindungen eingesetzt.

Hierfür wurde das Avance DRX300 (300 MHz) und Avance DRX500 (500 MHz) der Firma Bruker verwendet. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Referenz wurde die charakteristische Verschiebung der Restprotonen des Lösungsmittels verwendet ( $\text{CDCl}_3 = 3.31 \text{ ppm}$ ). Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -Spektren erfolgte  $^1\text{H}$ -entkoppelt an dem Avance DRX300 (75 MHz) und Avance DRX500 (125 MHz) der Firma Bruker.

### 4.15 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Für die Analyse des HTC-Prozesswassers wurde ein HPLC-System der Firma Shimadzu (Modell LC-20AT) mit einem UV/Vis Photodioden-Array-Detektor des Modells SPD-M20A der Firma Shimadzu verwendet. Hierbei wurde eine Hamilton PRP-C18 Umkehrphasen-Säule (250 x 2.1 mm, Partikelgröße 5  $\mu\text{m}$ ) eingesetzt.

Für die Quantifizierung des 5-HMF's (Kap. 7.1.3) wurde ein mittels Ultraschalls entgastes Gemisch aus DI-Wasser und Acetonitril (95:5) als Eluent verwendet. Das System wurde isokratisch mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.7 mL/min betrieben. Die Quantifizierung des 5-HMF's erfolgte nach etwa 4.5 min bei 282 nm über eine Kalibriergerade zwischen 0.01 und 0.4 mol/L (acht Punkte). Abhängig von der erwarteten Konzentration an 5-HMF wurde die Probe 1:50 oder 1:100 verdünnt. Im Laufe der Arbeit erfolgte eine Umstellung von der Software Class-VP

von Shimadzu auf LabSolutions Life von Shimadzu. Die Kalibrierung wurde wiederholt und die Proben, die mit der neuen Software gemessen wurden, mit Hilfe der neuen Kalibrierung ausgewertet. Auf Grund des Einbaus einer anderen HPLC-Säule und der deutlich kürzeren Analysezeit erfolgte ein Großteil der 5-HMF-Analyse mittels eines 5-HMF-Schnelltests. Die qualitative Analyse des HTC-Prozesswasser (vgl Kap. 7.1.1) erfolgte ebenfalls mit einem mittels Ultraschalls entgastem Gemisch aus DI-Wasser und Acetonitril (95:5) bei isokratischer Fahrweise mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.7 mL/min. Vor der Analyse wurden die HTC-Prozesswasser über einen Spritzenfilter (2 µm) filtriert. Die quantitative Auswertung erfolgte über Vergleichsmessungen und mittels Literatur vergleiche.

### 4.16 Reflektrometrische Bestimmung des 5-HMF-Gehaltes

Die quantitative Analyse des 5-HMF-Gehaltes (vgl. Kapitel 7.1) erfolgte mit dem RQflex20 der Firma Merck und den entsprechenden Teststreifen. Dieser wird bei Raumtemperatur in die Probe getaucht, dekantiert und auf ein saugfähiges Tuch abgekantet. Die Reaktionszeit (105 s) abgewartet und der Teststreifen ins Gerät eingeführt. Nach weiteren 15 s wurde die Konzentration reflektrometrisch bestimmt. Der Bereich der 5-HMF Test liegt zwischen 1 und 60 mg/L. Dementsprechend wurden Proben mit einem höheren Gehalt verdünnt.

### 4.17 Extraktion von 5-HMF

Zur Entwicklung der Methode wurden Aceton, *n*-Butanol, Tetrahydrofuran (THF), Essigsäureethylester (EE) und *tert*-Butylmethylether (MTBE) als Extraktionsmittel sowie der Zusatz der Salze NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> untersucht. Hierzu wurden 50 mL einer 5-HMF-Stammlösung (1 g/L, 0.1 %) mit dem entsprechenden Lösemittel extrahiert. Bei den Extraktionen mit Zusatz von Salz wurden der 5-HMF-Stammlösung 14.32 g NaCl oder 6.8 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugefügt. Dies entspricht einer Sättigungskonzentration von 80 %. Nach der Extraktion wurde die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt. Anschließend wurde die Ausbeute an 5-HMF gravimetrisch bestimmt.

Im Folgenden wird die finale Methode zur Extraktion des 5-HMF's aus HTC-Prozesswassers beschrieben. Nach der Separation von HTC-Kohle und Prozesswasser wurden 250 mL des Prozesswassers extrahiert. Hierfür wurde es

zunächst mit 34 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Falls hiernach erneut Kohle ausgefallen ist, wurde diese erneut mittels Filtration separiert. Das Gemisch wurde mit Essigsäureethylester (5 x 100 mL) extrahiert, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Die Konzentration an 5-HMF wurde mittels HPLC bestimmt und anschließend das Lösemittel bei vermindertem Druck und 30 °C entfernt. Auf diese Weise wurde 5-HMF als braunes Öl erhalten und spektroskopisch (NMR) untersucht.

#### 4.18 Synthese von 2,5-Diformylfuran

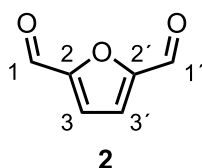


Abb. 4.2: 2,5-Diformylfuran.

2,5-Diformylfuran **2** wurde nach Smirnova et al.<sup>[144]</sup> synthetisiert.

Es wurden 1.00 g (7.93 mmol) 5-HMF und 12 mL Phosphorsäure (85 Gew.%) in einem Zweihalskolben (100 mL) mit Rückflusskühler vorgelegt. Während Rühren und Kühlen wurden 1.37 g (19.83 mmol) Natriumnitrit hinzugegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 30 mL destilliertes Wasser hinzugegeben und das Gemisch mit Dichlormethan (5 x 15 mL) extrahiert. Anschließend wurde das Extrakt mit destilliertem Wasser gewaschen, bis der pH-Wert neutral war, mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt. Auf diese Weise wurde das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.89 g (7.17 mmol, 90 %)

<sup>1</sup>H NMR (499.9 MHz, T = 305.0 K, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.34 (s, 2 H, H<sup>3</sup>), 9.87 (s, 2 H, H<sup>1</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, T = 305.0 K, CDCl<sub>3</sub>) δ = 119.2 (CH, C<sup>3</sup>), 154.4 (C, C<sup>2</sup>), 179.3 (CHO, C<sup>1</sup>) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[144]</sup>

Für die Synthese mit dem aus Prozesswasser extrahiertem 5-HMF wurden auf Grund der Ausbeuten der Extraktion 330-675 mg (2.62-5.35 mmol) 5-HMF eingesetzt und analog verfahren. 2,5-Diformylfuran **2** wurde in einer Ausbeute von 65-74 % erhalten und mittels <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR identifiziert.

## 4.19 Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure

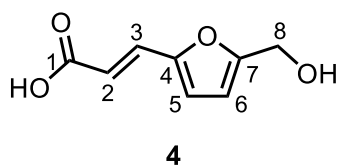


Abb. 4.3: 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure.

Die Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure **3** erfolgte nach Milosavljević et al.<sup>[145]</sup>

Es wurden 1.00 g (7.93 mmol) 5-HMF, 1.644 g (15.8 mmol) Malonsäure und 0.047 g (0.55 mmol) Piperidin in 5 mL Pyridin in einem Zweihalskolben (100 mL) mit Rückflusskühler vorgelegt. Nach Rühren bei 90 °C für 5 h wurden 60 mL Salzsäure (1 M) hinzugefügt, um einen pH von 1 zu erreichen. Anschließend wurde das Gemisch mit Diethylether (5 x 40 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt. Das Produkt wurde nach Umkristallisation mit *n*-Butanol und Toluol (1:1) als orangener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.57 g (3.39 mmol, 43 %)

<sup>1</sup>H NMR (125.7 MHz, T = 305.0 K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 4.43 (s, 2 H, H<sup>8</sup>), 6.11 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 1 H, H<sup>3</sup>), 6.44 (d, <sup>3</sup>J = 3.3 Hz, 1 H, H<sup>6</sup>), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1 H, H<sup>5</sup>), 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 15.8 Hz, 1 H, H<sup>2</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (125.7 MHz, T = 305.0 K, DMSO-d<sub>6</sub>) δ = 55.8 (CH<sub>2</sub>, C<sup>8</sup>), 109.6 (CH, C<sup>6</sup>), 115.3 (CH, C<sup>3</sup>), 116.3 (CH, C<sup>5</sup>), 130.8 (CH, C<sup>2</sup>), 149.5 (C, C<sup>4</sup>), 158.4 (C, C<sup>7</sup>), 167.3 (C<sup>1</sup>) ppm.

Die Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[146]</sup>

Für die Synthese mit dem aus Prozesswasser extrahiertem 5-HMF wurden auf Grund der Ausbeuten der Extraktion 480-626 mg (3.81-4.96 mmol) 5-HMF eingesetzt und analog verfahren. 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure **3** wurde in einer Ausbeute von 52 % erhalten und mittels <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR identifiziert

4.20 *Chlorella vulgaris*

In dieser Arbeit wurde nicht-sterile *Chlorella vulgaris* der Firma Interaquaristik (Deutschland) verwendet. Als Nährmedium wurde CT-Medium nach C. Torschl<sup>[147]</sup> eingesetzt. Es setzt sich aus einer Dihydrogenphosphat-Stammlösung (0.4 mol/L) sowie einer Magnesiumchlorid- (0.1 mol/L) und Calciumchlorid-Stammlösung

(0.02 mol/L) zusammen. Die Spuren-elementlösung besteht aus EDTA-Natriumsalz (15 g), Eisenchlorid (4 g), Borsäure (0.01 g), Kupfersulfate (0.01 g) und Zinksulfat (0.01 g). Der pH-Wert wird mit Natriumhydroxid auf 7.2 eingestellt, anschließend wird die Lösung auf 1 L aufgefüllt und für 1 h bei 80 °C gerührt. Von jeder Stammlösung werden 10 mL in einen Messkolben gegeben, 1 g Kaliumnitrat eingewogen und mit destilliertem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Das Set-up besteht aus einem Aquarium mit Lochblende, in der sich 19 große Gläser befinden. Jedes Glas ist mit einem Stopfen versehen, der einen filtrierten (2-3 µm) Druckluft-Ein- und -Auslass hat. Der Einlass wird über ein langes Rohr bis an den Boden des Glases geführt und dient zur Homogenisierung. Das Aquarium wird über ein LED-Band mit rotem (620-625 nm) und blauem (476-470 nm) Licht beleuchtet. Das System wird mit Hilfe eines Heizbandes auf 27 °C temperiert.

Die vorgezuchteten Algen werden mit der Zentrifuge Universal 320 von der Firma Hettich (4000 rpm, 5 min) geerntet und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Algenmasse wird mit destilliertem Wasser auf 250 mL aufgefüllt und gerührt.

#### *HTC-Prozesswasser*

Die verwendeten HTC-Prozesswasser wurden im kleinen Berghofreaktor [250 mL] bei 220 °C für 4 h (1:10) hergestellt. Als Ausgangsubstrat wurden Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichten-Holzspäne (Fi) und ein Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MS) eingesetzt. Es wird zunächst der TC-Gehalt der HTC-Prozesswasser bestimmt. Anhand dessen wird abgeschätzt welche Volumina in der Aufreinigung mittels *Chlorella vulgaris* eingesetzt werden (vgl. Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Eingesetzte Volumina der HTC-Prozesswasser in der Kultivierung.

<b>Ausgangssubstrat der HTC</b>	<b>TC-Gehalt des Prozess- wassers [g/L]</b>	<b>Verwendetes Volumen [mL]</b>
Cell	34.81	8
Lig	2.66	40
Fi	6.61	18
MS	5.58	24

In die Gläser werden 10 mL Algen-Wasser-Gemisch gegeben und HTC-Prozesswasser zugesetzt. Anschließend wird die Probe mit destilliertem Wasser auf 400 mL aufgefüllt.

### *Modellsubstanzen*

Die Modellsubstanzen werden mit einem TC von 200 mg/L angesetzt. Hierfür werden Lösungen aus Lävulinsäure (3.3 mmol/L), Ameisensäure (16.7 mmol), 5-HMF (2.8 mmol/L) und Benzoesäure (2.4 mmol/L) angesetzt. In jedes Glas werden 380 mL Lösung der entsprechenden Modellsubstanz und 10 mL CT-Medium gegeben. Bei einigen Proben wird der pH-Wert der Lösungen der Modellsubstanzen mit Kaliumhydroxid-Lösung (1 mol/L) auf 6-7 eingestellt. Anschließend werden die Ansätze mit destilliertem Wasser auf 400 mL aufgefüllt. Nach 14 Tagen Kultivierung werden die Algen mittels Zentrifugation (4000 rpm) geerntet und mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Ausbeute an Trockensubstanz wird nach Gefriertrocknung (24 h, 1.7 mbar) erhalten.

Die Probenbezeichnungen setzen sich aus den Anfangsbuchstaben der englischen Namen der Modellsubstanzen (H = 5-HMF, F = Ameisensäure, L = Lävulinsäure, B = Benzoesäure), A für Alge, C für den Einsatz von CT-Medium und im Falle eines mittels KOH eingestellten pH-Wertes ein K zusammen. So steht beispielsweise LACK für einen Ansatz mit Lävulinsäure und Algen unter Zusatz von CT-Medium und mit eingestelltem pH-Wert.

### 4.21 Fettsäure-Analytik

Um die Fettsäuren aus der Trockenmasse der Algen zu extrahieren, wurden zunächst 5 mL Extraktionsmittel I (DCM:Methanol, 1:9) hinzugefügt und ins Ultraschallbad (15 min) gegeben. Die Algenmasse und das Extrakt wurden mittels Filtration (Wolle) separiert. Der Vorgang wurde fünf Mal wiederholt und anschließend das Lösemittel unter vermindertem Druck (52 °C, 800 mbar) entfernt. Der Rückstand wurde in 1 mL Extraktionsmittel I gelöst (15 min, Ultraschallbad). Ein Aliquote (500 µL) hiervon wurde mit C<sub>23</sub>- (200 µL, 100 µg/mL) sowie Squalan-Standard (200 µL, 100 µg/mL) versetzt und das Lösemittel an Raumtemperatur entfernt (12 h). Anschließend wurde Methanol (2.5 mL), Dichlormethan (0.25 mL) und Salzsäure (0.25 mL, 2 mol/L) hinzugefügt. Das Gemisch wurde unter Reflux (80 °C) für 2 h gerührt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 1 mL destilliertem Wasser versetzt. Die erhaltenen Fettsäuremethylester (FAME) wurden mit Extraktionsmedium II (*n*-Hexan:DCM, 4:1, x3) extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und mittels Filtration (5-10 µm) separiert.

Für die qualitative Auswertung wird ein GC-MS System mit einem trace GC Ultra und einem MS IS-QD der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet. Hierbei wurde eine DB-5MS Säule (Länge: 30 m, äußerer Durchmesser: 0.38 mm, innerer Durchmesser 0.25 mm, Filmdicke: 0.25  $\mu\text{m}$ ) von Agilent eingesetzt. Der unpolare Film bestand aus Phenyl- (5 %) und Methylpolysiloxan.

Die quantitative Auswertung erfolgte mit einem GC 6890 mit FID-Detektor (300 °C) der Firma Agilent. Hierbei wurde eine DB5 Säule (Länge: 30 m, äußerer Durchmesser: 0.38 mm, innerer Durchmesser: 0.25 mm, Filmdicke: 0.25  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Nach der Injektion bei 60 °C wurde das Inlet nach 2 min auf 310 °C (480 °C/min) aufgeheizt und für 10 min gehalten. Als Trägergas wurde Helium (1.3 mL/min) eingesetzt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der internen Standards.

### 4.22 HTC mit PU

Der für diese Experimente verwendete PU-Schaum wird in Form eines großen Blockes von der BASF Polyurethanes GmbH in Lemförde zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um einen sogenannten Slabstock Schaum, also einen Weichschaum. Der PU-Schaum wird zunächst aus dem Block und in kleine Stück geschnitten. Anschließend wird er mittels flüssigen Stickstoffes gefroren und in einem Häcksler weiter zerkleinert. Der zerkleinerte Schaum wird min. 24 h bei RT getrocknet. Bei Verwendung des Berghof-Reaktors mit PTFE-Inlet (250 mL) werden 5 g PU eingewogen und mit VE-Wasser auf 50 g aufgefüllt. Um den Einfluss der Reaktionsparameter Temperatur und Zeit zu untersuchen, wird ein Temperatur-Zeit-Screening von 190-220 °C und 1-4 h durchgeführt.

Wenn nicht anders beschrieben, erfolgt die Separation der wässrigen und öligen/festen Phase mittels Vakuumfiltration (2-3  $\mu\text{m}$ ). Anschließend wird die ölige/fest Phase für 2.5 h in MTBE (50 mL) gerührt und filtriert (2-3  $\mu\text{m}$ ). Die auf diese Weise erhaltene Öl-Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Ausbeute an Rohöl bestimmt.

Für das Upscaling sowie die damit verbundene Anwendung des Parr-Reaktors (500 mL) werden 15 g PU-Schaum in das Glas-Inlet gegeben und mit VE-Wasser auf 150 g aufgefüllt. Wenn nicht anders beschrieben, erfolgt die Separation der wässrigen und öligen/festen Phase mittels Vakuumfiltration (2-3  $\mu\text{m}$ ). Anschließend wird die ölig/fest Phase für 2.5 h in MTBE (150 mL) gerührt und filtriert (2-3  $\mu\text{m}$ ). Die auf diese Weise erhaltene Öl-Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$

getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Ausbeute an Rohöl  $m(\text{Öl})$  bestimmt. Dieses wird sauer gewaschen, um Amine zu entfernen. Hierzu wird das Rohöl mit 100 mL MTBE und 50 mL HCl (1M) 24 h gerührt. Im Anschluss werden wässrige und organische Phase mittels Extraktion mit MTBE (3x 50 mL) separiert. Die organische Phase wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösemittel im Vakuum entfernt und die Ausbeute  $m(\text{Öl}, \text{HCl})$  bestimmt. Die wässrige Phase wird im sauren Abfall entsorgt.

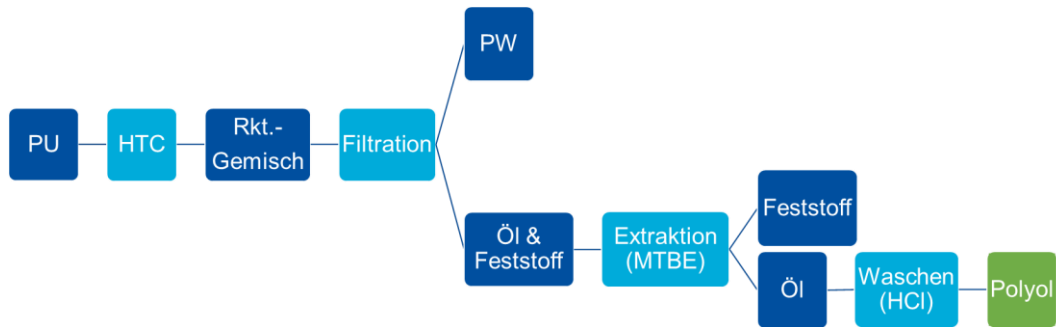


Abb. 4.4 Schematische Darstellung des Vorgehens bei der Umsetzung von PU in der HTC.

Um die Ergebnisse der Experimente im Berghof-Reaktor in Relation zu den im Parr-Reaktor zu setzen, wird der Umsatz des PU-Schaums nach Gleichung 15 bestimmt.

$$X(PU) = \frac{m(\text{Öl})}{m(PU_{\text{Einsatz}})} * 100 \% \quad (15)$$

Bei den Quantifizierungs-Experimenten werden die Amine aus dem Rohöl nach Sublimation ( $80\text{ °C}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-1}$  mbar) erhalten. Anschließend werden Reste der Amine durch saures Waschen (s. o.) entfernt. Aus dem Prozesswasser wird mittels Gefriertrocknung ( $0\text{ °C}$ ) ein fester Rückstand gewonnen, aus dem anschließend die Amine sublimiert werden. Alternativ wird das Prozesswasser destilliert ( $120\text{ °C}$ , 1 atm) und auf diese Weise das Wasser abgetrennt. Der ölige bis feste Rückstand wird in MTBE (100 mL) gelöst und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird die Ausbeute bestimmt und mittels Sublimation die Amine abgetrennt.

Um die Quantifizierungs-Experimente zu bewerten, werden die maximale Massenausbeute an Aminen (TDA) und Öl bzw. Polyol berechnet. Der PU-Schaum wird aus Komponente A und B mit dem Mischungsverhältnis 111.72:49.98 hergestellt. Die Hauptbestandteile von Komponente A sind in Tab. 4.2 dargestellt. Komponente B bilden die Isocyanate 2,6-TDI und 2,4-TDI (Mischungsverhältnis 1:4). Daraus folgten die Formeln (16) und (17).



$$\frac{105.35}{TDI} = \frac{111.72}{49.98} \quad (16)$$

$$\rightarrow TDI = \frac{105,34}{\left(\frac{111,72}{49,98}\right)} = 47,13 \quad (17)$$

Bei der Herstellung des PU-Schaumes reagiert unter anderem das TDI mit Wasser zu TDA und Kohlenstoffdioxid. Wie in Kap. 2.6 beschrieben ermöglicht das Amin weitere Reaktionen. So entstehen unter anderem auch Harnstoff-Verbindungen. Bei dem verwendeten PU-Schaum handelt es sich um einen Weichschaum mit einer offenen Zellstruktur, sodass das gebildete Kohlenstoffdioxid austritt. Bei den Quantifizierungs-Experimenten werden 15 g PU-Schaum eingesetzt. Unter der Annahme, dass alle Polyurethanbindungen gespalten werden. Über die um das Kohlenstoffdioxid korrigierten Anteile des PU-Schaumes werden die Anteile an TDI bzw. TDA und Polyol berechnet. Die maximale Massenausbeute an Polyol beträgt 10.92 g Polyol und 3.61 g an TDA.

Tab. 4.4 Hauptbestandteile der Komponente A des PU-Schaumes.

Anteil	Substanz
100 T	Polyol
3.9 T	Wasser
1.44 T	Weitere Verbindungen (z.B. Tenside, Katalysator)
<hr/>	
$\Sigma$ 105.34 T	
<hr/>	
mit T = Teile	

#### 4.23 Gel-Permeations-Chromatographie

Um zu ermitteln, in welchem Ausmaß die Umsetzung des Polyurethans unter Hydrothermalen Bedingungen erfolgte, wurden Gel-Permeation-Chromatogramme aufgenommen.

Die Molmassenverteilung der Öle aus den Ansätzen mit dem Berghof-Reaktor wurden in der Abteilung Central Analytic Lemförde der BASF Polyurethanes GmbH ermittelt. Hierbei wurde das System E-LC-23 SEC2 UV mit Tetrahydrofuran als Laufmittel (1.2 mL/min) eingesetzt. Die Auftrennung erfolgte über die Säule PSS SDV 1000A 3 µm. Als Kalibrierung wurden die Homologen von Polypropylenglykol mit Toluol als internen Standard verwendet.

Die Analysen der Molmassenverteilung der Öle aus den Experimenten mit dem Parr-Reaktor wurden von Dr. Felix Scheliga der AG Luinstra an der Universität

Hamburg durchgeführt. Hierbei wurde das System LC-10A der Firma Shimadzu mit dem Detektor RI2012 der Firma Schambeck verwendet. Für die Auftrennung wurde die Säule PSS 5  $\mu\text{m}$  mit 50-5000g/mol verwendet. mit Tetrahydrofuran (1 mL/min) als Laufmittel verwendet.

### 4.24 Viskosität

Die Viskosität, der durch die hydrothermale Behandlung erhaltenen Öle, wurde in einem Labor der AG Luinstra der Universität Hamburg unter Anleitung von Herrn Dr. Robert Meyer an dem Rheometer Discovery HR-2 Hybrid Rheometer der Firma TA Instruments bei 25 °C ermittelt. Hierbei wurde als Geometrie aus einem Kegel und einer Platte mit einem Durchmesser von 40 mm und einem Winkel von 1° eingesetzt.

## 5 Modifizierung während des HTC-Prozesses

### 5.1 Salze der Hofmeister-Reihe in der HTC

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Einfluss von Salzen der Hofmeister-Reihe in der HTC dargestellt, die unter anderem im Rahmen des Forschungspraktikums von Simon Emken unter meiner Betreuung erhalten wurden. Hierzu wurde Bariumiodid und Diammoniumhydrogenphosphat verwendet. Als Biomassen wurden Cellulose, Lignin und Maisstärke bei 220 °C im Berghof-Reaktor (vgl. Kap. 4.4) umgesetzt. Auf Grund der unterschiedlichen Hydrolyse-Raten bei dieser Temperatur wurde Cellulose für 1 h behandelt, während Lignin für 4 h bearbeitet wurden. Für die Umsetzung von Maisstärke wurden ebenfalls 220 °C für 4 h verwendet.

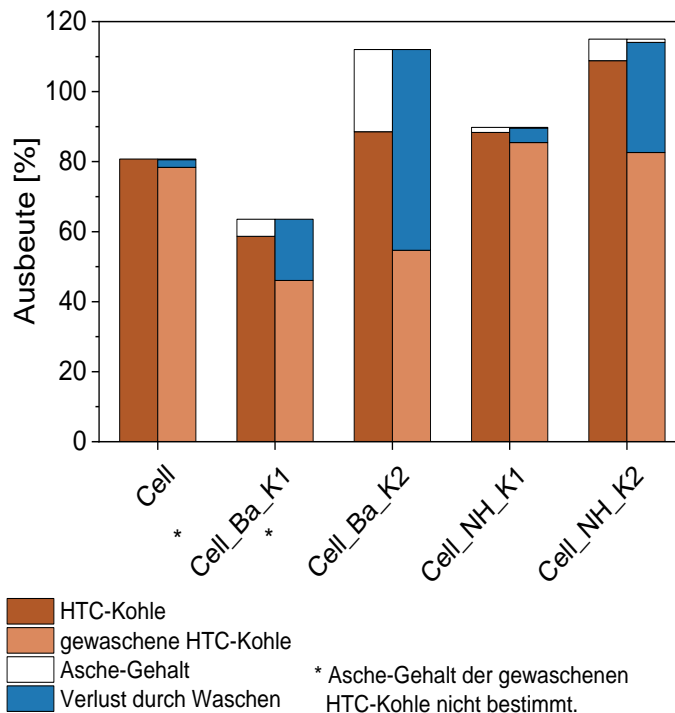


Abb. 5.1: Ausbeuten der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

In Abb. 5.1 sind die Massenausbeuten an HTC-Kohle aus Cellulose vor und nach Waschen mit destilliertem Wasser sowie der Aschegehalt, als auch der Verlust durch den Waschvorgang dargestellt. Die Gesamt-Ausbeute weist keinen Trend auf. Allerdings deuten besonders die Ausbeuten beim Einsatz der hohen Konzentrationen an Additiv (K2) mit Gesamt-Ausbeuten >100 % auf Salz-Rückstände hin. Auf Grund dessen wurde sowohl der Asche-Gehalt bestimmt als auch ein Aliquot der HTC-Kohlen mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Umsetzung von Cellulose ohne Additiv resultiert in einer Massenausbeute von

80.7 %, die keinen Anteil an Asche hat. Es wird deutlich, dass das Waschen auf die HTC-Kohle ohne Additiv keinen signifikanten Einfluss hat (78.4 %). Im weiteren Verlauf werden HTC-Kohlen, die ohne Zusatz an Salz hergestellt werden als Referenz bezeichnet. Bei den HTC-Kohlen mit Additiv ist zu erkennen, dass durch das Waschen Rückstände des Salzes entfernt werden. Dies wurde für das Diammoniumhydrogenphosphat mittels Elementar-Analyse bestätigt. So wird durch das Waschen bei K1 der Anteil an Stickstoff von 0.3 auf 0.1 % und bei K2 von 1.9 % auf 0.2 % verringert (vgl. Abb. 5.2). Die dargelegten Experimente wurden im Berghof-Reaktor (vgl. 4.2) durchgeführt, welcher keine Möglichkeit für eine Probenahme des Prozessgases bietet. Allerdings wird in der Literatur angegeben, dass das Erhitzen von Diammoniumhydrogenphosphat auf Temperaturen über 100 °C in Gegenwart von Luft zur Bildung von Ammoniumdihydrogenphosphat und Ammoniak führt.<sup>[148]</sup> Dies wird in Kap. 6.2 genauer aufgeführt und mittels Elementar- sowie Röntgenfluoreszenzanalyse für ausgewählte HTC-Kohlen nachgewiesen.

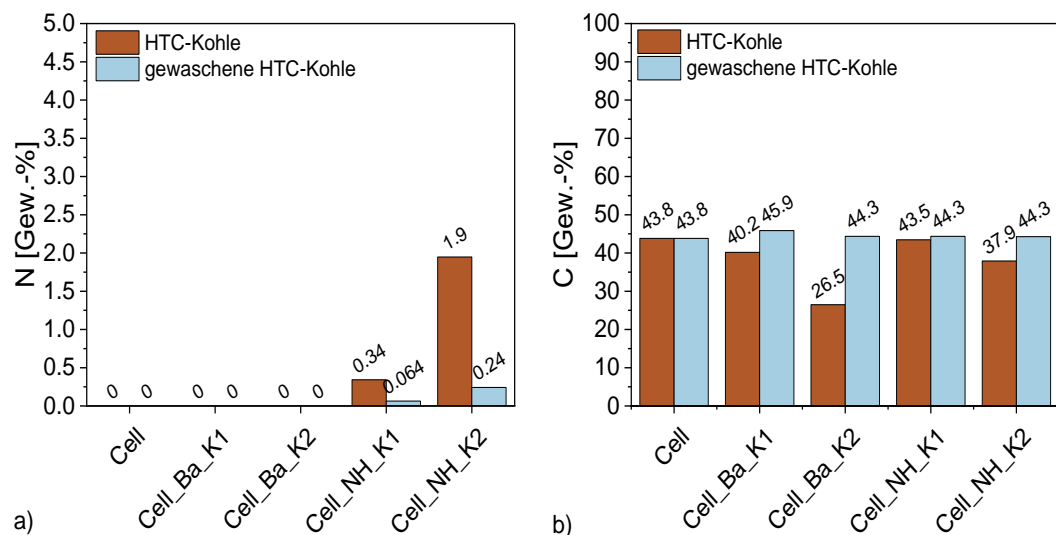


Abb. 5.2: a) N-Gehalt und b) C-Gehalt der gewaschenen und ungewaschenen Kohlen einer HTC von Cellulose (Cell) mit und ohne Zusatz von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Des Weiteren wird deutlich, dass der Asche-Gehalt signifikant geringer ist als der Verlust durch das Waschen. Ursache hierfür sind die Reaktionen, die bei thermischer Zersetzung der Salze unter Luft stattfinden. So reagiert Bariumiodid zu Iod und Bariumoxid.<sup>[149]</sup> Während das Iod entweicht, bleibt das Bariumoxid in der Asche zurück (K1: 4.9 %; K2: 23.5 %). Das Diammoniumhydrogenphosphat zerfällt in Ammoniak und saure Polyphosphate.<sup>[148c]</sup> Folglich sind für die Interpretation des Einflusses der Salze auf die Bildung der HTC-Kohle, die Ausbeuten der gewaschenen HTC-Kohle (hellbraun) zu betrachten. Mit 46.1 % und 54.7 % liegt die Ausbeute beider Bariumiodid-Kohlen deutlich unter der

Ausbeute der Referenz (78.4 %). Ursache hierfür ist die chaotrope Eigenschaft des Bariumiodids, die dafür sorgt, dass mehr Verbindungen in Lösung gehen.<sup>[60]</sup> Der gegenteilige Effekt ist bei den Diammoniumhydrogenphosphat-Kohlen mit 85.5 % und 82.6 % zu erkennen. Hier sorgt das kosmotrope Salz für einen Aussalzungseffekt. Dies stimmt mit den Erkenntnissen von Li et al überein. Sie untersuchten unter anderem den Einfluss verschiedener Kalium-Salze auf die HTC von Saccharose. Der Durchmesser der hierbei gebildeten Mikrosphären nimmt entsprechend der Hofmeister-Reihe mit dem steigenden Aussalzungseffekt ab.<sup>[57c]</sup>

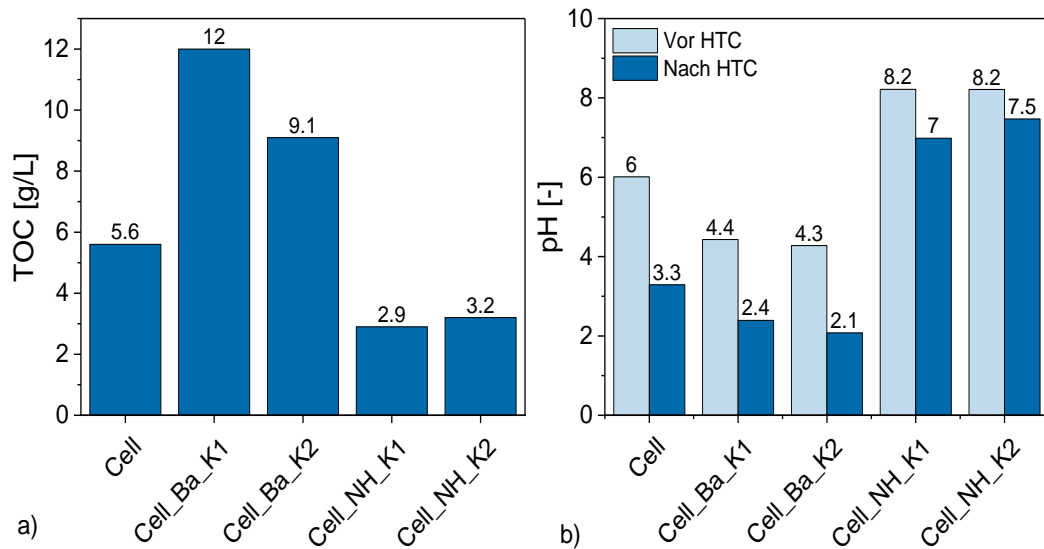


Abb. 5.3: a) TOC-Gehalte und b) pH-Werte der Prozesswasser der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Sowohl beim Einsatz von Bariumiodid als auch bei Diammoniumhydrogenphosphat wird kein signifikanter Einfluss der Konzentration an eingesetztem Salz ersichtlich. Eine weitere Möglichkeit, um den Aussalzungseffekt zu belegen ist die Analyse des Prozesswassers. Der TOC-Gehalt ist ein Summenparameter, der die Gesamtheit der organischen Verbindungen in der Probe angibt. Aus Abb. 5.3 a) wird deutlich, dass die TOC-Gehalte mit den Erkenntnissen aus den Massenausbeuten übereinstimmen. Während die Prozesswasser der HTC mit Bariumiodid (K1: 12.0 g/L; K2: 9.1 g/L) einen signifikant höheren TOC-Gehalt besitzen als die Referenz (5.6 g/L), zeigen die Prozesswasser der HTC mit Diammoniumhydrogenphosphat eine deutlich geringere Menge an organischen Verbindungen (K1: 2.9 g/L; K2: 3.2 g/L). Die Inkonsistenz bei der Erhöhung an Bariumiodid-Zusatz ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass sich bei der Probenvorbereitung in Gegenwart von Säure bei erhöhter Temperatur (100 °C) Iod bildet, welches wiederum mit dem Indikator reagiert. Auf diese Weise kommt es durch eine Entfärbung zu Minderbefunden.

Auch in der Literatur<sup>[150]</sup> ist bekannt, dass Halogene, wie Chlor, in der Methode zu geringeren Messwerten führen. Daraus ist zu folgern, dass der tatsächliche TOC-Wert beider Prozesswasser der Synthesen mit Zusatz von Bariumiodid deutlich über den gemessenen liegt. Für eine Bestätigung der Hypothese bzgl. chaotroper und kosmotroper Salze ist die Tendenz allerdings ausreichend.

Eine Betrachtung des pH-Wertes zeigt, dass sich schon der pH-Wert vor der HTC durch Zugabe von Bariumiodid von 6.0 auf 4.3-4.4 verringert, während die Addition von Diammoniumhydrogenphosphat eine Erhöhung auf 8.2 zur Folge hat. Auf Grund der Bildung von organischen Säuren liegt der pH-Wert aller Prozesswasser nach der HTC bei niedrigeren Werten. Mit 2.1-2.4 befinden sich die pH-Werte der Bariumiodid-Proben nach der HTC leicht unterhalb der Referenz (3.3). Dies ist ein Indiz für eine vermehrte Bildung von organischen Säuren (vgl. Kap. 2.1), was wiederum die zuvor diskutierte These bestärkt.

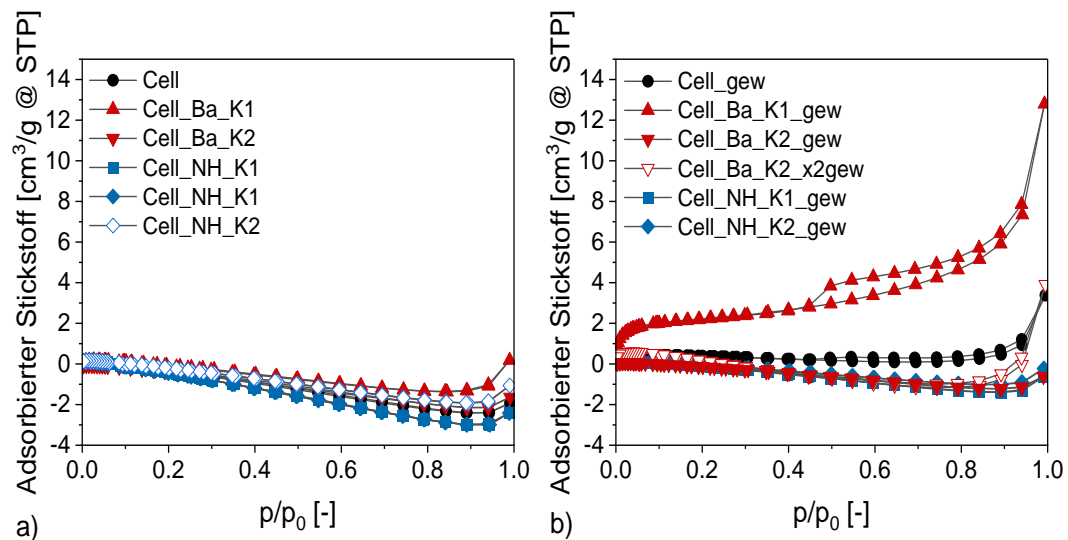


Abb. 5.4: Tieftemperatur-Stickstoffsorptionsisothermen der a) ungewaschenen und b) gewaschenen Kohlen der HTC mit Cellulose (Cell) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Im Gegensatz dazu resultiert die HTC mit Diammoniumhydrogenphosphat mit 7.0 (K1) und 7.5 (K2) in einer deutlich geringeren Abnahme des pH-Wertes. Die Ursache hierfür liegt vor allem darin, dass es sich bei dem Salz um einen Säure-Base-Puffer handelt. Da bei der HTC vorwiegend säurekatalysierte bzw. im Prozess autokatalysierte Reaktionen stattfinden, bildet die Puffer-Wirkung des Salzes eine weitere mögliche Ursache für die geringere Ausbeute an HTC-Kohle. Eine Extraktion der organischen Substanzen und anschließende spektroskopische Untersuchung (IR: Abb. 11.1, <sup>1</sup>H NMR: Abb. 11.2) zeigte keine signifikanten Unterschiede. Folglich beinhalten die Prozesswasser vorwiegend die gleichen Verbindungen.

dungen. Auch das Van-Krevelen-Diagramm und die IR-Spektren der HTC-Kohlen weisen keine signifikanten Unterschiede der gewaschenen Kohlen auf (vgl. Abb. 11.3). Zusätzlich wird deutlich, dass unter den gegebenen Bedingungen keine starke Carbonisierung stattfindet. Die elementare Zusammensetzung der gewaschenen HTC-Kohlen entspricht der Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse. Sowohl die Kohlen der HTC ohne als auch mit Addition von Salz besitzen keine signifikante BET-Oberfläche ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Im Kontext mit den bereits diskutierten Erkenntnissen aus den Ausbeuten, liegt nahe, dass die Salzurückstände vorhandene Poren blockieren. Waschen mit destilliertem Wasser führte bei der Probe Cell\_Ba\_K1 zu einer BET-Oberfläche von  $8.2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bei den anderen HTC-Kohlen erwies sich dies als nicht zielführend. Die Isotherme der zweimal gewaschenen Probe Cell\_Ba\_K2 deutet auf einen positiven Effekt hin, allerdings liegt auch hier die Oberfläche unter  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Aus Abb. 5.4 wird deutlich, dass die Stickstoffsorptionsisothermen bei höheren relativen Drücken leicht abfallen. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Desorption von Helium. Helium wird zu Beginn der Analyse verwendet, um das Volumen des Probenröhrchens abzüglich des Volumens der Probe zu bestimmen. Grund der geringen Oberflächen ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sollte das Abfallen der Isotherme jedoch nicht überinterpretiert werden. Die Isothermen sind hier dargestellt um den Einfluss des Waschvorgangs auf Cell\_Ba\_K1 zu verdeutlichen. Bei den HTC-Kohlen mit Diamoniumhydrogenphosphat hat das Waschen keinen signifikanten Einfluss. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Löslichkeiten. Während bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  die Löslichkeit von Bariumiodid  $67.2 \text{ Gew.-%}^{[149]}$  beträgt, ist die von Diamoniumhydrogenphosphat mit  $40.8 \text{ Gew.-%}^{[151]}$  deutlich geringer. Des Weiteren ist auffällig, dass Cell\_Ba\_K1\_gew eine Hysterese aufweist, was wiederum auf Mesoporen hindeutet. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der Entfernung der Salz-Ionen durch das Waschen. Es ist festzuhalten, dass bei der HTC von Cellulose mit Salzen Salzurückstände problematisch sind und lediglich in der Ausbeute ein signifikanter Unterschied zwischen der Addition von chaotropem und kosmotropem Salz erkennbar ist.

Um den Einfluss auf weitere Biomassen zu untersuchen wurden Experimente mit Lignin bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h durchgeführt. Die Massenausbeuten der gewaschenen HTC-Kohlen mit Additiv liegen mit  $71.3$  bis  $75.3 \%$  im Bereich der Referenz mit  $71.2 \%$  (vgl. Abb. 11.4). Wie in Kap. 2.1 erwähnt, liegt die maximale Hydrolyse-Rate von Lignin bei deutlich höheren Temperaturen, weshalb es der HTC nicht so stark zugänglich ist.<sup>[152]</sup> Die Ergebnisse der Massenausbeute deuten darauf hin,

dass sich weder die chaotropen Eigenschaften des Bariumiodids noch die kosmotropen Eigenschaften des Diammoniumhydrogenphosphats positiv auf die Hydrolyse des Lignins auswirken. Diese Hypothese wird durch den TOC-Gehalt der Prozesswasser bestätigt (vgl. Abb. 11.5). Mit 3.6 g/L führt die HTC mit Addition von Diammoniumhydrogenphosphat zu einem mit der Referenz (3.7 g/L) vergleichbaren TOC-Gehalt. Beim Einsatz von Bariumiodid wurde mit < 2 g/L ein deutlich geringerer TOC nachgewiesen, was wiederum auf die Wechselwirkungen des Iods zurückzuführen ist. Allerdings deuten die pH-Werte der Bariumiodid-Proben (K1: 4.2; K2: 3.9) auf eine vergleichbare Bildung an organischen Säuren wie in der Referenz (4.3) hin. Die pH-Werte der Diammoniumhydrogenphosphat-Proben sind auf Grund des Puffer-Effektes deutlich höher (K1: 6.8; K2: 7.2) und stellen somit keine zusätzliche Belegung der Hypothese dar. Die IR-Spektren der HTC-Kohlen (vgl. Abb. 11.6) entsprechen sowohl für die HTC-Kohlen mit Additiven als auch für die Referenz dem IR-Spektrum des Ausgangsmaterials. Sowohl die ungewaschenen als auch die gewaschenen Kohlen der HTC von Lignin mit und ohne Zusatz von Salz besitzen eine BET-Oberfläche <math>< 5 \text{ m}^2/\text{g}</math>.

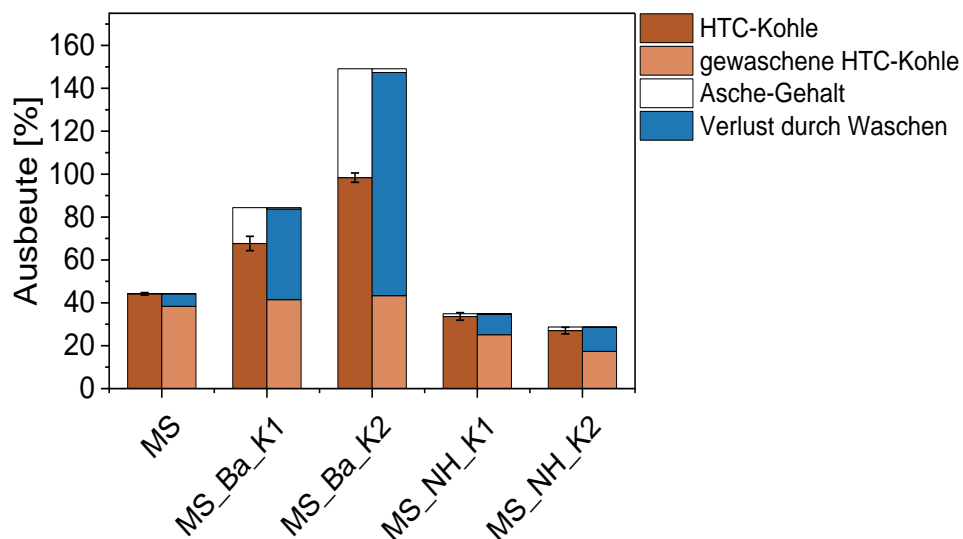


Abb. 5.5: Ausbeuten der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Als Beispiel eines weiteren Biopolymers wurde Maisstärke verwendet. Die Ausbeute der gewaschenen Kohle der HTC mit Zusatz von Bariumiodid liegt mit 41.5 % (K1) und 43.5 % (K2) im Bereich der Ausbeute der Referenz (38.4 %). Ebenso weisen die Prozesswasser mit 2.4 (K1) und 2.2 (K2) einen ähnlichen pH-Wert nach der HTC auf, wie die Referenz (2.7). Folglich hat der Zusatz von Bariumiodid zu Maisstärke unter den hier verwendeten Bedingungen (220 °C, 4 h) keinen signifikanten Einfluss. Mit 25.1 % (K1) und 17.3 % (K2) resultiert die HTC



mit der Addition von Diammoniumhydrogenphosphat in geringeren Ausbeuten (vgl. Abb. 5.5). Letzteres steht mit den TOC-Gehalten von 11.4 g/L (K1) und 15.4 g/L (K2), die deutlich über der Referenz (7.3 g/L) liegen im Einklang. Die Gegenwart von Diammoniumhydrogenphosphat resultiert folglich in einer besseren Zersetzung des Ausgangssubstrates. Der mit 3.7 und 5.9 im Vergleich zu den Lignin- und Cellulose-Proben geringe pH-Wert deutet auf eine vermehrte Bildung von organischen Säuren hin (vgl. Abb. 5.6).

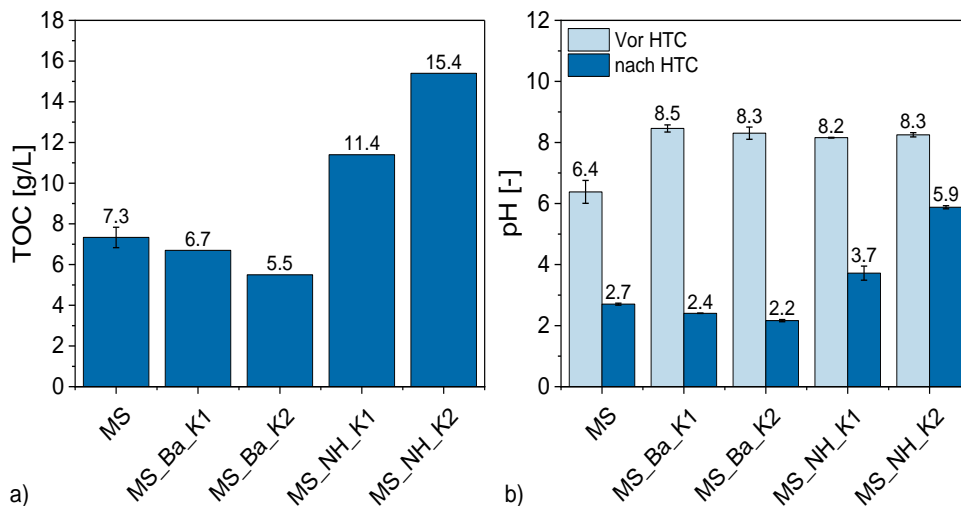


Abb. 5.6: a) TOC-Gehalte und b) pH-Werte der Prozesswasser der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Die Analyse der elementaren Zusammensetzung zeigt für die gewaschenen HTC-Kohlen mit Addition von Salz einen Kohlenstoff-Anteil zwischen 64.4 und 67.5 %, der mit dem Anteil in der Referenz 68.7 % im Einklang steht (vgl. Abb. 5.7). Allerdings weist die gewaschene Kohle der HTC mit Diammoniumhydrogenphosphat mit 6.8 % und 8.8 % einen hohen Gehalt an Stickstoff auf. Der Vergleich mit der ungewaschenen Kohle zeigt, dass bei diesen Proben das Waschen kaum bis gar keinen Einfluss hat (<0.1-1 %).

Des Weiteren ist auffällig, dass die ungewaschene HTC-Kohle aus MS mit 6.8 % (K1) und 9.8 % (K2) deutlich über den Stickstoff-Anteilen, die in den analogen Cellulose- (K1: 0.3 %; K2: 1.9 %) und Lignin-Kohlen (K1: 1.6 %; K2: 2.7 %) nachgewiesen wurden, liegen. Dies wird als Indiz für die Einbindung von Stickstoff gewertet. Da sowohl Cellulose als auch Maisstärke aus Glucose-Monomeren aufgebaut ist, werden die Ergebnisse dahingehend interpretiert, dass für die Einbindung von Stickstoff aus Diammoniumhydrogenphosphat in die HTC-Kohle eine längere Reaktionstemperatur bzw. ein höherer Carbonisierungsgrad notwendig ist. Die Reaktionszeit von 1 h (vgl. Cellulose) erwies sich als nicht zielführend.

Aus den IR-Spektren der HTC-Kohlen aus Maisstärke (vgl. Abb. 11.7) geht deutlich hervor, dass die Maisstärke umgesetzt und aromatische Verbindungen (C=C-Schwingungen von Furanen) gebildet wurden. Letzteres wird als Indiz für die Ausbildung von Sekundär-Kohle gewertet. Bei Latham et al. resultierte die Addition von Diammoniumsulfat bei einer HTC mit Saccharose bei 200 °C für 4 h in der Ausbildung von C=N- und C-N-Funktionalitäten, die mittels Synchrotron-basierter Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Als Ursache wurde hier die Reaktion des nucleophilen Ammonium-Ions mit den Kohlenhydraten zu Pyridin- und Pyrrol-ähnlichen Strukturen genannt.<sup>[153]</sup> Die IR-Spektren der Kohlen der HTC mit Addition von Diammoniumhydrogenphosphat stimmen mit der Referenz-Kohle überein (vgl. Abb. 11.7).

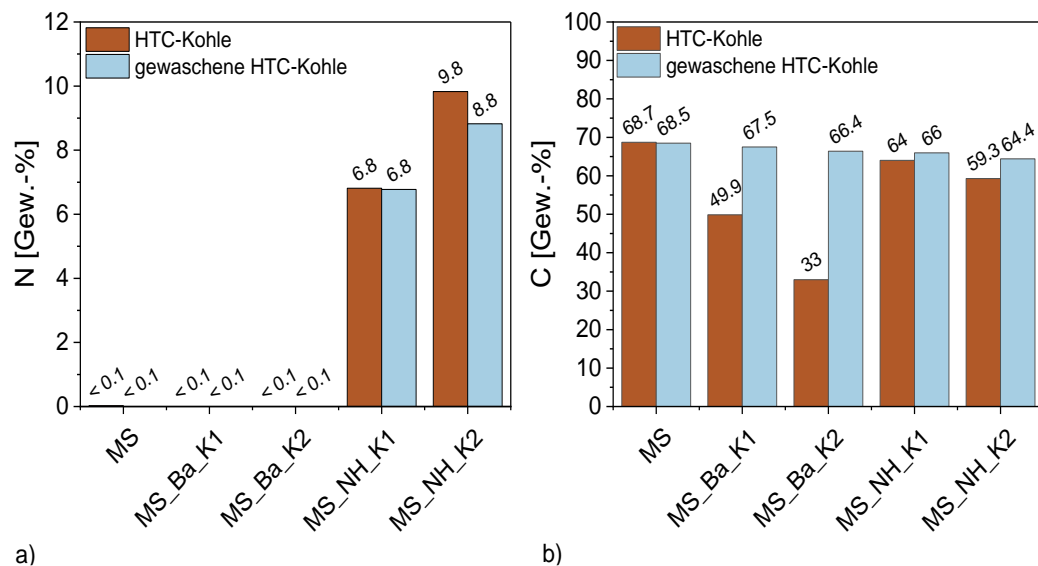


Abb. 5.7: a) N-Gehalte und b) C-Gehalte der Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Sie bestätigen folglich nicht den Einbau von Stickstoff in die HTC-Kohle. Allerdings weisen auch Latham et al. daraufhin, dass die herkömmliche Analyse der HTC-Kohlen, beispielsweise mittels IR-Spektroskopie, auf Grund der geringen Signalintensität für die strukturelle Aufklärung Herausforderungen birgt.<sup>[153]</sup> Auch die Ergebnisse der IR-Analysen von Djandja et al. zeigen nur geringe Intensitätsunterschiede sowie Überlagerungen von Signalen, wie beispielsweise bei der O-H und N-H Schwingung.<sup>[154]</sup> Des Weiteren ist an dieser Stelle zu berücksichtigen, dass im Vergleich zu den anderen Bestandteilen (C, H, O) der Anteil an Stickstoff mit <10 % gering ist.

Hinsichtlich der spezifischen Oberfläche ist weder die Addition von Bariumiodid noch von Diammoniumhydrogenphosphat zielführend. Während die gewaschene Referenz-Kohle eine spezifische Oberfläche von 63 m<sup>2</sup>/g aufweist, besitzen

sowohl die Bariumiodid-Kohlen mit  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  als auch die Diammoniumhydrogenphosphat-Kohle mit  $8 \text{ m}^2/\text{g}$  eine deutlich geringere spezifische Oberfläche. Ursache hierfür ist vermutlich die unterschiedliche Ausbildung der Mikrosphären. Während die Umsetzung von Maisstärke ohne Additive in einer HTC-Kohle resultiert, die aus sehr vielen Mikrosphären besteht, die teilweise verschmolzen sind und einen Durchmesser von bis zu  $5 \mu\text{m}$  besitzen (vgl. Abb. 11.12); weist die HTC-Kohle mit Addition von Stickstoff-Verbindungen eine Oberfläche auf, deren Struktur an Pulver erinnert (vgl. Abb. 11.10).

Insgesamt ist festzuhalten, dass sowohl Bariumiodid als auch Diammoniumhydrogenphosphat nach der Umsetzung der Substrate auf der HTC-Kohle zurückbleiben. Eine signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch den Zusatz der Salze wurde nicht erreicht. Die Addition von Bariumiodid bei Cellulose zeigte den erwarteten „salting-in“ Effekt mit einer geringeren Massenausbeute bei einem höheren TOC-Gehalt im Prozesswasser. Das Diammoniumhydrogenphosphat sorgt bei Cellulose für einen „salting-out“ Effekt mit einer höheren Massenausbeute bei einem geringeren TOC-Gehalt. Eine weitere Ursache hierfür ist die Puffer-Wirkung des Salzes. Dies geht aus den pH-Werten hervor. Während bei Cellulose durch die kurze Reaktionszeit die gebildeten Säuren gepuffert werden und somit die für die HTC typische Autokatalyse gehemmt wird, resultiert die Umsetzung mit Maisstärke bei längeren Reaktionszeiten in einer größeren Menge Säuren bei einer Stickstoffreichen HTC-Kohle mit einer geringeren Massenausbeute als die Referenz. Bei Lignin wurde kein signifikanter Effekt beobachtet.

### 5.2 Addition von Melamin und Harnstoff in der HTC

Auf Grund des in Kap. 5.1 beobachteten Einbaus des Stickstoffs aus dem Diammoniumhydrogenphosphat in die HTC-Kohle, wurden Experimente mit Addition von den Stickstoff-Verbindungen Melamin und Harnstoff durchgeführt. Hierbei wurde die Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose und Maisstärke bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  für 3 h verwendet. Ein Teil der Ergebnisse wurde im Rahmen der Masterarbeit von Ben Henke unter meiner Betreuung generiert.

In Abb. 5.8 sind die Ausbeuten an HTC-Kohle sowie die TOC-Gehalte der Prozesswasser mit und ohne Addition einer Stickstoff-Verbindung zum Ausgangssubstrat (Cellulose oder Maisstärke) dargestellt. Hierbei wurde die Massenausbeute der HTC-Kohle bezogen auf die gesamte eingesetzte Biomasse, also im Falle der Addition von Melamin und Harnstoff zuzüglich deren Masse,

berechnet. Es wird deutlich, dass der Einsatz von Stickstoff-Verbindungen in einer Reduktion der Ausbeute an HTC-Kohle bei einem signifikanten Anstieg des TOC-Gehaltes im Prozesswasser resultiert. So zeigt die HTC von Maisstärke mit Addition von Harnstoff mit 21 % eine nur halb so große Massenausbeute wie die Vergleichskohle (MS: 40 %) bei einem mit 21.0 g/L nahezu doppelt so hohem TOC-Gehalt im Prozesswasser (MS: 11.9 g/L). Bei der HTC mit Addition von Melamin und Harnstoff verbleiben also mehr organische Verbindungen in der wässrigen Phase als bei der HTC ohne Additiv.

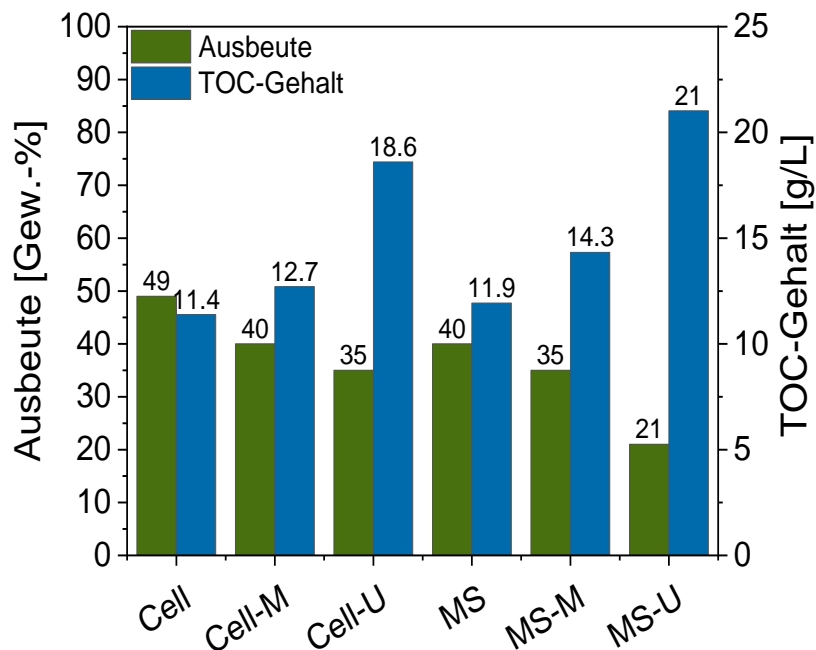


Abb. 5.8: Ausbeute an Kohle der HTC mit Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Melamin (M) und Harnstoff (U) bezogen auf die eingesetzte Menge Biomasse sowie TOC-Gehalt des entsprechenden Prozesswassers.

Die Ursache wird durch Hinzuziehen des pH-Wertes (Tab. 11.2) ersichtlich. Die Prozesswasser der HTC ohne Additiv weisen, wie bereits in Kap. 2.1 erwähnt durch die Bildung von organischen Säuren wie Ameisensäure oder Lävulinsäure, mit 2.5 einen sauren pH-Wert auf. Im Gegensatz dazu führt die HTC mit Melamin oder Harnstoff als Zusatz sowohl bei Maisstärke als auch bei Cellulose zu einem schwach basischen Prozesswasser mit pH-Werten zwischen 7.8-7.9. Ursache hierfür ist die Hydrolyse von Harnstoff und Melamin, wodurch Amine gebildet.<sup>[55b, 155]</sup> Die basischen Reaktionsbedingungen hemmen Reaktionen der HTC, wie z.B. Ostwald-Reifung, was zu geringeren Massenausbeuten an HTC-Kohle führt.<sup>[9, 45]</sup> Zusätzlich werden unter diesen Bedingungen die Nebenreaktionen der HTC wie die Maillard- und Mannich-Reaktion bevorzugt, wodurch pyrrolische- und pyridinische Stickstoffverbindungen ausgebildet werden (vgl. Kap. 2.2).<sup>[55b, 155]</sup> Diese werden in die Kohle eingebaut, was in der Elementar-Analyse anhand eines

erhöhten Stickstoff-Gehaltes deutlich wird (vgl. Tab. 11.2). Während die Referenzkohlen Cell und MS keinen Stickstoff beinhalten, weisen die Cellulose-Kohlen mit Melamin einen Gehalt von 5.5 % und die mit Harnstoff von 2.3 % auf. Bei der HTC-Kohle aus Maisstärke wird mit 9.0 % bei Melamin und 10.3 % bei Harnstoff eine größere Menge Stickstoff eingebaut. Der Einbau von Stickstoff ist ebenfalls in den IR-Spektren der MS-Kohlen zu erkennen (Abb. 5.9). Alle drei MS-Kohlen weisen Peaks für aliphatische OH-Gruppen ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[156]</sup> CH<sub>2</sub>-Gruppen ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>[157]</sup> C=C-O-Funktionalitäten ( $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[154]</sup> sowie C-O- bzw. C=O-Gruppen ( $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[158]</sup> auf.

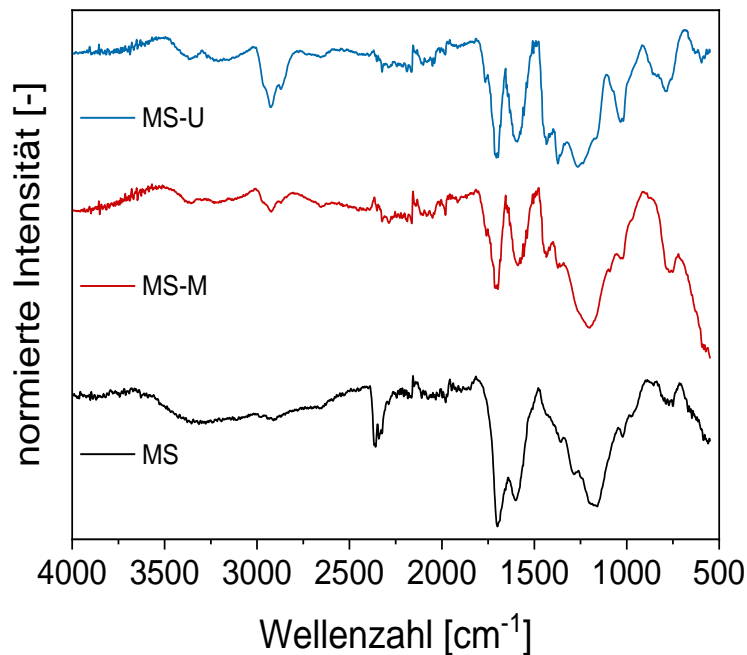
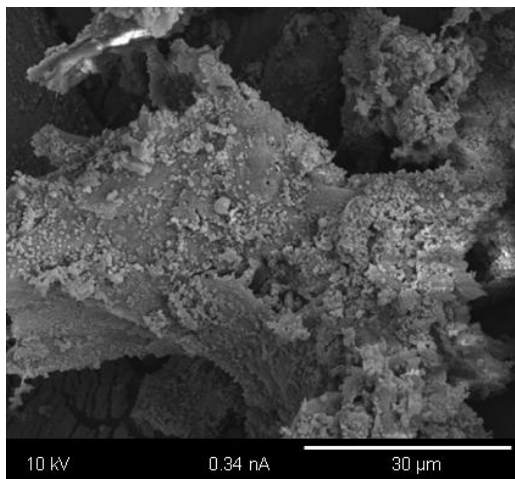


Abb. 5.9: Infrarot-Spektren der HTC-Kohlen aus Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin (M) und Harnstoff (U) als Additiv.

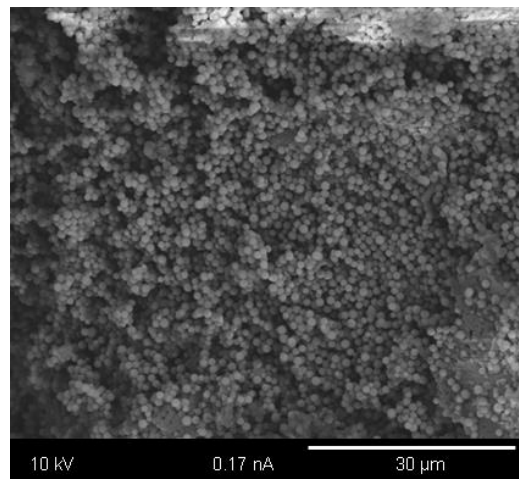
Die mit Stickstoff modifizierten Kohlen beinhalten außerdem Peaks die N-H-Schwingungen ( $3400\text{ cm}^{-1}$ ) sowie C=N- und C-N-Schwingungen ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[159]</sup>  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $550\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[160]</sup> zugeordnet werden. Beim Vergleich der beiden Additive fällt auf, dass die Signale bei  $1450$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  bei der HTC-Kohle mit Harnstoff als Additiv deutlich dominanter sind.

Um den Einfluss der Addition von Melamin und Harnstoff auf die Struktur zu untersuchen wurden Stickstoffsorptions-Analysen und Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen durchgeführt. Weder beim Einsatz von Cellulose als Ausgangssubstrat noch bei Maisstärke erwies sich die Addition von Melamin oder Harnstoff als zielführend bezüglich einer erhöhten Porosität ( $SSA_{\text{BET}} < 5\text{ m}^2/\text{g}$ ). Im Gegenteil, so wurde nach der HTC mit reiner Cellulose eine Kohle mit einer spezifischen Oberfläche von  $36\text{ m}^2/\text{g}$  erhalten, während die Stickstoff-

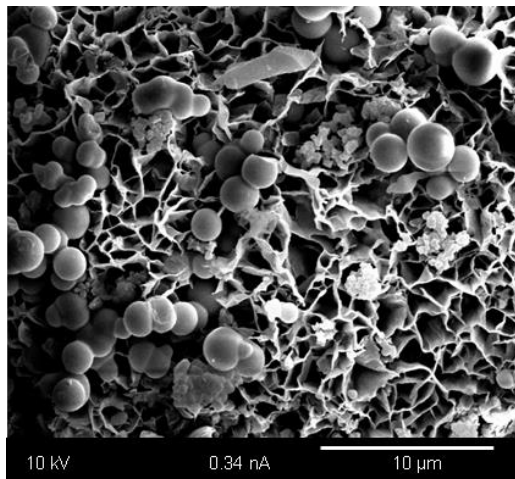
Modifizierung mit  $< 5 \text{ m}^2/\text{g}$  in einer signifikant geringeren spezifischen Oberfläche resultiert. Aus Abb. 5.10 wird deutlich, dass die HTC mit Cellulose bei Addition von Melamin überwiegend in Strukturen des Ausgangssubstrats resultiert, die mit sehr kleinen Mikrosphären ( $\sim 0.5 \mu\text{m}$ ) bedeckt sind (vgl. Abb. 5.10 a). Die Modifizierung mit Harnstoff führt im Vergleich dazu zu einer signifikant erhöhten Anzahl an Mikrosphären bei einem Durchmesser von bis zu  $1 \mu\text{m}$  (vgl. Abb. 5.10 b). Die Maisstärke-Kohle mit Harnstoff-Zusatz zeigt im Vergleich zur analogen Melamin-Kohle eine amorphe Struktur (Abb. 5.10 c und d).



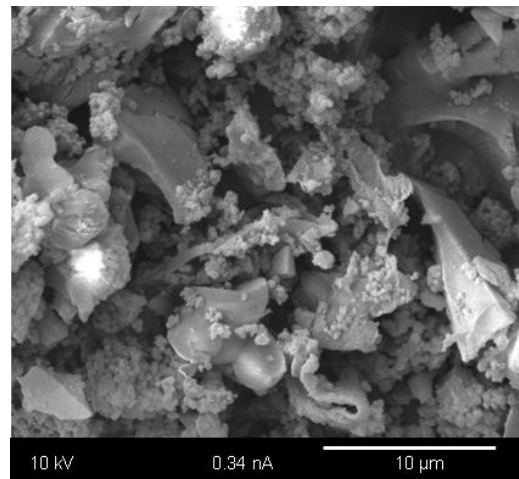
a) Cell-M



b) Cell-U



c) MS-M



d) MS-U

Abb. 5.10: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell) oder Maisstärke (MS) und dem Zusatz von Melamin (M) a) bzw. c) sowie der Addition von Harnstoff (U) b) bzw. d).

Die Addition von Melamin zu Maisstärke führt zu einer HTC-Kohle, die nur eine geringe Anzahl an Mikrosphären mit einem Durchmesser von bis zu  $5 \mu\text{m}$  aufweist. Allerdings wurden hier teilweise Schwammstrukturen nachgewiesen. Die Ausbildung einer Schwammstruktur ist für die Umsetzung von Polyethylenterephthalat mit Melamin bei  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  bekannt.<sup>[161]</sup> Unter alkalischen Bedingungen

wird Melamin hydrolysiert, wodurch primäre Amine gebildet werden.<sup>[162]</sup> Diese hemmen einerseits durch den hohen pH-Wert die Polymerisation der reaktiven Hydrolyse-Produkte der Ausgangsbiomasse und somit die Bildung an Mikrosphären (Sekundärkohle), andererseits reagieren sie nach der Mannich-Reaktion zu stabilen  $\beta$ -Aminocarbonylverbindungen, welche wiederum Vernetzungen von Makromolekülen fördern.<sup>[55b]</sup> Laut Alhnidi et al. bildet Harnstoff unter subkritischen Bedingungen zunächst Ammonium, welches anschließend durch den erhöhten pH-Wert Maillard-Reaktionen fördert. Auf diese Weise kommt es zur Ausbildung von Melanoidinen.<sup>[155, 163]</sup>

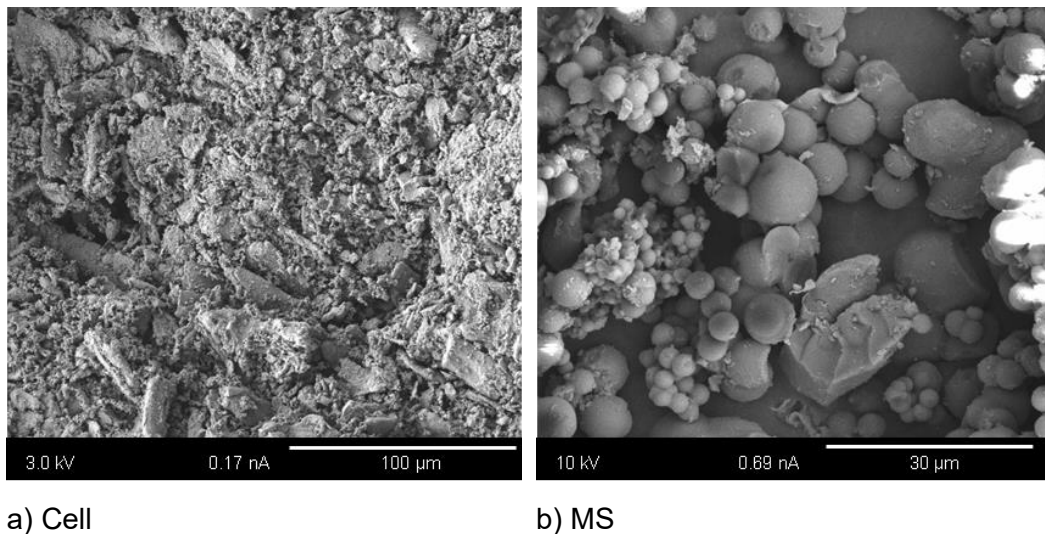


Abb. 5.11: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) und b) Maisstärke.

Der Vergleich der Stickstoffmodifizierten HTC-Kohlen mit den analogen HTC-Kohlen ohne Zusatz von Melamin oder Harnstoff (vgl. Abb. 5.11) zeigt signifikant geringere Durchmesser der Mikrosphären. Dies weist auf eine gehemmte Ostwald-Reifung durch die Stickstoffadditive hin, was ebenfalls im Einklang mit den Erkenntnissen zur Ausbeute an HTC-Kohle und dem TOC-Gehalt im Prozesswasser steht. In der Literatur ist aus der Herstellung von nanodispersivem Titandioxid bekannt, dass die Addition von Melamin oder Harnstoff zu einer Stabilisierung der kleinen Partikel in Lösung führt und somit die Ausbildung großer Partikel gehemmt wird.<sup>[164]</sup>

Insgesamt ist festzuhalten, dass sowohl durch die Addition Melamin als auch von Harnstoff Stickstoff in die HTC-Kohlen eingebaut wurde. Hierbei wurde beim Einsatz von Maisstärke mehr Stickstoff eingebaut als bei Cellulose.

## 6 Modifizierung im Anschluss an den HTC-Prozess

### 6.1 Einfluss Atmosphäre und des Kontaktes zwischen Dampf- und Fest-Phase

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Einflusses der Atmosphäre auf die Aktivierung dargestellt. Ein Teil der Ergebnisse wurde im Rahmen eines Praktikums des Moduls Perspektive Bioenergie von Jule Fröhlich unter meiner Betreuung produziert. Zunächst wurde der Biokunststoff auf Maisstärkebasis bei 220 °C für 3 h im Parr-Reaktor umgesetzt. Alle Aktivierungen erfolgten bei 750 °C für 1 h in dem Aufbau für die Wasserdampf-Aktivierung (vgl. Kap. 4.5). Untersucht wurde der Einfluss von Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Wasserdampf sowie der Einfluss des Kontaktes zwischen Dampf- und Festphase. Hierfür wurde ein Aktivierungskäfig konstruiert.

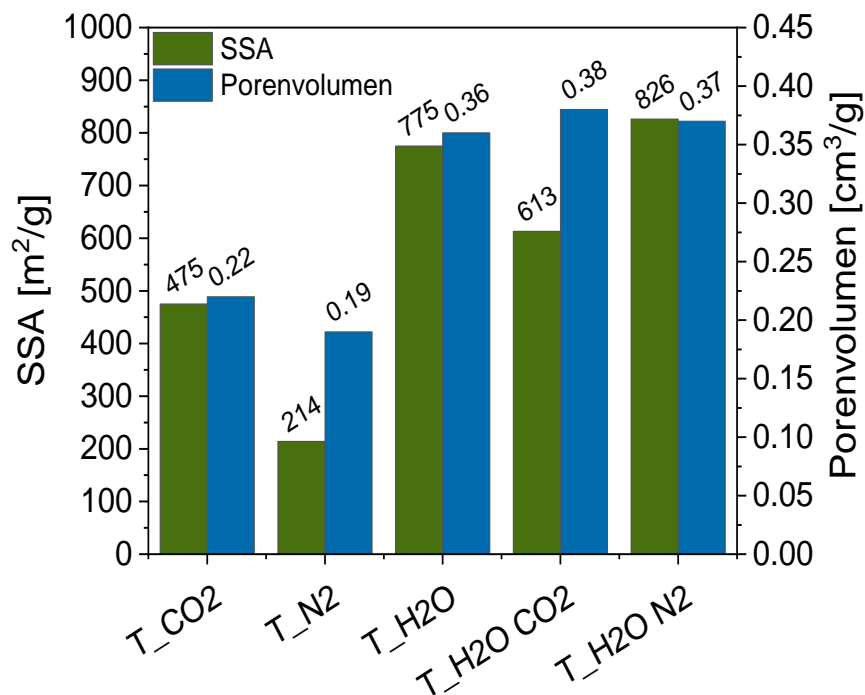


Abb. 6.1: Spezifische Oberflächen und maximale Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.95$ ) der im Tiegel (T) mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) und/oder Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) aktivierten HTC-Kohle des Biokunststoffs auf Maisstärkebasis.

In Abb. 6.1 wird deutlich, dass im Vergleich zur Verwendung von Kohlenstoffdioxid (475 m<sup>2</sup>/g, 0.22 cm<sup>3</sup>/g) oder Stickstoff (214 m<sup>2</sup>/g, 0.19 cm<sup>3</sup>/g) als Aktivierungsmittel der Einsatz von Wasserdampf zu einer Steigerung der spezifischen Oberfläche um bis zu 3.6-fach (775 m<sup>2</sup>/g) und des maximalen Porenvolumens um bis zu 1.9-fach (0.36 cm<sup>3</sup>/g) führt. Weder die Kombination von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid noch von Wasserdampf und Stickstoff hat einen signifikanten Einfluss auf



das maximale Porenvolumen. Hingegen ist der Einsatz von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid für eine größere spezifische Oberfläche nicht zielführend (613 m<sup>2</sup>/g), während die Kombination von Wasserdampf und Stickstoff mit 826 m<sup>2</sup>/g die höchste spezifische Oberfläche aufweist.

Vergleichbare Trends werden beim Einsatz des Aktivierungskäfigs beobachtet (Abb. 6.2). Proben, die mit Wasserdampf aktiviert wurden, zeigen im Vergleich zu Proben ohne Wasserdampf eine signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens. Unabhängig von der verwendeten Atmosphäre führt der Einsatz des Aktivierungskäfig zu einer signifikanten Erhöhung der spezifischen Oberfläche bei konstantem maximalem Porenvolumen, folglich werden kleinere Poren gebildet. Auf diese Weise wurde mit Wasserdampf und Stickstoff eine spezifische Oberfläche von 906 m<sup>2</sup>/g erhalten.

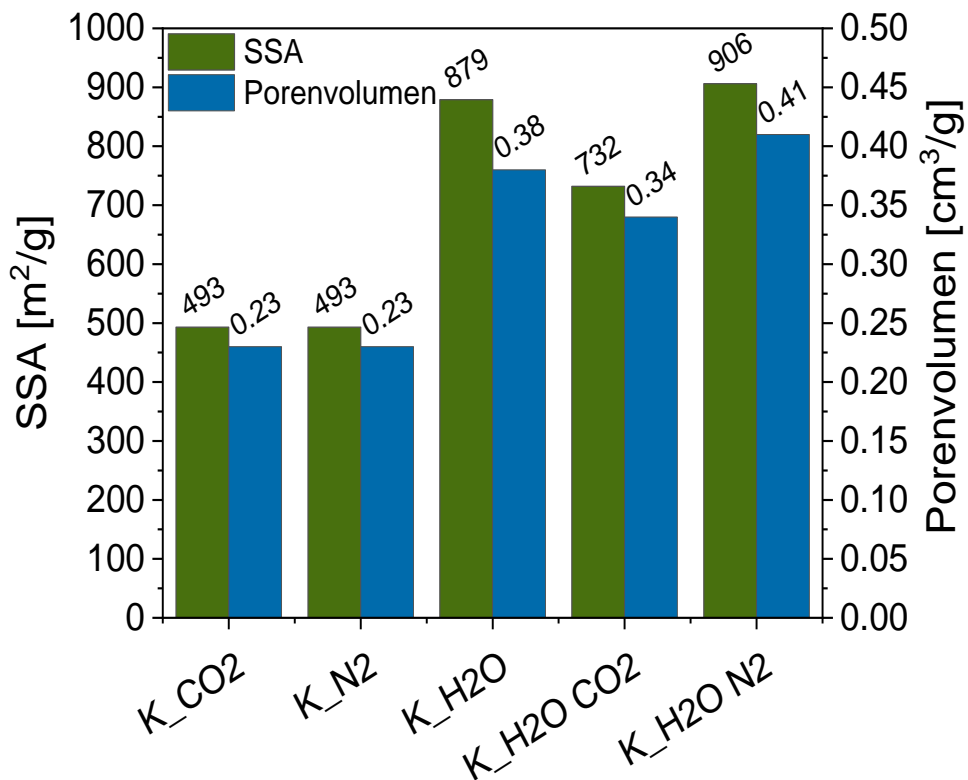


Abb. 6.2: Spezifische Oberflächen und maximale Porenvolumina ( $p/p_0 = 0.95$ ) der im Käfig (K) mit Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Stickstoff(N<sub>2</sub>) und/oder Wasserdampf (H<sub>2</sub>O) aktivierten HTC-Kohle des Biokunststoffs auf Maisstärkebasis.

Die Analyse der Kohlenstoffdioxidsorption bestätigt die vorherigen Erkenntnisse. Auch hier wirkt sich der Einsatz von Wasserdampf genauso wie die Anwendung des Aktivierungskäfigs positiv auf die Adsorption von Kohlenstoffdioxid aus. Auf diese Weise werden Aktivkohlen generiert, an die bis zu 4.3 mmol Kohlenstoffdioxid pro Gramm adsorbiert werden (vgl. Abb. 11.13).

Aus der Elementaren Zusammensetzung und dem daraus erstellten Van-Krevelen-Diagramm werden keine signifikanten Trends hinsichtlich der verwendeten Dampf-Phase oder des Kontaktes zwischen Dampf- und Fest-Phase deutlich (vgl. Abb. 11.14). Es zeigt lediglich die bereits bekannte Erhöhung des Kohlenstoff-Anteils in Folge von Decarboxylierung und Dehydratisierung während der Aktivierung.

Es wird festgehalten, dass der Einsatz von Wasserdampf und Stickstoff als Aktivierungsmethode zur Herstellung von Kohlen mit großen spezifischen Oberflächen ebenso zielführend ist, wie der verbesserte Kontakt zwischen Dampf- und Fest-Phase durch den Aktivierungskäfig. Allerdings zeigte der Aktivierungskäfig bereits nach zehn Aktivierungen einen starken Verschleiß, sodass von einem regulären Einsatz abzuraten ist.

### 6.2 Wasserdampf-Aktivierung der HTC-Kohlen mit Zusatz an Hofmeister-Salzen

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Wasserdampf-Aktivierung bei 750 °C unter Stickstoffatmosphäre (150 mL/h) für 1 h der HTC-Kohlen aus Cellulose und Lignin mit und ohne Addition von Salzen dargestellt. Diese Ergebnisse wurden unter anderem im Rahmen des Forschungspraktikums von Simon Emken unter meiner Betreuung erhalten. Die HTC-Kohlen wurden bereits in Kap. 5.1 diskutiert.

Während die Ausbeute der Aktivierung der gewaschenen und ungewaschenen HTC-Kohle aus Cellulose ohne Additiv sich kaum unterscheiden (Cell: 5.78 %; Cell gew.: 4.75 %), spiegelt sich beim Einsatz von Bariumiodid dessen Zersetzung und anschließende Freisetzung von Iod in der mehr als halb so großen Ausbeute wider (K1: 5.0 %; K1 gew.: 11.5 %; K2: 1.55 %; K2: 10.8 %; vgl. Abb. 6.3). Die Bildung von Bariumoxid wird im Van-Krevelen-Diagramm durch höhere O/C-Verhältnisse bestätigt. Die Ursache der erhöhten Ausbeuten der Aktivierung der gewaschenen Bariumiodid-Kohlen (K1: 11.5 %, K2: 10.8 %) sind zum einen auf die Entfernung des Salzurückstandes vor der Aktivierung (Waschen) zurückzuführen und deuten zum anderen darauf hin, dass der Zusatz des Bariumiodids zu einer vermehrten Ausbildung von stabilerer aromatischer Sekundärkohle führt.

Das Van-Krevelen-Diagramm zeigt keine signifikanten Unterschiede (H/C) zwischen Referenz und aktivierten gewaschenen HTC-Kohlen, sodass letzteres nicht bestätigt wird (vgl. Abb. 11.14). Mit einer Ausbeute von 16.6 % (K1) und 12.8 % (K2) führt die Aktivierung der ungewaschenen Diammoniumhydrogenphosphat-Kohlen zu einer deutlich höheren Ausbeute als die Referenz (5.78 %).

Auch hier ist eine mögliche Ursache die Ausbildung einer stabileren aromatischen Kohle durch den Zusatz von Diammoniumhydrogenphosphat. Die dadurch erwartete stärkere Defunktionalisierung bzw. Carbonisierung wird im Van-Krevelen-Diagramm (H/C) ebenfalls nicht ersichtlich. Eine weitere Ursache bildet der Rückstand des Salzes in den aktivierten HTC-Kohlen. Gao et al. wiesen nach einer Aktivierung von Cellulose mit Zusatz von Phosphorsäure bei 500 °C trotz anschließendem Waschen einen Phosphorgehalt von 24 mg/g nach.<sup>[165]</sup>

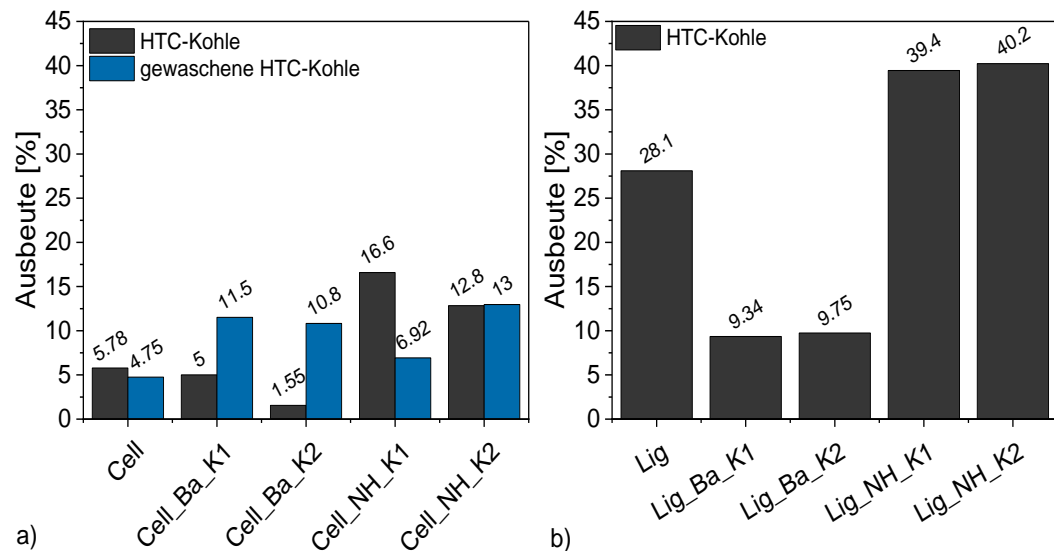


Abb. 6.3: Ausbeuten der Wasserdampf-Aktivierung der ungewaschenen und gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) sowie b) Lignin (Lig) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Auch beim Einsatz von Lignin ist die Ausbeute der aktivierten Bariumiodid-Kohlen (K1: 9.34 %; K2: 9.75 %) auf Grund der Bildung und des Entweichens von Iod deutlich geringer als bei der Referenz (K1: 28.1 %). Des Weiteren ist auffällig, dass die Ausbeuten der Aktivierungen der Lignin-Proben deutlich höher als diejenigen der Cellulose-Kohlen liegen. So ist mit 28.1 % die Ausbeute der Aktivierung der reinen Lignin-Kohle fünf Mal so hoch wie das Cellulose-Analoga (5.78 %). Dies ist auf das Ausgangssubstrat zurückzuführen. Während der Aktivierung kommt es zu einer weiteren Defunktionalisierung bzw. Carbonisierung der HTC-Kohlen. Auf Grund dessen das bereits das Ausgangssubstrat Lignin eine Vielzahl an aromatischen Verbindungen beinhaltet (vgl. Kap. 2.1),<sup>[21b, 22b, 23]</sup> die sehr stabil sind, wird nach der Aktivierung der Lignin-Kohle eine deutlich höhere Ausbeute erhalten. Auch Guo et al. erhielten nach einer Aktivierung bei 500 °C unter Zusatz von Phosphorsäure mit Lignin (ca. 70 %) eine deutlich höhere Ausbeute als mit Cellulose (ca. 40 %).<sup>[165]</sup> Die Aktivierung der Diammoniumhydrogenphosphat-Proben des Lignins (K1: 9.34 %, K2: 9.75 %) resultiert wie bei den Cellulose-

Proben in einer höheren Ausbeute als die Referenz (28.1 %). Die Aktivkohlen, die aus ungewaschenen Diammoniumhydrogenphosphat-Kohlen hergestellt wurden, zeigen ebenso, wie die Referenz einen für Mikroporen typischen Verlauf nach Typ I (vgl. Abb. 6.4). Die Aktivkohle der ungewaschenen Bariumiodid-Kohle hingegen entspricht Typ II mit einer starken Hysterese. Dies deutet auf Mesoporen hin. Da die Aktivierung von Cell\_Ba\_K2 zu einer sehr geringen Ausbeute geführt hat, war eine Aufnahme von Stickstoffsorptionsisothermen nicht möglich. Die nach dem Waschen aktivierten HTC-Kohlen verlaufen nach Typ I, beinhalten folglich vor allem Mikroporen. Lediglich Cell\_Ba\_K2 zeigt einen abweichenden Verlauf nach Typ IV mit Hysterese (H2). Ursache hierfür ist auf einen Rückstand an Bariumiodid auch nach dem Waschschrift zurückzuführen.

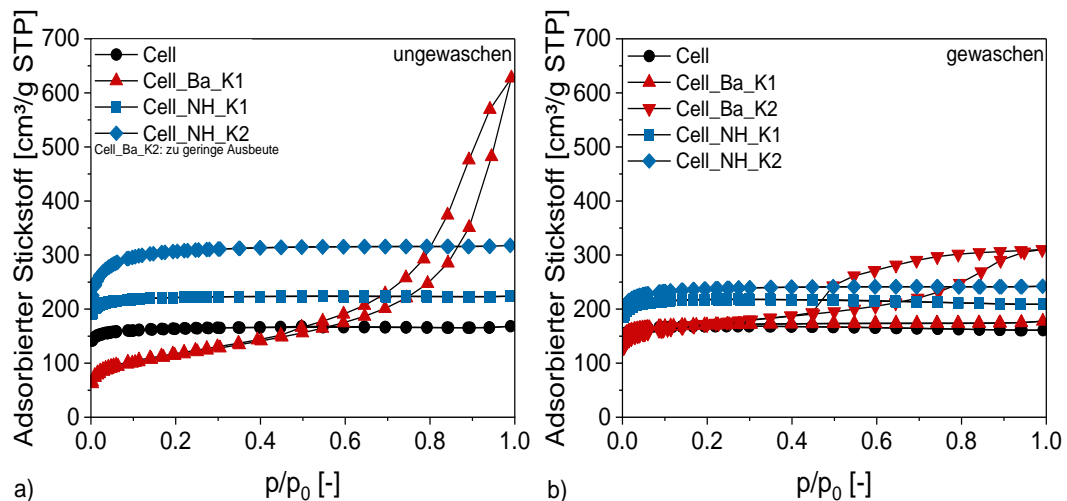


Abb. 6.4: Stickstoff-Sorptions-Isothermen der Aktivkohlen aus a) ungewaschenen und b) gewaschenen Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Aus Abb. 6.5 wird deutlich, dass die Aktivierung der gewaschenen Cellulose-Kohle mit  $690 \text{ m}^2/\text{g}$  in einer vergleichbaren spezifischen Oberfläche resultiert, wie ohne Waschen ( $655 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Während die gewaschenen Bariumiodid-Kohlen mit  $689 \text{ m}^2/\text{g}$  (K1) und  $645 \text{ m}^2/\text{g}$  (K2) ähnliche spezifische Oberflächen aufweisen wie die Referenz, zeigt die ungewaschene Bariumiodid-Kohle mit  $406 \text{ m}^2/\text{g}$  (K1) eine signifikant geringere spezifische Oberfläche. Dies deutet gemeinsam mit dem Verlauf der Isothermen (Abb. 6.4) daraufhin, dass die Zersetzung Bariumiodids für eine Aufweitung der Mikroporen zu Mesoporen sorgt. Der Rückstand des Bariumiodids ist an der HTC-Kohle und in ihren Poren adsorbiert. Während der Aktivierung zersetzt sich das Bariumiodid in Iod und Bariumoxid.<sup>[149, 166]</sup> Iod ist ein gängiges Oxidationsmittel. Das gebildete Iod reagiert mit der Oberfläche der HTC-Kohle und sorgt auf diese Weise für eine Weitung der Poren und somit die

Ausbildung von Mesoporen. Das Bariumoxid bleibt auf der Oberfläche zurück, wodurch die Poren blockiert werden. Wie schon in Kap. 5.1 erwähnt, hat die schlechte Löslichkeit des Diammoniumhydrogenphosphats vor allem bei K2 einen Rückstand von Salz nach dem Waschen zur Folge (vgl. Abb. 5.2), der mit 0.24 % in derselben Größenordnung der ungewaschenen Diammoniumhydrogenphosphat-Kohle K1 (0.34 %) liegt. Die aktivierten gewaschenen Kohlen weisen mit  $898 \text{ m}^2/\text{g}$  (K1) und  $949 \text{ m}^2/\text{g}$  (K2) ähnliche spezifische Oberflächen auf, während die Aktivierung der ungewaschenen Diammoniumhydrogenphosphat-Kohle mit einem signifikant höheren N-Gehalt (1.9 %) in einer deutlich höheren spezifischen Oberfläche von  $1190 \text{ m}^2/\text{g}$  resultiert. In der Literatur ist bekannt, dass Diammoniumhydrogenphosphat beim Erhitzen ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) unter Luft Ammoniak freisetzt und Ammoniumdihydrogenphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) bildet.<sup>[148]</sup>

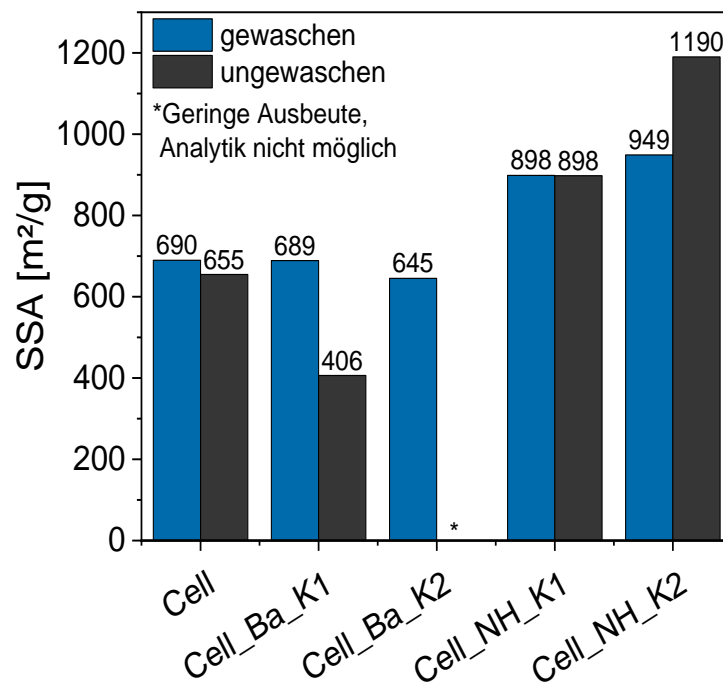


Abb. 6.5: Spezifische Oberflächen der aktivierten ungewaschenen und gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Um zu untersuchen welche Verbindung in der HTC-Kohle vorliegt, wurden der Stickstoff- und Phosphor-Gehalt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt und gegeneinander aufgetragen. Aus Abb. 6.6 geht hervor, dass das Diammoniumhydrogenphosphat während der HTC bei  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  der Zersetzung zu Ammoniumhydrogenphosphat unterliegt. Unter den Bedingungen der Aktivierung ( $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zersetzt sich Ammoniumhydrogenphosphat unter der Ausbildung von Ammoniak und stark saurem Wasser.<sup>[148c]</sup> Dies führt zu der Annahme, dass der Rückstand des Salzes bei der Aktivierung in der Ausbildung von reaktiven

Verbindungen resultiert, die auch in der chemischen Aktivierung mit Phosphorsäure für eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche sorgen. Wie bereits in Kap. 2.3 erwähnt ist der Mechanismus der Aktivierung mit Phosphorsäure nicht abschließen geklärt. Die derzeitigen Hypothesen führen Phosphorsäure sowohl als sauren Katalysator als auch als Reaktant auf, der Phosphat- und Polyphosphat-Brücken ausbildet, welche wiederum zu einer Ausweitung des Porensystems führen<sup>[75a, 76]</sup>

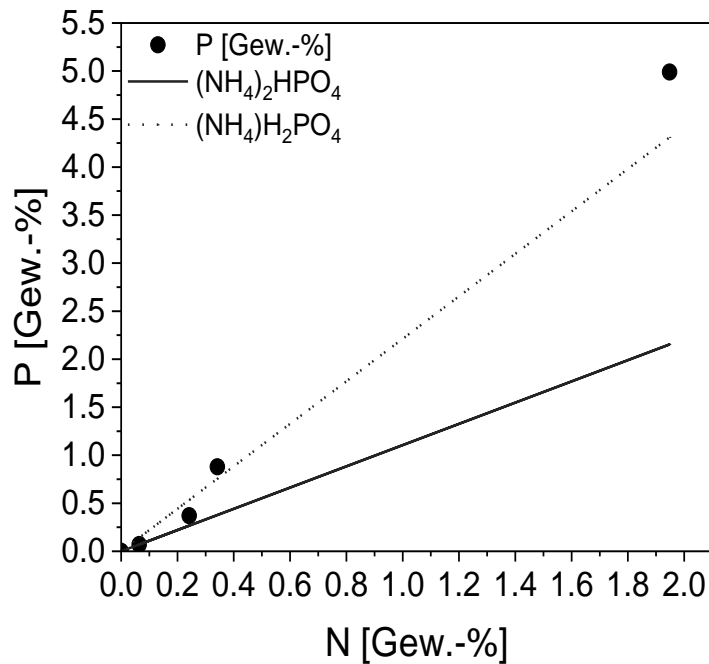


Abb. 6.6: P- und N-Gehalt der gewaschenen und ungewaschenen Kohlen der HTC von Cellulose mit Addition von Diammoniumhydrogenphosphat sowie Fit der Zusammensetzung von Ammoniumhydrogenphosphat und Diammoniumhydrogenphosphat.

Die Isothermen der aktivierten ungewaschenen HTC-Kohlen aus Lignin (Abb. 6.7) zeigen vergleichbare Trends wie die analogen Aktivkohlen mit Cellulose als Ausgangssubstrat. So verlaufen sowohl die Aktivkohlen der Referenz- als auch die der Diammoniumhydrogenphosphat-Kohlen nach Typ I, beinhalten demnach Mikroporen. Im Gegensatz zu den Cellulose-Kohlen zeigen die aktivierten Lignin-Kohlen mit Diammoniumhydrogenphosphatzusatz mit 767 m<sup>2</sup>/g (K1) und 783 m<sup>2</sup>/g (K2) eine leicht geringere spezifische Oberfläche als die Referenz mit 834 m<sup>2</sup>/g. Wie bereits erwähnt, wird davon ausgegangen, dass durch die Rückstände des Diammoniumhydrogenphosphates in der Aktivierung zur Ausbildung von Phosphorsäure kommt. Folglich sind bei der Aktivierung der entsprechenden salzhaltigen HTC-Kohlen vergleichbare Prozesse zu erwarten. Ursache für die unterschiedlichen Einflüsse ist die Ausgangsbiomasse. In der Literatur ist bekannt, dass chemische Aktivierung mit Phosphorsäure einen deutlich größeren Einfluss

auf Cellulose als auf Lignin hat.<sup>[165, 167]</sup> Ebenfalls zu beobachten ist die Typ IVa Isotherme mit Hysterese bei den Bariumiodid-Kohlen. Auffällig ist jedoch, dass die Bariumiodid-Kohlen mit  $68.6 \text{ m}^2/\text{g}$  (K1) und  $43.3 \text{ m}^2/\text{g}$  (K2) eine um mehr als 90 % geringere spezifischen Oberfläche aufweisen als die Lignin-Kohle mit  $834 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Ursache für diese drastische Differenz wird bei der Interpretation der IR-Spektren (vgl. Abb. 11.16) deutlich. Die IR-Spektren der aktivierten Bariumiodid-Kohlen von Lignin und Cellulose unterscheiden sich stark. Während die Aktivkohlen aus Cellulose an der Oberfläche keine IR-aktiven funktionellen Gruppen beinhalten, weisen die IR-Spektren der aktivierten Bariumiodid-Kohlen bei  $1420 \text{ cm}^{-1}$  eine starke Bande auf. Der Vergleich mit dem von Opitz et al. analysierten IR-Spektrum von Bariumcarbonat zeigt neben der Carbonat-Bande ( $1446 \text{ cm}^{-1}$ ) zusätzlich eine Übereinstimmung der Signale im Fingerprintbereich ( $693 \text{ cm}^{-1}$ ,  $886 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[168]</sup> Die aktivierte Bariumiodid-Kohle des Lignins enthält also Carbonat-Ionen.

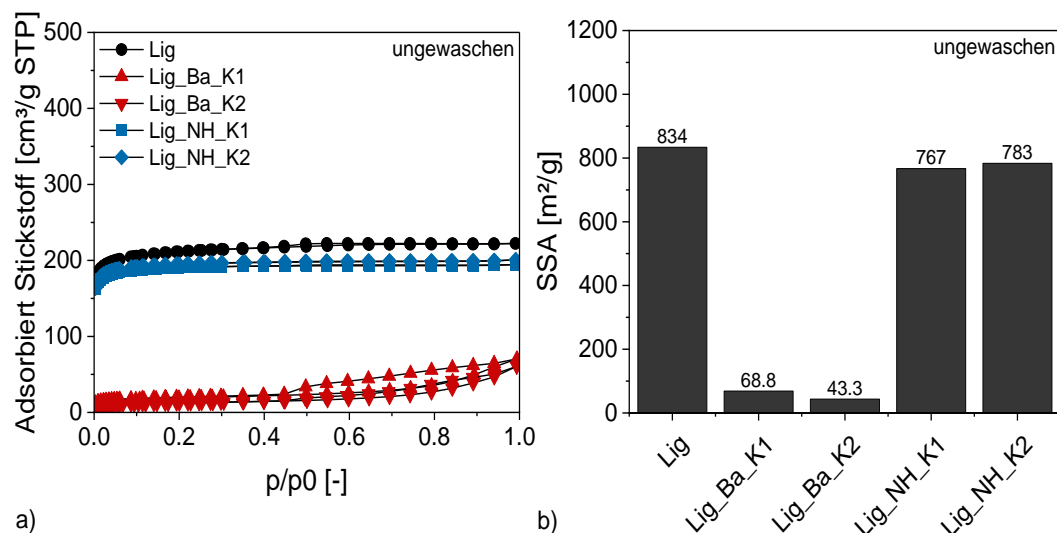


Abb. 6.7: a) Stickstoff-Sorptions-Isothermen und b) spezifische Oberfläche der Aktivkohlen aus ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Der Ursprung hiervon gründet auf der Zusammensetzung des Ausgangsbiomasse. In den Lignin-Kohlen wurden bis zu 1 % Schwefel nachgewiesen (vgl. Abb. 11.8). Laut Evdokimiv et al. beinhaltet Lignin, das nach dem Kraft-Prozess gewonnen wurde, neben elementarem und organisch gebundenem Schwefel (Thiole und Sulfide) vor allem Schwefel in Form von Sulfat.<sup>[169]</sup> Bei der HTC mit Zusatz von Bariumiodid entsteht so Bariumsulfat, was eine schlechte Löslichkeit in Wasser aufweist ( $2.5 \times 10^{-4}$  Gew.% bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[170]</sup> und so mit der HTC-Kohle zurückbleibt. Bariumsulfat ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Bariumcarbonat.<sup>[170-171]</sup>

In der sogenannten carbothermalen Reduktion wird Bariumsulfat zunächst zu Bariumsulfid umgesetzt (Gleichung 18). Als Reduktionsmittel werden verschiedene Kohlenstoffmaterialien, wie Kohle oder Koks verwendet.<sup>[170-172]</sup> Hierbei werden Reaktionstemperaturen von 800-1200 °C verwendet.<sup>[170, 172]</sup> Bariumsulfid wird anschließend in Gegenwart von Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Bariumcarbonat umgesetzt (Gleichung 19).<sup>[170]</sup> Da das entstandene Bariumcarbonat einen sehr hohen Zersetzungspunkt (1555 °C)<sup>[173]</sup> besitzt, blockiert es vermutlich Poren, was eine weitere Ursache für die deutlich geringere spezifische Oberfläche ist.



Der Einfluss der Salze ist also vorwiegend auf deren Rückstand in der HTC-Kohle zurückzuführen. Die Reste des Bariumiodids resultieren durch die Bildung des Oxidationsmittels Iod in einer Aufweitung der vorhandenen Poren. Die Addition von Diammoniumhydrogenphosphat sorgt für eine Aktivierung, die mit der chemischen Aktivierung unter Zusatz von Phosphorsäure vergleichbar ist. Auf diese Weise wird die spezifische Oberfläche durch die Ausbildung von Mikroporen erhöht. Beim Einsatz des Kraft-Lignins wird während der Aktivierung der HTC-Kohle Bariumcarbonat gebildet, dass die Poren blockiert.

### 6.3 Aktivierung von mittels Addition von Melamin und Harnstoff modifizierten HTC-Kohlen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der thermischen und chemischen Aktivierung der bereits in 5.2 diskutierten Stickstoff-modifizierten HTC-Kohlen dargestellt und bewertet. Ein Teil der Ergebnisse wurde unter meiner Anleitung im Rahmen der Masterarbeit von Ben Hencke erhalten.

In Abb. 6.8 sind die spezifischen Oberflächen der thermisch aktivierten HTC-Kohlen Cell und MS im Vergleich mit den Analoga der Addition von Melamin oder Harnstoff erzeugten HTC-Kohlen dargestellt. Zusätzlich sind Ergebnisse der Stickstoffsorptionsanalytik der kommerziell erhältliche Aktivkohle A SUPRA Norit® aufgeführt. Zunächst fällt auf, dass Cell und MS mit 520 m<sup>2</sup>/g und 483 m<sup>2</sup>/g moderate spezifische Oberflächen aufweisen. Die Aktivierung der mit Harnstoff modifizierten Cellulose-Kohle (1641 m<sup>2</sup>/g) sowie der mit Melamin modifizierten Maisstärke-Kohle (1497 m<sup>2</sup>/g) resultiert in einer mit der kommerziellen Aktivkohle



(1743 m<sup>2</sup>/g) vergleichbaren Oberfläche, die um den Faktor 3 größer ist als die aktivierten Referenz-Kohlen. Die Isothermen entsprechen dem Typ I, sodass der Anstieg der spezifischen Oberfläche auf eine erhöhte Mikroporosität zurückzuführen ist. Allerdings sorgen die Modifizierung der Cellulose-Kohle mit Melamin sowie die Addition von Harnstoff bei der HTC mit Maisstärke für eine signifikante Verringerung der spezifischen Oberfläche von über 90 %. Dies ist auf einen Zusammenbruch des Porensystems zurückzuführen. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Abspaltung von stickstoffhaltigen Gruppen z.B. in Form von Ammoniak. Huang et al wiesen in HTC-Kohlen Stickstoff in Form von Pyridin- und Pyrrol-Verbindungen nach.<sup>[160]</sup> Diese unterliegen ab 200 °C der thermischen Zersetzung.<sup>[174]</sup>

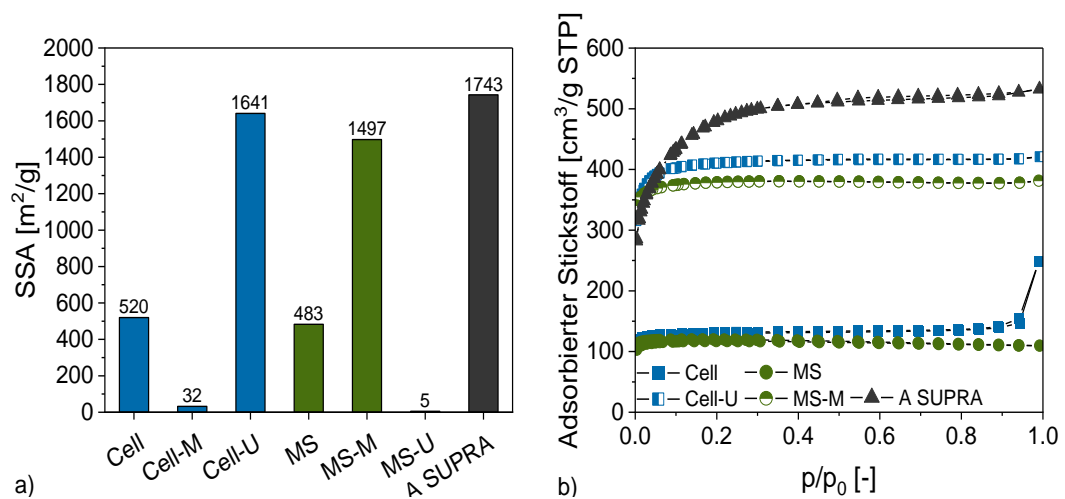


Abb. 6.8: a) Vergleich der spezifischen Oberflächen und b) Stickstoffsorptionsisothermen der thermischen aktivierten HTC-Kohlen von Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff-Addition (U).

Nichtsdestotrotz zeigt die Analyse der elementaren Zusammensetzung nach der thermischen Aktivierung einen Stickstoff-Anteil von 5.6-9.1 %. Dies wird als Indiz für die Ausbildung von thermisch stabilen Stickstoff-Verbindungen gewertet, um dies zu überprüfen wurden Infrarot-Spektren aufgenommen.

Die Infrarot-Spektren der thermisch aktivierten HTC-Kohlen (Abb. 6.9) weisen bei 2050 cm<sup>-1</sup> und 1550 cm<sup>-1</sup> Signale für C=C-Schwingungen auf,<sup>[175]</sup> die darauf hindeuten, dass die Defunktionalisierung durch die Aktivierung in einer Aromatisierung resultiert. Zusätzlich zeigen die aktivierten Kohlen der mit Stickstoff-modifizierten HTC bei 2100 cm<sup>-1</sup> eine Schwingung, die Diimiden (-N=C=N-) und Cyaniden (-C≡N-) zuzuordnen ist.<sup>[175]</sup> Melamin unterliegt ab 525 °C der Polymerisation zu Melon,<sup>[176]</sup> während die Pyrolyse von Harnstoff direkt zu graphitischem Kohlenstoffnitrid führt.<sup>[177]</sup> Letzteres wird in MS-U-T durch die

charakteristischen Banden bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  und  $807\text{ cm}^{-1}$ <sup>[178]</sup> nachgewiesen. Die geringe Intensität wird darauf zurückgeführt, dass sich graphitisches Kohlenstoffnitrid ab  $500\text{ °C}$  zersetzt.<sup>[179]</sup> Folglich kommt es unter den gegebenen Bedingungen sowohl zur Ausbildung von Kohlenstoffnitrid als auch zu dessen Zersetzung.

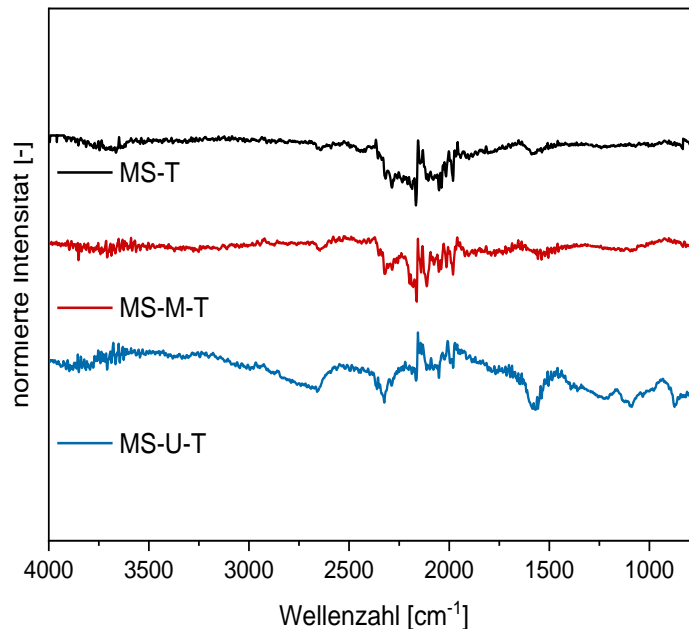
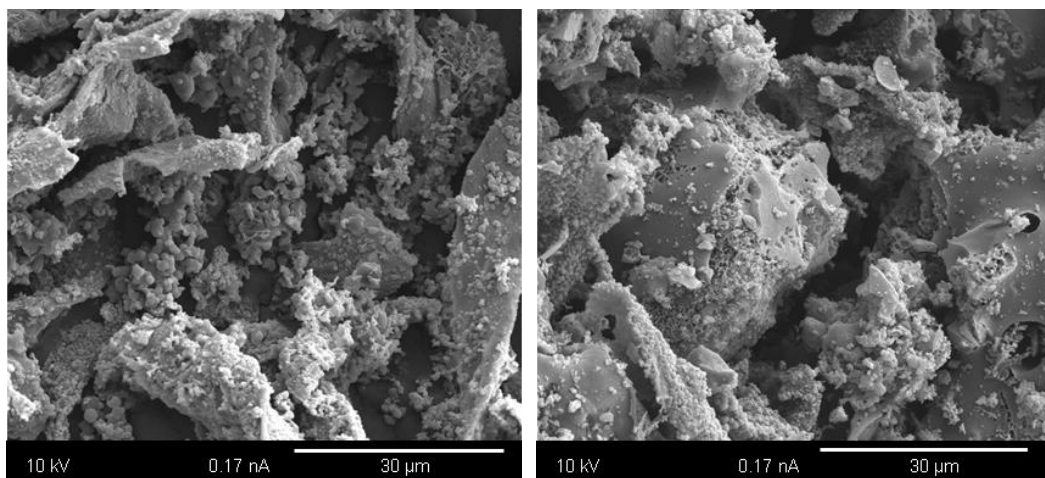


Abb. 6.9: Infrarot-Spektren der thermisch aktivierten Kohle einer HTC mit Maisstärke (MS) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U) und ohne.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (Abb. 6.11) zeigen bei MS-U-T überwiegend Primärkohle mit kleinen Mikrosphären, während MS-M-T neben einigen kleinen Mikrokugeln große sphärische Partikel mit einem Durchmesser von  $15\text{ }\mu\text{m}$  und einer porösen Struktur aufweisen.



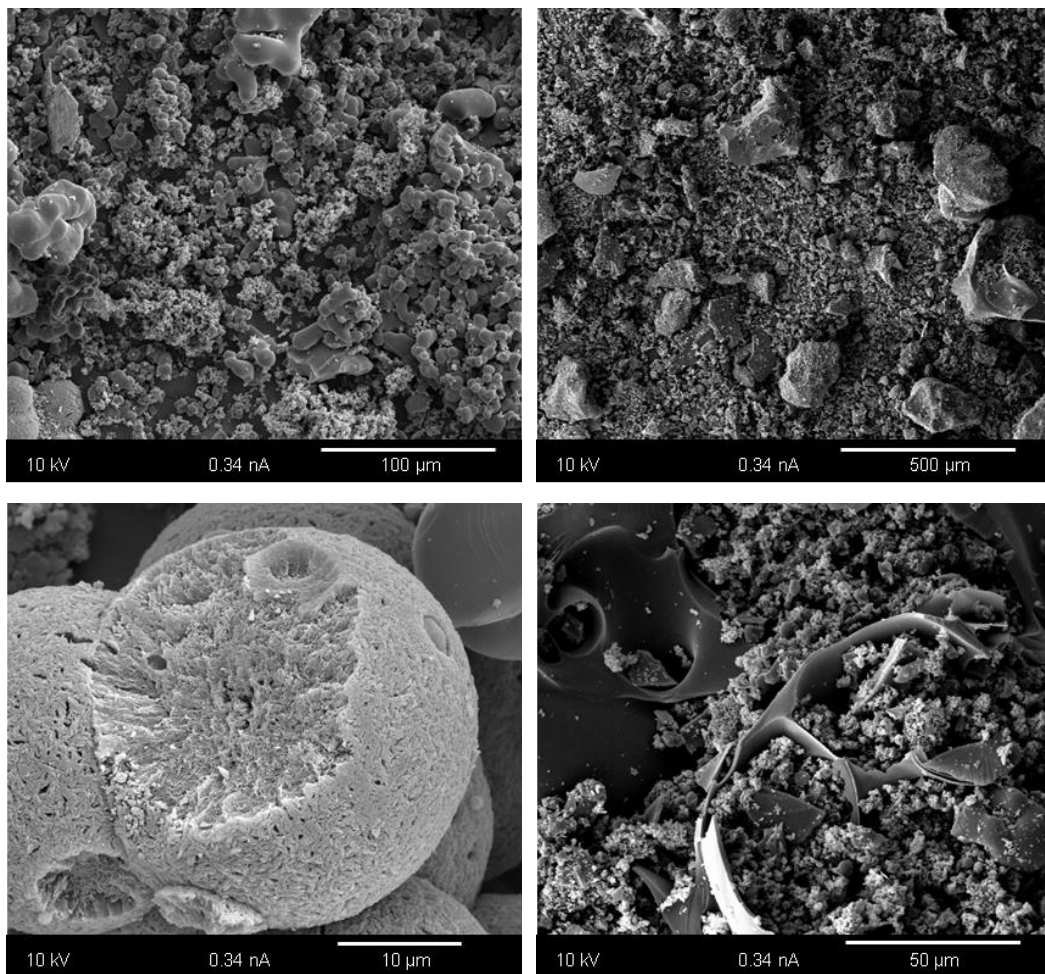
Cell-M-T

Cell-U-T

Abb. 6.10 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der thermisch aktivierten Kohlen der HTC mit Cellulose (Cell) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U).

Diese porösen sphärischen Partikel sind vermutlich die Ursache für die im Vergleich zur thermisch aktivierten Harnstoff-Kohle größeren Oberfläche der thermisch aktivierten Melamin-Kohle.

Die thermische Aktivierung der Cellulose-Kohle mit Melamin Addition zeigt keinen signifikanten Einfluss. Hier besteht die aktivierte Kohle ebenfalls vorwiegend aus Primärkohle mit kleinen Mikrokugeln (Abb. 6.10). Im Gegensatz dazu weist die aktivierte Kohle der HTC von Cellulose mit Harnstoff Primärkohle mit starker Defragmentierung auf, wodurch poröse Strukturen entstehen, welche wiederum die größere spezifische Oberfläche erklären.



a) MS-M-T

b) MS-U-T

Abb. 6.11 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der thermisch aktivierten Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) unter Addition von Melamin (M) oder Harnstoff (U).

Die chemische Aktivierung mit Kaliumhydroxid der Stickstoff-modifizierten HTC-Kohlen von Cellulose und Maisstärke führt mit bis zu  $1902 \text{ m}^2/\text{g}$  zu hohen spezifischen Oberflächen, die in der Größenordnung der kommerziellen Kohle liegen ( $1743 \text{ m}^2/\text{g}$ , vgl. Abb. 6.12). Auffällig ist, dass die Kohlen der HTC ohne Addition von Stickstoff sowohl für Cellulose ( $1178 \text{ m}^2/\text{g}$ ) als auch für Maisstärke

(1371 m<sup>2</sup>/g) signifikant geringere spezifische Oberflächen als mit Stickstoffmodifizierung aufweisen. Dieser Effekt ist mit einem Anstieg der spezifischen Oberfläche um 61 % (1902 m<sup>2</sup>/g) bei dem Einsatz von Melamin in der HTC mit Cellulose am größten. Die Addition von Melamin und Harnstoff in der HTC erweist sich also bei der chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid als zielführend. Auch Huang et al. verwendeten Melamin (50 Gew.-%) als Additiv bei einer HTC mit Tabakstängeln. Die anschließende Aktivierung mit Kaliumhydroxid (1:1) resultierte in einer spezifischen Oberfläche von 2145 m<sup>2</sup>/g.<sup>[160]</sup> Die Differenz zu der in dieser Arbeit erhaltenen spezifischen Oberfläche gründet auf dem deutlich höheren Anteil an Melamin. Nichtsdestotrotz liegt die von uns erhaltene Kohle in einer vergleichbaren Größenordnung. Auch die Modifizierung der HTC von D-Glucose mit Harnstoff (10 Gew.-%) von Salinas-Torres et al. führte nach chemischer Aktivierung (KOH:Kohle 3:1; 750 °C) zu einer spezifischen Oberfläche von 1400 m<sup>2</sup>/g.

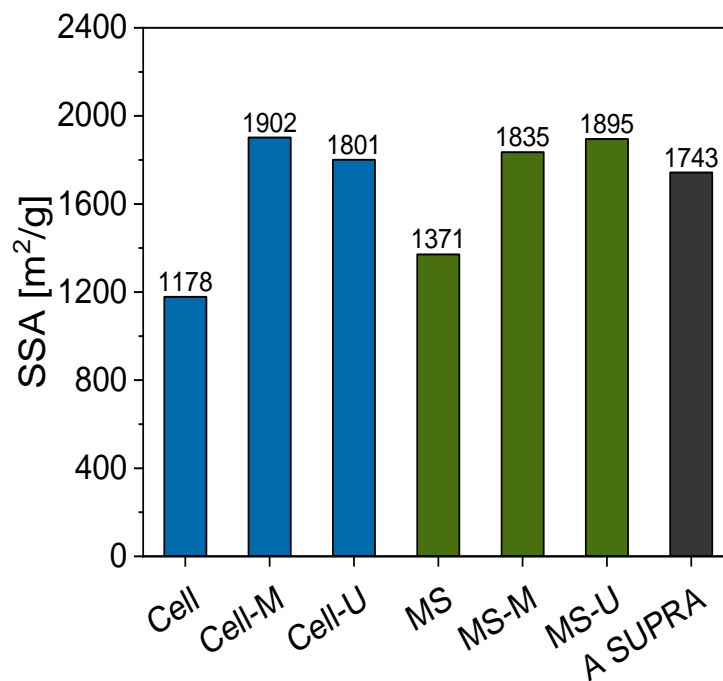


Abb. 6.12: Spezifische Oberflächen der mit KOH aktivierten HTC-Kohlen von Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff-Addition (U) sowie der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit®.

Aus den Stickstoffsorptions-Isothermen (Abb. 6.13) und der darüber ermittelten Porenvolumina sowie Mesoporen-Anteile (Tab. 6.1) geht hervor, dass die KOH-Aktivierung der HTC-Kohlen ohne Stickstoffmodifizierung in Mesoporen resultiert. Sowohl die Isotherme der aktivierten Maisstärke-Kohle als auch der Cellulose-Kohle zeigen einen Verlauf nach Typ IV. Dies spiegelt sich in einem Mesoporenanteil von 29.0 % (Cell) und 34.2 % (MS) wider.

Des Weiteren wird deutlich, dass die Addition von Stickstoff bei der HTC nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid in einer signifikanten Erhöhung der Mikroporen resultiert.

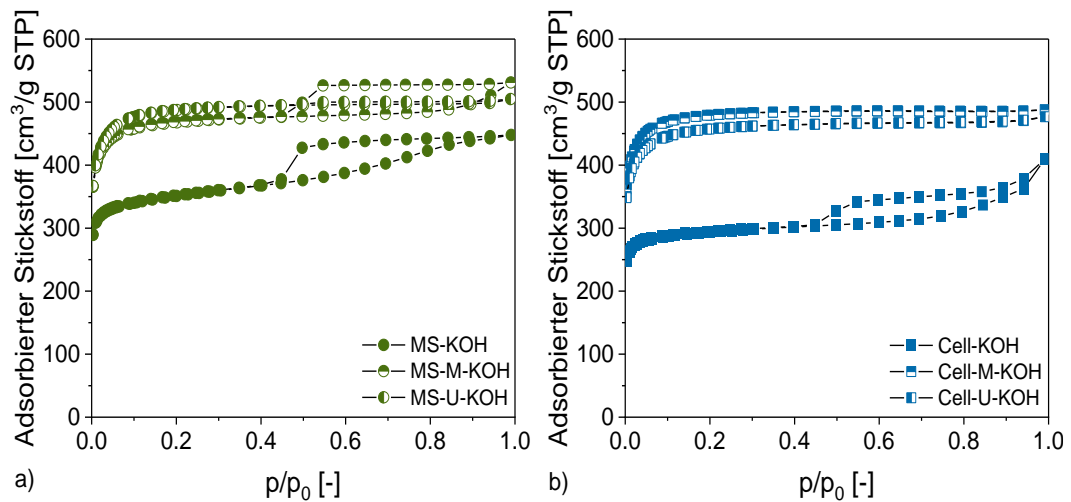


Abb. 6.13: Stickstoffsorptionsisothermen der mit KOH aktivierten HTC-Kohlen von a) Maisstärke (MS) und b) Cellulose (Cell) mit und ohne Melamin- (M) bzw. Harnstoff-Addition (U).

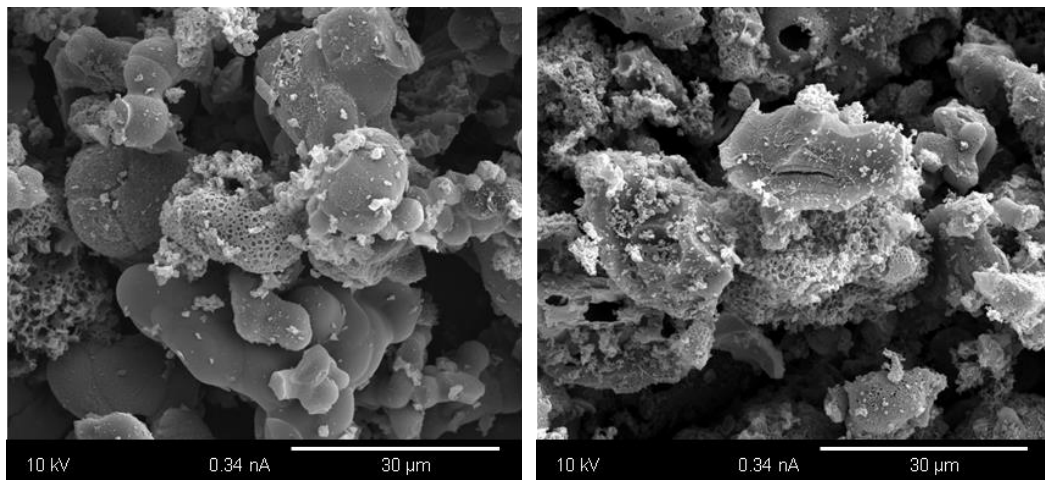
Hierbei fällt auf, dass der Mesoporen-Anteil abnimmt und (mit Ausnahme von MS-U-KOH) die Isotherme den für mikroporöse Materialien typischen Verlauf des Typs I zeigen. Die Ursache für die signifikante Erhöhung der spezifischen Oberfläche liegt in der Gasbildung aus den Stickstoffverbindungen und der Oxidation des Kohlenstoffgerüsts. Diese wird in der Elementaranalyse deutlich.

Tab. 6.1: Spezifische Oberfläche, Mikro- und Mesoporenvolumen sowie Mesoporen-Anteil der mit KOH aktivierten Cellulose- und Maisstärke-Kohlen mit und ohne Zusatz von Melamin oder Harnstoff.

HTC-Kohle	SSA <sub>BET</sub> [m²/g]	V <sub>Mikro</sub> [cm³/g]	V <sub>Meso</sub> [cm³/g]	Mesoporen-Anteil [%]
Cell-KOH	1178	0.41	0.17	29.0
Cell-M-KOH	1902	0.75	0.00	<0.1
Cell-U-KOH	1802	0.71	0.02	3.0
MS-KOH	1384	0.45	0.23	34.2
MS-M-KOH	1864	0.68	0.12	14.7
MS-U-KOH	1895	0.75	0.02	2.5

So verringert sich der Anteil an Stickstoff durch die Aktivierung mit Kaliumhydroxid bei z.B. MS-M um 98 % auf 1.0 %. Auch Salinas-Torres et al.<sup>[180]</sup> und Liang et al.<sup>[159]</sup> beobachteten eine Reduktion des Stickstoff-Gehaltes in mit Stickstoff-modifizierten HTC-Kohlen nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid. So resultierte die KOH-Aktivierung (1:3) einer Kohle aus einem HTC-Prozess (180 °C, 3 h) mit Glucose

unter Zusatz von Melamin durch Salinas-Torres et al in einer vergleichbaren Abnahme des Stickstoff-Gehaltes um 92 %.<sup>[180]</sup> Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 6.14) weisen eine aufgeraute Oberfläche auf. MS-M-KOH besteht aus sphärischen Partikeln, die teilweise eine poröse Struktur aufweisen. Einige wenige dieser Strukturen sind aufgebrochen. Bei MS-U-KOH werden keine Mikrokugeln beobachtet. Hier liegen vermehrt aufgebrochene Strukturen vor. Auffällig ist vor allem, dass im Unterschied zur thermischen Aktivierung keine kleinen sphärischen Partikel mehr vorliegen. Dies deutet darauf hin, dass der Einsatz von Kaliumhydroxid in einer intensiveren Aktivierung und folglich in dem Abbau der Mikrokugeln resultiert. Stattdessen wird eine wabenartige Struktur beobachtet. Dies wurde bereits von Fuertes und Sevilla nach der Aktivierung mit Kaliumhydroxid von HTC-Kohlen aus D-Glucose in Gegenwart von Melamin berichtet.<sup>[181]</sup> Durch die Gasbildung aus dem eingebautem Stickstoff kommt es unter anderem zu einer Aufweitung der Mikroporen, sodass Mesoporen entstehen. Laut Sevilla et al. kann es bei der Gasbildung auch zu einem Kollaps des Mikroporensystems kommen. Dies ist abhängig von dem verwendeten Aktivierungsmittel, der Aktivierungstemperatur und der Stickstoff-Quelle.<sup>[175]</sup>



MS-M-KOH

MS-U-KOH

Abb. 6.14: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohle mit Harnstoff oder Melamin.

Neben der Aktivierung mit Kaliumhydroxid wurde auch die chemische Aktivierung mit Kaliumcarbonat untersucht. Aus den Stickstoffsorptionsisothermen (Abb. 11.15) geht hervor, dass sowohl bei Cellulose als auch bei Maisstärke mit und ohne Additiv die Aktivierung mit Kaliumcarbonat in einer Erhöhung der Mikroporosität resultiert (Typ I Isotherme). Ausnahme bildet hier Cell-KC, die mit einem Verlauf nach Typ IV auf Mesoporen hinweist. Der Vergleich der spezifischen Oberflächen (Abb. 6.15) zeigt, dass die Aktivierung der HTC-Kohlen ohne Stickstoff-

Modifizierung mit Kaliumcarbonat sowohl bei Cellulose (1213 m<sup>2</sup>/g) als auch bei MS (1151 m<sup>2</sup>/g) zu moderaten spezifischen Oberflächen, wie bei der Aktivierung mit Kaliumhydroxid (Cell: 1178 m<sup>2</sup>/g, MS: 1371 m<sup>2</sup>/g) führt. Außerdem ist auffällig, dass MS-U-KC mit 1142 m<sup>2</sup>/g eine ähnliche spezifische Oberfläche aufweist wie die analoge Probe ohne Stickstoffmodifizierung (MS: 1151 m<sup>2</sup>/g). Bei den anderen Kohlen mit Addition von Stickstoff resultiert die Aktivierung mit Kaliumcarbonat in einem Anstieg der spezifischen Oberfläche (1549-1893 m<sup>2</sup>/g) zu ähnlichen Größenordnungen wie bei der Aktivierung mit Kaliumhydroxid (1835-1902 m<sup>2</sup>/g) und der kommerziellen Aktivkohle (1743 m<sup>2</sup>/g). So besitzt Cell-M mit 1893 m<sup>2</sup>/g eine um über 50 % größere spezifische Oberfläche als Cell. Hier liegt die Ursache ebenso wie bei der Aktivierung mit Kaliumhydroxid in der Gasbildung der Stickstoffverbindungen. Dies wird durch die mit 0.1-1.1 % sehr geringen Stickstoffgehalte bestätigt.

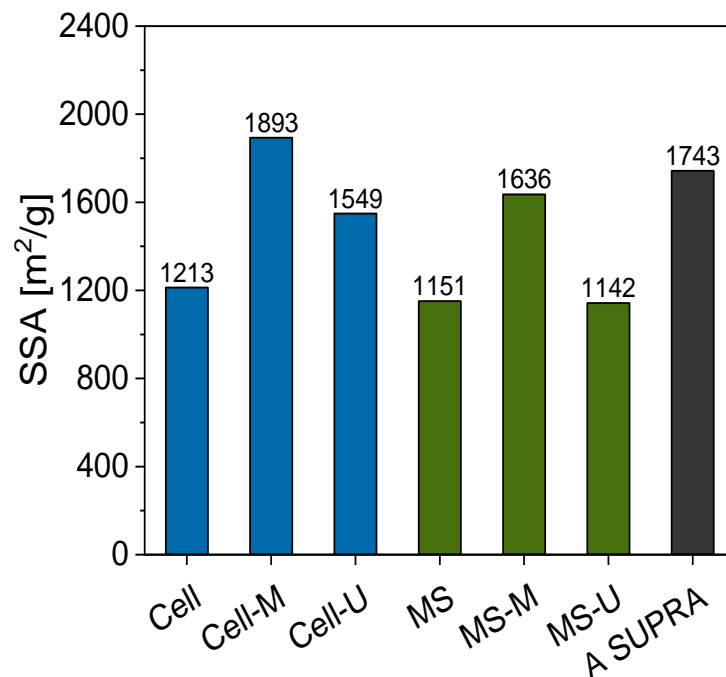


Abb. 6.15: Spezifische Oberflächen der mit Kaliumcarbonat (KC) aktivierten Maisstärke-Kohlen (MS) und Cellulose-Kohlen (Cell) einer HTC mit und ohne Zusatz von Melamin (M) oder Harnstoff (U) sowie der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit®.

Die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der mit Kaliumcarbonat aktivierten Maisstärke-Kohlen mit Addition von Melamin oder Harnstoff zeigen sphärische Partikel stark variierender Größen, die teilweise verschmolzen sind und bei näherer Betrachtung eine raue Oberfläche aufweisen. Bei der Aktivierung mit Kaliumcarbonat wird also die Porosität durch intensive Gasbildung erhöht.

Auf Grund der hohen Mikroporosität und den teilweise moderaten Anteilen an Mesoporen sind die mittels Aktivierung erhaltenen Kohlen als Adsorbens interessant. Auf Grund dessen wurden Adsorptionsexperimente mit Kohlenstoffdioxid, Metylenblau und Hydrochlorothiazid an den mittels Kaliumhydroxids aktivierten Maisstärke-Kohlen durchgeführt. Diese zeigten mit 152-160 cm<sup>3</sup>/g ein um ca. 77 % größeres adsorbiertes Volumen an Kohlenstoffdioxid als die kommerzielle Aktivkohle A SUPRA Norit© (90 cm<sup>3</sup>/g). Aus Tab. 6.2 wird deutlich, dass MS-KOH trotz deutlich geringerer spezifischer Oberfläche (1384 m<sup>2</sup>/g) ein vergleichbares Volumen an Kohlenstoffdioxid (160 cm<sup>3</sup>/g) aufnimmt wie die mit Kaliumhydroxid aktivierten Stickstoff-modifizierten HTC-Kohlen.

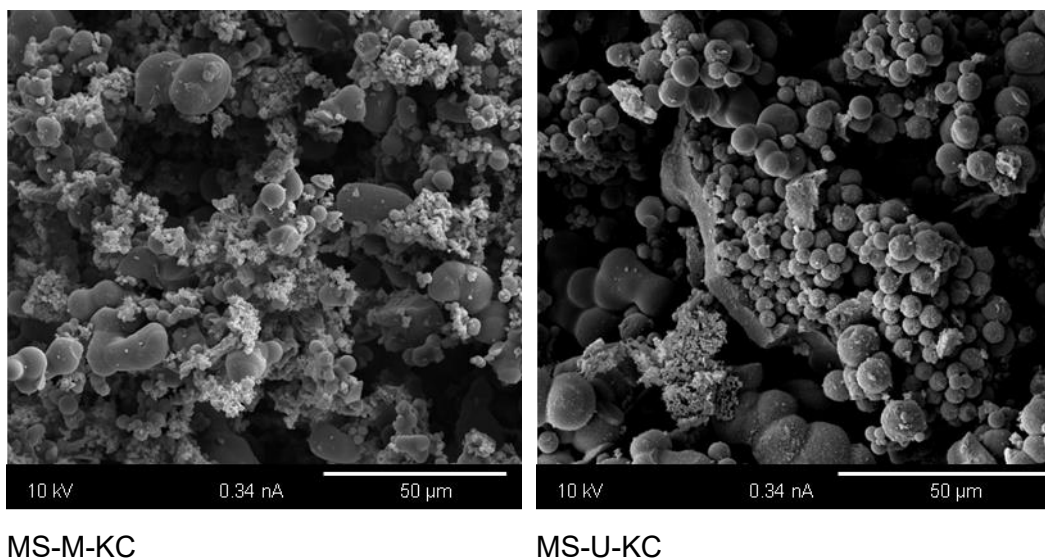


Abb. 6.16: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der mit KCO<sub>3</sub> aktivierten Maisstärke-Kohle mit Harnstoff oder Melamin.

Die Ursache ist vermutlich auf den Sauerstoff-Gehalt der Aktivkohlen zurückzuführen. Mittels XPS wurde für die Oberfläche der mit Kaliumhydroxid aktivierten HTC-Kohlen ein Verhältnis von etwa 1:3 zwischen Sauerstoff zu Kohlenstoff nachgewiesen. Bei der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit© ist dieses Verhältnis mit 1:25 deutlich geringer. In der aktivierten HTC-Kohle liegen sowohl C-O als auch C=O Funktionalitäten im Verhältnis von 2:1 vor. Diese sauerstoffhaltigen Gruppen an der Oberfläche begünstigen die Adsorption von Kohlenstoffdioxid.<sup>[160, 175, 182]</sup> Das partiell positiv geladenen Kohlenstoff-Atom des Kohlenstoffdioxids wechselwirkt mit dem partiell negativ geladenen Sauerstoff-Atom beispielsweise einer Carbonylgruppe.<sup>[183]</sup> Rao et al. wiesen ebenfalls bei einer aktivierten HTC-Kohle mit einer um ca. 30 % geringeren spezifischen Oberfläche (1734 m<sup>2</sup>/g) und einem um ca. 30 % höheren Sauerstoff-Gehalt ein mit 150 cm<sup>3</sup>/g fast 10 % größeres Volumen an adsorbiertem Kohlenstoffdioxid nach



als bei der Vergleichsprobe mit einer spezifischen Oberfläche von 2016 m<sup>2</sup>/g und einem Sauerstoff-Gehalt von 10.9 %.<sup>[184]</sup>

Bei der Adsorption von Methyleneblau wiesen die aus HTC-Kohlen hergestellten Aktivkohlen mit Entfernungsraten von 83.8-95.0 % in 24 h eine vergleichbare Adsorption von Methyleneblau wie die entsprechende kommerzielle Aktivkohle (99.9 %) auf. Die Probe MS-U-KOH besitzt bei einer hohen spezifischen Oberfläche (1895 m<sup>2</sup>/g) den geringsten Anteil an Mesoporen. Damit im Einklang steht die geringste Adsorption an Methyleneblau (83.8 %). Allerdings resultiert die Adsorption an der kommerziellen Aktivkohle A SUPRA Norit© in der höchsten Entfernungsrate (99.9 %), obwohl die Oberfläche der Mesoporen mit 53.5 m<sup>2</sup>/g vergleichbar gering ist. In der Literatur werden ebenfalls sauerstoffhaltige Gruppen im Zusammenhang mit der Adsorption von Farbstoffen diskutiert.

Tab. 6.2: Vergleich des adsorbierten Volumens an Kohlenstoffdioxid, der spezifischen Oberfläche sowie des Sauerstoff- und Stickstoff-Gehalt der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohlen mit und ohne Stickstoff-Additiv sowie der kommerziellen Aktivkohle.

Probe	V <sub>ad</sub> (CO <sub>2</sub> ) [cm <sup>3</sup> /g] <sup>[a]</sup>	SSA <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	O-Gehalt [%]	N-Gehalt [%]
A SUPRA	90	1708	3.1	1.7
MS-KOH	160	1384	14.3	< 0.1
MS-M-KOH	155	1864	14.5	1.0
MS-U-KOH	152	1895	16.6	1.3

[a]: Adsorbiertes Volumen an Kohlenstoffdioxid bei 0 °C und 1 bar.

So führten Tran et al.<sup>[185]</sup> und Tu et al.<sup>[186]</sup> die Adsorption von Methylengrün bzw. Methyleneblau an HTC-Kohlen auf  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen zurück. Lin et al. diskutierten Mikroporen und funktionelle Gruppen als Ursache für die Adsorption von Methyleneblau an aktivierten Kohlen.<sup>[187]</sup> Da die kommerzielle Kohle, wie bereits im Abschnitt zur Kohlenstoffdioxid-Adsorption diskutiert, einen signifikant geringeren Anteil an Sauerstoff-Funktionalitäten als die in dieser Arbeit mittels KOH-Aktivierung hergestellten Aktivkohlen aufweist, werden chemische Wechselwirkungen durch funktionelle Gruppen als Ursache ausgeschlossen. Auffällig ist ebenfalls, dass die Proben MS-KOH und MS-M-KOH mit 95.0 und 96.9 % ähnliche Entfernungsraten zeigen, obwohl MS-KOH mit 206.6 m<sup>2</sup>/g eine deutlich größere spezifische Oberfläche an Mesoporen besitzt, als MS-M-KOH (61.1 m<sup>2</sup>/g). Die Ursache für die scheinbar inkonsistenten Ergebnisse wird bei Betrachtung der Aufteilung der spezifischen Oberfläche deutlich (vgl. Tab. 6.4).

Tab. 6.3: Vergleich der entfernten Menge an Methylenblau, der Entfernungsrates sowie der spezifischen Oberfläche der mit KOH aktivierten Maisstärke-Kohlen mit und ohne Stickstoff-Additiv sowie der kommerziellen Aktivkohle.

Probe	$q_e$ [mg/g] <sup>[a]</sup>	Entfernungsrates [%] <sup>[a]</sup>	$SSA_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]
A SUPRA	199.9 ± 0.1	99.9 ± 0.1	1708
MS-KOH	189.9 ± 0.3	95.0 ± 0.1	1384
MS-M-KOH	193.8 ± 0.2	96.9 ± 0.1	1864
MS-U-KOH	168.0 ± 0.8	83.8 ± 0.4	1895

[a] bei 25 °C,  $c_0$ (Methylenblau) = 200 mg/L, 24 h

[b] berechnet aus t-Plot.

Die Adsorption von Methylenblau wird in der Literatur<sup>[185, 188]</sup> vor allem im Zusammenhang mit Mesoporen diskutiert. Allerdings ist Methylenblau mit 1.43·0.61·0.4 nm relativ klein,<sup>[189]</sup> sodass auch Mikroporen (<2 nm) für das Molekül zugänglich sind. Für die Interpretation der Adsorption von Methylenblau wird daher angenommen, dass es vorwiegend in den Mesoporen adsorbiert und die restliche Adsorption in den Mikroporen stattfindet. Unter der Annahme einer Langmuir-Adsorption wird über die Oberfläche von Methylenblau (1.19 nm<sup>2</sup>)<sup>[190]</sup> zunächst die in den Mesoporen adsorbierte Menge Methylenblau berechnet und anschließend über die Differenz zur gesamten adsorbierten Menge die in den Mikroporen adsorbierte Mengen Methylenblau bestimmt (vgl. Tab. 6.4).

Tab. 6.4: Spezifische Oberfläche der Meso- und Mikroporen sowie die daraus resultierende Menge adsorbiertes Methylenblau (MB).

Probe	$SSA_{Meso}$ [m <sup>2</sup> /g] <sup>[a]</sup>	$n(MB)_{Meso}$ [·10 <sup>-2</sup> mmol] <sup>[b]</sup>	$SSA_{Mikro}$ [m <sup>2</sup> /g] <sup>[a]</sup>	$n(MB)_{Mikro}$ [·10 <sup>-1</sup> mmol] <sup>[c]</sup>
A SUPRA	53.5	7.5	1655	5.5
MS-KOH	206.6	28.8	1177	3.1
MS-M-KOH	61.1	8.5	1803	5.2
MS-U-KOH	18.2	2.5	1877	5.0

[a] berechnet aus t-Plot.

[b] berechnet mit 1.19 nm<sup>2</sup><sup>[190]</sup> als Oberfläche von MB.

[c] aus der Differenz zwischen  $n(MB)_{gesamt}$  und  $n(MB)_{Meso}$

Hieraus wird deutlich, dass bei MS-KOH im Vergleich mit den anderen Kohlen deutlich mehr Methylenblau an Mesoporen adsorbiert wird. Während in den Mikroporen bei MS-KOH mit 3.1·10<sup>-1</sup> mmol weniger Methylenblau adsorbiert wird, werden sowohl bei MS-M-KOH und MS-U-KOH als auch bei der kommerziellen Aktivkohle mit 5.0-5.5·10<sup>-1</sup> mmol vergleichbare Mengen an Methylenblau in den

Mikroporen adsorbiert. Dies stimmt mit den Trends der spezifischen Oberflächen der Mikroporen überein. Hier weist MS-KOH mit 1177 m<sup>2</sup>/g eine deutlich geringere Oberfläche auf als die anderen untersuchten Kohlen, die mit 1655-1877 m<sup>2</sup>/g in derselben Größenordnung liegen.

Vergleichbare Erkenntnisse liefert die Adsorption von Hydrochlorothiazid. Mit 93-96 % zeigen die aktivierten HTC-Kohlen eine ähnliche Entfernrungsrate, wie die kommerzielle Aktivkohle (100 %). Die aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen erwarteten Zusammenhänge werden in Tab. 6.5 deutlich. Auch hier kommt es durch eine große mesoporöse Oberfläche bei MS-KOH zu einer vermehrten Adsorption von Hydrochlorothiazid. So erklärt sich die mit 95 % relativ hohe Entfernrungsrate bei einer mit 1177 m<sup>2</sup>/g vergleichsweise geringen spezifischen Oberfläche.

Tab. 6.5: Hydrochlorothiazid-Adsorptionskapazität nach 24 h im Vergleich zur kommerziellen Aktivkohle A SUPRA sowie die aus den spezifischen Oberflächen resultierende Menge adsorbiertes Hydrochlorothiazid (HCT)).

Probe	q <sub>e</sub> [mg/g]	Entfernrungs -rate [%]	n (HCT) <sub>Meso</sub> [·10 <sup>-2</sup> mmol] <sup>[a]</sup>	n (HCT) <sub>Mikro</sub> [·10 <sup>-1</sup> mmol] <sup>[b]</sup>
A SUPRA	200.0 ± 0.5	99.9 ± 0.2	6.6	6.1
MS-KOH	189.5 ± 1.0	95.3 ± 0.5	25.3	3.8
MS-M-KOH	191.4 ± 1.1	95.7 ± 0.5	7.5	5.7
MS-U-KOH	185.6 ± 1.6	92.8 ± 0.8	2.2	6.0

[a] berechnet mit 1.36 nm<sup>2</sup>[191] als Oberfläche von HCT.

[b] aus der Differenz zwischen n(HCT)<sub>gesamt</sub> und n(HCT)<sub>Meso</sub>

Insgesamt ist festzuhalten, dass die chemische Aktivierung der mit N-Verbindungen modifizierten HTC-Kohle sowohl mit Kaliumcarbonat als auch Kaliumhydroxid in Aktivkohlen resultiert, die durch eine hohe spezifische Oberfläche und Sauerstoff-Funktionalitäten vergleichbare Adsorption zeigen bzw. für Kohlenstoffdioxid sogar eine höhere Adsorption aufweisen als die kommerzielle Aktivkohle A SUPRA Norit®.

## 7 Verwertungsansätze des HTC-Prozesswassers

### 7.1 Anreicherung von 5-HMF im HTC-Prozesswasser

#### 7.1.1 Temperatur-Zeit-Screening der Anreicherung in der Autoklaven-Synthese

Ergebnisse dieses Kapitels wurden unter anderem im Rahmen der Masterarbeit von Sarah Brand unter meiner Betreuung erhalten. Neben Modellsubstanzen, wie Glucose, Fructose und Cellulose wurde als komplexes Ausgangssubstrat ein Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) sowie Maisstärke (MS) in einem Multi-Autoklaven-Setup (10 mL) umgesetzt. Anschließend wurde der 5-HMF-Gehalt im Prozesswasser mittels HPLC bestimmt.

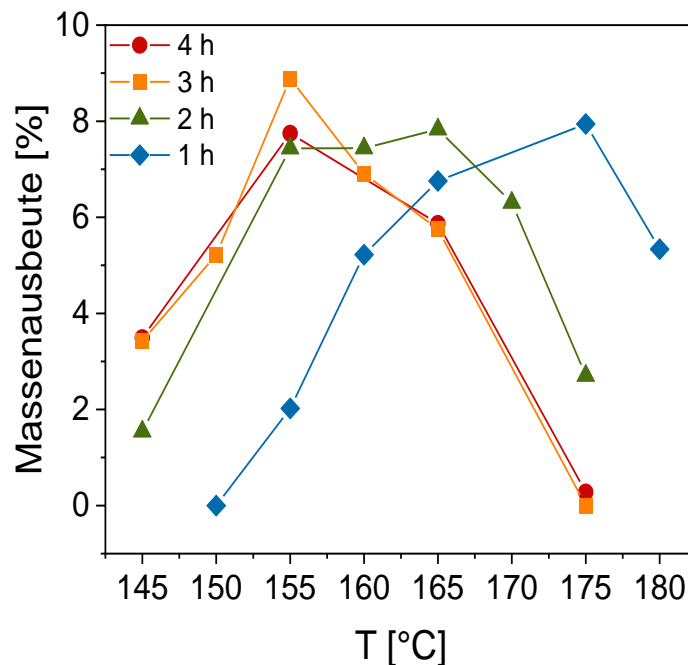


Abb. 7.1: 5-HMF-Massenausbeuten des Prozesswassers einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) im Verhältnis 1:11 mit Wasser.

In Abb. 7.1 sind die Massenausbeuten an 5-HMF bezogen auf die eingesetzte Menge an Biokunststoff (MSB) in Abhängigkeit zur Reaktionstemperatur bei verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt. Es wird deutlich, dass die Ausbeute an 5-HMF sowohl von der Reaktionstemperatur (145-180 °C) als auch von der Reaktionszeit (1-4 h) abhängig ist. Auffällig ist hierbei, dass der Einfluss der Temperatur größer ist als der Zeit. Dies ist allgemein für die Reaktionen während der HTC bekannt.<sup>[9, 30, 42, 192]</sup> Eine Erhöhung der Temperatur bei konstanter Reaktionszeit führt zunächst zu einer Erhöhung des 5-HMF-Gehalts, bis ein Maximum erreicht wird und die Massenausbeute anschließend wieder abnimmt.

Die Lage dieses Maximums verschiebt sich bei Erhöhung der Reaktionszeit zu niedrigeren Temperaturen. So wird nach 1 h die maximale Massenausbeute mit 7.9 % bei 175 °C nachgewiesen, während es nach 3 h mit 8.9 % bei 155 °C der Fall ist. Mit 8.9 % liegt die Massenausbeute an 5-HMF unter der maximalen Ausbeute bei der Umsetzung von Glucose (13.8 %). Glucose wird entweder direkt fragmentiert und dehydratisiert oder isomerisiert zunächst zu Fructose, aus welcher durch anschließende Dehydratisierung 5-HMF gebildet wird. Werden polymere Ausgangssubstrate eingesetzt, die wie Stärke aus Glucose-Monomeren aufgebaut sind, unterliegen die Makromoleküle zunächst der Hydrolyse.<sup>[83]</sup>

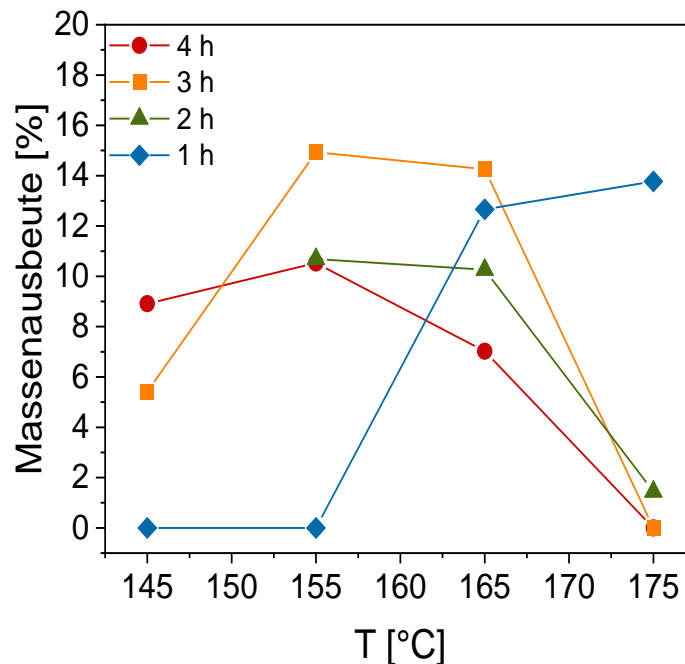


Abb. 7.2: 5-HMF-Massenausbeuten des Prozesswassers einer HTC mit Maisstärke (MS) im Verhältnis 1:11 mit Wasser.

Problematisch ist, dass die Reaktionen der HTC (Hydrolyse, Isomerisierung, Dehydratisierung, Polymerisation und Kondensation) parallel ablaufen, sodass eine erhöhte Reaktionstemperatur nicht nur die Hydrolyse begünstigt, sondern gleichzeitig auch die Kondensation. Auf diese Weise wird das gebildete 5-HMF auch vermehrt zu Kohle umgesetzt. Außerdem laufen Nebenreaktionen, wie der Zerfall von 5-HMF in Lävulin- und Ameisensäure ab, die ebenfalls durch die Temperatur beeinflusst werden.<sup>[77c, 92]</sup> Folglich liegt die Limitierung der Synthese von 5-HMF aus Biomassen in der notwendigen Hydrolyse-Temperatur. Sie ist für jedes Substrat unterschiedlich und eine Ursache für die verschiedenen maximalen 5-HMF-Ausbeuten. Mit 6.3 % ist die max. Massenausbeute mit Cellulose (175 °C, 3 h) als Ausgangssubstrat leicht geringer als mit dem Biokunststoff auf

Maisstärkebasis (8.9 %). Folglich ist im Vergleich zu Cellulose der Einsatz des Maisstärke-Biokunststoffs zur Anreicherung von 5-HMF zielführender.

Um den Einfluss der Additive im Biokunststoff auf die Anreicherung an 5-HMF zu untersuchen, wurde ebenfalls die maximale 5-HMF-Ausbeute mit Maisstärke (MS) als Ausgangssubstrat bestimmt. Diese wurde mit 14.9 % ebenfalls bei 155 °C für 3 h erhalten und beträgt somit das 1.5-fache der Ausbeute mit MSB. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Biokunststoff MSB 10 % Additive enthält, aus denen kein 5-HMF gebildet wird. Wird dies bei der Kalkulation der Massenausbeute berücksichtigt, ergibt sich mit 9.9 % eine Ausbeute an 5-HMF, die 5 % unterhalb der Ausbeute mit reiner Maisstärke (MS) liegt. Folglich wirken sich die Additive im Biokunststoff auf Maisstärke-Basis hemmend auf die Umsetzung zu 5-HMF aus.

Tab. 7.1: 5-HMF Ausbeute der Up-Scaling Experimente mit MSB für 3 h im Parr-Reaktor [500 mL].

Temperatur [°C]	Zeit [h]	Massenausbeute 5-HMF [%]
155	3	0
175	3	5.7 ± 0.1
180	3	8.7
185	3	11.1 ± 1.0
190	3	9.3

Die Erkenntnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen meiner Masterarbeit. Hier wurde unter anderem die Anreicherung von 5-HMF bei einer einstufigen und zweistufigen HTC mit MSB und MS in Berghof-Autoklaven (150 mL) untersucht. Die Experimente bei 180 und 220 °C für 1-12 h zeigten, dass eine Erhöhung der Reaktionszeit eine Abnahme der 5-HMF-Ausbeute zur Folge hat. Des Weiteren wurden bei der geringeren Reaktionstemperatur (180 °C) höhere Ausbeuten an 5-HMF erhalten.<sup>[193]</sup> Auch in dieser Arbeit erwiesen sich ab Temperaturen von 165 °C kurze Reaktionszeiten von 1-2 h zur 5-HMF-Anreicherung als zielführend.

Nach der Bestimmung der optimalen Bedingungen für die HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis zur Anreicherung von 5-HMF, wurden Scale-Up-Experimente durchgeführt. Hierfür wurde der Parr-Reaktor mit einem 50-fach größeren Gesamtvolumen verwendet. Entgegen der Erwartungen wurde nach 3 h bei 155 °C kein 5-HMF nachgewiesen. Auf Grund dessen wurde die Reaktionstemperatur variiert. Die höchste Massenausbeute wurde mit 11.1 ± 1.0 % bei 185 °C nach 3 h erhalten. Die Ursache für die starke Differenz der optimalen Reaktionstemperatur, liegt in der Erfassung der Temperatur. Beim

Multi-Autoklaven-Setup wird die Temperatur außen am Stahlmantel gemessen, während die Führung des Thermoelements beim Parr-Reaktor in die Reaktionslösung eintaucht. Folglich liegt die tatsächliche Reaktionstemperatur im Inneren eines Autoklaven des Multi-Autoklaven-Setups vermutlich deutlich über der eingestellten Temperatur. Auf Grund der Ergebnisse des 5-HMF Gehaltes wird eine Abweichung um etwa 30 °C angenommen. Die Problematik wurde der Firma BIODYS BV (Nordhoorn, Niederlande) geschildert.

Asghari et al.<sup>[194]</sup> befassten sich mit der Anreicherung von 5-HMF aus Fructose mittels saurer Katalyse. Hierbei wurde nach einer HTC bei 240 °C mit 0.1 M Phosphorsäure (pH 2) nach 2 min eine 5-HMF-Ausbeute von 65 % erhalten.<sup>[194]</sup> De Souza et al. wiesen nach einer HTC mit Fructose unter Zusatz von 20 Gew.-% Milchsäure, Ameisensäure oder Essigsäure eine Ausbeute von 45–55 % nach.<sup>[195]</sup> Da der Aufbau von Stärke, der Struktur von Cellulose ähnelt und bei der Hydrolyse von Cellulose Schwefelsäure ein gängiger Katalysator ist,<sup>[196]</sup> wurde der Einsatz von einem Massenprozent konzentrierter Schwefelsäure auf die Anreicherung von 5-HMF einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis in dem Multi-Autoklaven-Setups untersucht. Da neben der Hydrolyse auch weitere Reaktionen der HTC säurekatalysiert ablaufen, wurden kurze Reaktionszeiten von maximal einer Stunde und niedrige Temperaturen (115 °C bis 165 °C) verwendet (vgl. Tab. 11.3). Auf diese Weise wurde die maximale Ausbeute an 5-HMF mit 0.8 % nach einer HTC für 30 min bei 135 und 145 °C erhalten. Weder eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 1 h noch deren Verringerung auf 15 min hatte einen positiven Einfluss auf die Anreicherung an 5-HMF. Einher ging hiermit eine deutliche Ausbildung von Kohle. Auch die Verringerung der Reaktionstemperatur auf bis zu 115 °C sowie die Erhöhung auf bis zu 165 °C (10 °C Schritte) erwies sich als nicht zielführend. Auffällig ist, dass eine Aufheizphase von ca. 20 min benötigt wird um die entsprechende Temperatur zu erreichen. Die Vermutung liegt nahe, dass Hydrolyse und Kondensierung bereits in der Aufheizphase stattfinden und auf Grund dessen mit der Schwefelsäure als Katalysator deutlich geringere 5-HMF-Gehalte erhalten werden, als ohne Säure-Zusatz. Um den Einfluss von Aufheiz- und Abkühlphase zu verringern, wurde Mikrowelle-HTC untersucht (vgl. Kap. 4.3).

### 7.1.2 Mikrowellen-HTC zur Anreicherung von 5-HMF im HTC-Prozesswasser

Um den Einfluss der Aufheiz- und Abkühlrate zu minimieren, wurden Mikrowellensynthesen mit Maisstärke und dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis durchgeführt. Zunächst wurden die bisherigen Erkenntnisse des Einflusses der Reaktionszeit und -temperatur überprüft. Anschließend wurden Experimente mit Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt.

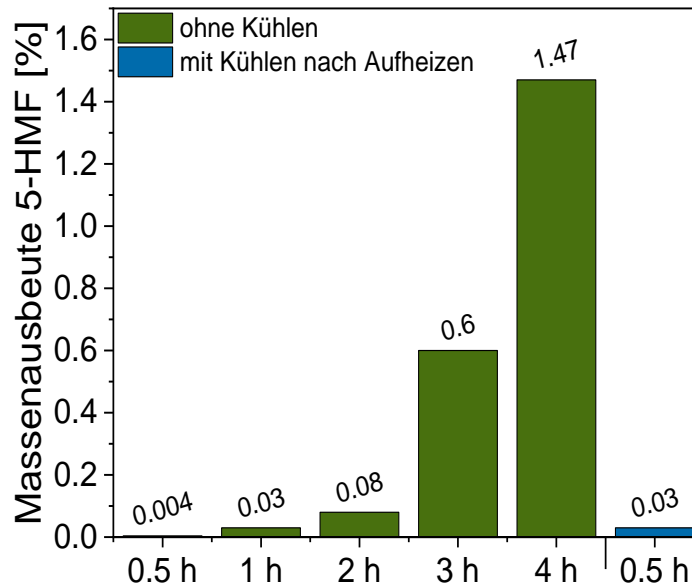


Abb. 7.3: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MS bei 155 °C für 0.5 bis 4 h.

Zunächst wurde der Biokunststoff auf Maisstärkebasis bei 155 °C und 0.5 bis 4 h umgesetzt. Mit steigender Reaktionszeit nimmt die Massenausbeute an 5-HMF zu. Allerdings liegt mit 0.3 % die Massenausbeute nach 3 h deutlich unterhalb des Ergebnisses der Multi-Autoklaven-Synthese (2.0 %). Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass im Multi-Autoklaven-Setup die reale Temperatur in den Autoklaven deutlich über der am Mantel gemessenen Temperatur liegt. Des Weiteren wurde eine Synthese mit Kühlung mittels Druckluft nach Hochheizen durchgeführt. Auf diese Weise wird mehr Energie in das System eingebracht. Dies führte bei der Reaktionszeit von 0.5 h zu einer Erhöhung der Ausbeute an 5-HMF um eine Potenz. Auf Grund dessen wurden alle folgenden Experimente mit Kühlung nach Erreichen der Reaktionstemperatur durchgeführt.



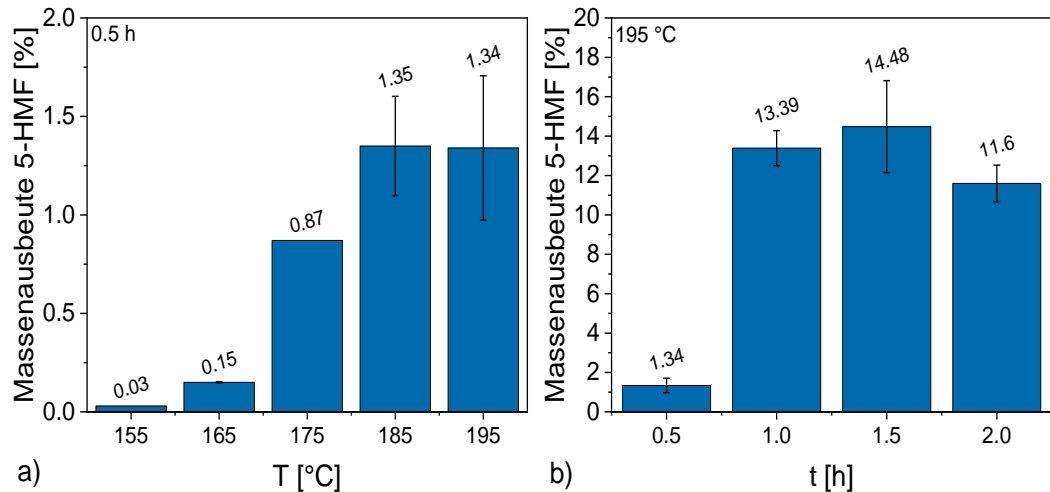


Abb. 7.4: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MSB a) für 0.5 h bei 155 bis 195 °C b) bei 195 °C für 0.5 bis 2 h inklusive Fehlerbalken.

Bei einer Reaktionszeit von 30 min resultierte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 165 °C (0.15 %) auf 195 °C in einem Anstieg der Massenausbeute an 5-HMF auf 1.34 % (vgl. Abb. 7.4 a). Da die Massenausbeute mit 1.34 % deutlich unter der maximalen 5-HMF Massenausbeute mit dem Multi-Autoklaven-Setup (8.9 %) liegt, wurde zusätzlich der Einfluss der Reaktionszeit untersucht.

Aus Abb. 7.4 b geht deutlich hervor, dass eine Reaktionszeit von 1-1.5 h sich vorteilhaft auf die Ausbildung an 5-HMF auswirkt und eine Erhöhung um eine Potenz zur Folge hat (13.39-14.48 %), was ca. 60 % über der maximalen Ausbeute mit dem Multi-Autoklaven-Setup (8.9 %) liegt. Eine Ursache hierfür ist vermutlich die verkürzte Aufheizphase (ca. 3 min) sowie kürzere Dauer des Abkühlens.

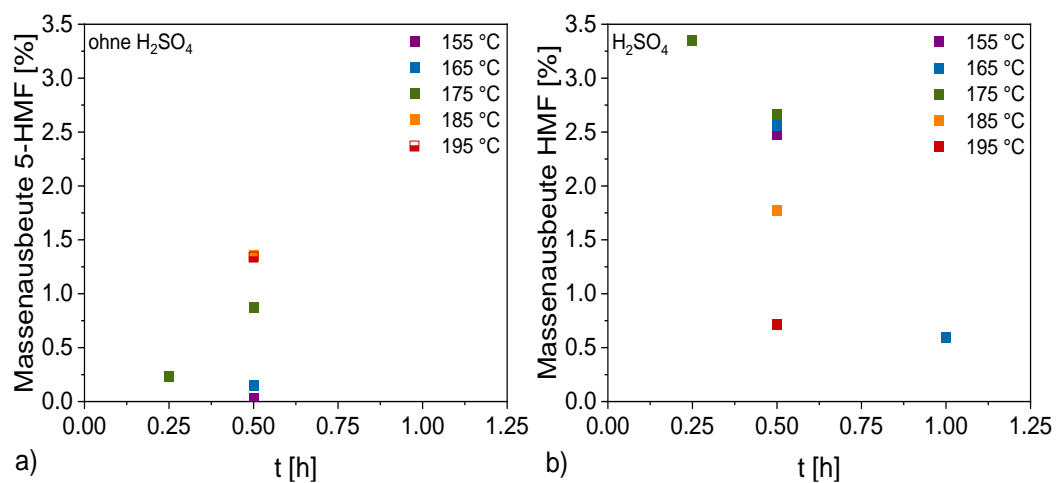


Abb. 7.5: 5-HMF-Gehalt des HTC-Prozesswassers der Mikrowellensynthese mit MSB a) ohne Säure-Zusatz b) mit Säure-Zusatz bei 155 bis 195 °C für 15 bis 60 min.

Eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit auf 2 h führt zu einer Verringerung an 5-HMF (11.6 %). Auf Grund der Erkenntnisse der säurekatalysierten HTC mit MSB wurde ebenfalls eine vergleichbare Menge Schwefelsäure in der Mikrowellen-Synthese eingesetzt. In Abb. 7.5 sind a) die Massenausbeuten an 5-HMF ohne und b) mit Zusatz von Schwefelsäure bei den entsprechenden Reaktionstemperaturen gegen die Reaktionszeit dargestellt. Auffällig ist, dass Schwefelsäure bei einer kurzen Reaktionszeit von 30 min und niedrigen Temperaturen (155-175 °C) zu einer Erhöhung des 5-HMF Gehaltes auf 2.5-2.7 % führt. Eine Verdopplung der Reaktionszeit resultiert bei 165 °C in einer um  $\frac{3}{4}$  reduzierten Massenausbeute an 5-HMF (0.6 %). Hingegen hat die Halbierung der Reaktionszeit bei 175 °C einen Anstieg der Massenausbeute auf 3.4 % zur Folge. Es wurde also ein positiver Einfluss der Säure nachgewiesen. Allerdings liegt der maximale 5-HMF-Gehalt mit 3.4 % (175 °C, 0.25 h) deutlich unter der maximalen Ausbeute 14.5 % ohne Säurezusatz bei 195 °C für 1.5 h. Aus diesem Grund wurde die säurekatalysierte HTC für die 5-HMF-Anreicherung aus dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis als nicht zielführend bewertet und keine weiteren Variationen der untersucht.

### 7.1.3 Extraktion und Umsetzung des 5-HMF aus dem HTC-Prozesswasser

Ebenfalls im Rahmen von Sarah Brandt's Masterarbeit unter meiner Betreuung wurde 5-HMF aus HTC-Prozesswasser einer HTC mit MS bei 185 °C für 3 h (Parr-Reaktor) separiert und anschließend in 2,5-Diformylfuran und 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure umgesetzt.

Um das angereicherte 5-HMF umzusetzen, muss es zunächst vom Prozesswasser separiert werden. Herausforderungen bilden dabei die gute Löslichkeit in Wasser und die thermische Instabilität des 5-HMFs.<sup>[86b, 197]</sup> Es sollte ein Lösemittel mit einem niedrigen Siedepunkt gewählt werden, um das Risiko der Zersetzung des 5-HMFs bei der Entfernung des Lösemittels zu minimieren.<sup>[197]</sup> Des Weiteren ist zu beachten, dass Unterschiede hinsichtlich Dichte und Polarität für die Phasentrennung bei einer Flüssig-Flüssig-Extraktion notwendig sind. Eine Möglichkeit die Extraktionen zu verbessern, ist das Lösen von Salzen in der wässrigen Phase. Auf diese Weise wird die Löslichkeit des 5-HMFs in der wässrigen Phase herabgesetzt.<sup>[197]</sup> Lui et al. untersuchten die Extraktion von 5-HMF aus einem modellierten HTC-Prozesswasser mit verschiedenen Lösemitteln, Zugabe von Natriumchlorid und den Einfluss des pH-Wertes. Hierbei erwies sich

eine Mischung aus Dichlormethan und 2-Butanol mit 20 % Natriumchlorid bei einem pH-Wert von 2.4 als zielführend. Während der pH-Wert nur einen geringen Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten des 5-HMFs zeigte, beeinflusst die Polarität des Lösemittels diesen sehr stark.<sup>[198]</sup> Es sollte also ein polares Lösemittel verwendet werden. Auf Grund dessen wurden Aceton, *n*-Butanol, *tert*-Butylmethylether (MTBE), Essigsäureethylester (EE) und Tetrahydrofuran (THF) als Extraktionsmittel eingesetzt. Des Weiteren wurden der Einsatz der Salze Natriumchlorid (NaCl) und Natriumsulfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) untersucht. Um zu eruieren welches Lösemittel in Kombination mit welchem Salz die beste Extraktion liefern, wurde die Separation von 5-HMF aus einer Stammlösung analysiert.

Tab. 7.2: Ausbeuten der Extraktion einer 5-HMF-Stammlösung (1 g/L) mit versch. Extraktionsmitteln und Salzen.

Extraktionsmittel	Salz	Ausbeute [%]
Aceton	NaCl	- <sup>a</sup>
<i>n</i> -Butanol	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- <sup>a</sup>
Tetrahydrofuran	NaCl	- <sup>a</sup>
Tetrahydrofuran	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- <sup>a</sup>
<i>tert</i> -Butylmethylether	NaCl	<100 <sup>b</sup>
<i>tert</i> -Butylmethylether	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70
<i>tert</i> -Butylmethylether	-	61
Essigsäureethylester	NaCl	74
Essigsäureethylester	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100
Essigsäureethylester	-	75-80

<sup>a</sup>: keine ausreichende Phasentrennung.

<sup>b</sup>: kein reines 5-HMF (<sup>1</sup>H NMR).

Hierfür wurden 50 mL einer Lösung von 5-HMF in destilliertem Wasser (1 g/L) mit 5 x 30 mL des entsprechenden Extraktionsmittels extrahiert. Bei der Verwendung von Salz wurden 80 % der Sättigungskonzentration der Stammlösung zugesetzt. Das entspricht bei Natriumchlorid 14.32 g und bei Natriumsulfat 6.8 g. Anschließend wurde die organische Phase mittels Magnesiumsulfat getrocknet, das Extraktionsmittel unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt und die Ausbeute an 5-HMF gravimetrisch bestimmt. Zur qualitativen Analyse wurden <sup>1</sup>H NMR-Spektren herangezogen. Aus Tab. 7.2 wird deutlich, dass sich Aceton, *n*-Butanol und Tetrahydrofuran auf Grund unzureichender Phasentrennung als ungeeignete Extraktionsmittel erwiesen.

Die organische Phase beinhaltet eine der Art große Menge Wasser, dass eine Trocknung durch Zugabe von Magnesiumsulfat nicht möglich war. Durch Einsatz von *tert*-Butylmethylether wurden 61 % des 5-HMFs aus der Stammlösung extrahiert. Mit 75-80 % war die Ausbeute der Extraktion mit Essigsäureethylester am besten. Die Addition von Natriumchlorid erwies sich sowohl mit *tert*-Butylmethylether (<100 %) als auch mit Essigsäuremethylester (74 %) als nicht zielführend. Im Gegenteil, bei *tert*-Butylmethylether führte der Zusatz von Natriumchlorid zu Verunreinigungen (<sup>1</sup>H NMR), die nicht zugeordnet werden konnten, weshalb die Ausbeute als <100 % angegeben wird.

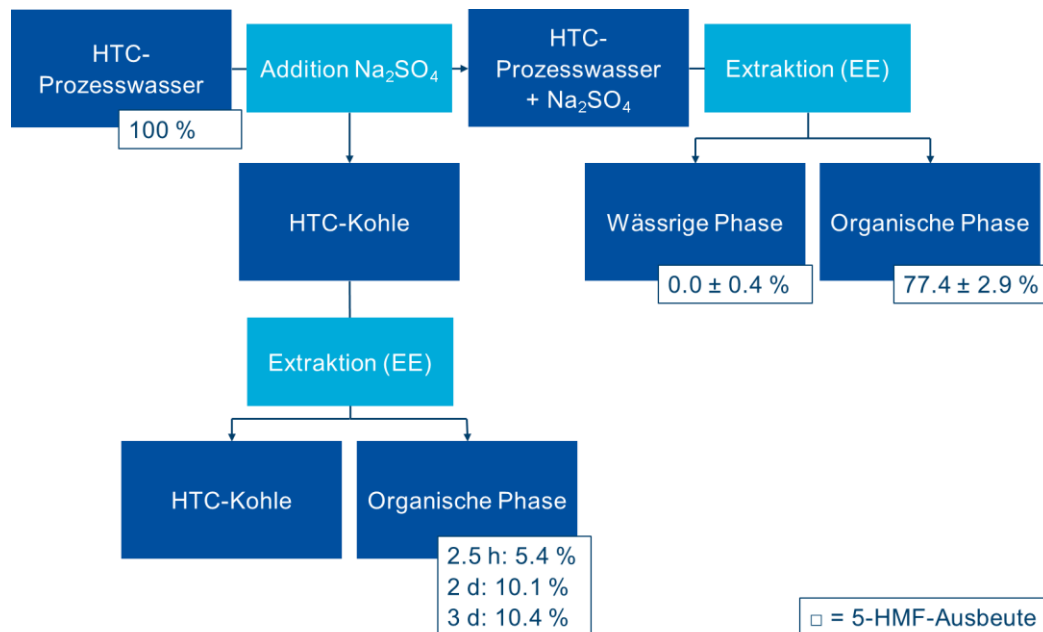


Abb. 7.6: Ausbeuten der Extraktion mit EE und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  des 5-HMFs aus dem Prozesswasser einer HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis.

Der Einsatz von Natriumsulfat bei *tert*-Butylmethylether hatte eine Erhöhung der Ausbeute an 5-HMF auf 70 % und bei Essigsäuremethylester auf 100 % zur Folge. Es ist allerdings zu beachten, dass nur eine geringe Menge 5-HMF eingesetzt wurde (100 % = 50 mg 5-HMF). Die Löslichkeit der Salze im entsprechenden Extraktionsmittel wurde untersucht, sodass ein Einfluss durch diese ausgeschlossen wird.

Da die Extraktion mit Essigsäureethylester und Natriumsulfat die höchsten Ausbeuten zeigte, wurde diese Methode auf ein reales Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (185 °C 3 h, Parr-Reaktor) angewandt. Als erstes wurden HTC-Kohle und Prozesswasser mittels Filtration (2-3 µm) separiert, im Anschluss erfolgte die Extraktion von 250 mL des Prozesswassers unter Zusatz von Natriumsulfat (34 g) mit Essigsäureethylester (5 x 100 mL). Nach

Trocknung mittels Magnesiumsulfat wurde der 5-HMF-Gehalt des Extraktes mittels HPLC ermittelt und das Lösemittel unter vermindertem Druck bei 30 °C entfernt.

Das 5-HMF wurde als bräunliches Öl erhalten und mittels NMR (vgl. Abb. 11.17) analysiert. Aus dem  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum geht hervor, dass das 5-HMF lediglich etwas Schliffett und Reste des Extraktionsmittels als Verunreinigung enthält. Das Signal des Wassers ist auf das verwendete Lösemittel zurückzuführen. Um die Effizienz der Methode zu ermitteln, wurde zunächst der 5-HMF-Gehalt des Prozesswassers bestimmt. Auf diesen Gehalt beziehen sich alle weiteren Messwerte. Bei der anschließenden Zugabe von Natriumsulfat ist HTC-Kohle ausgefallen, welche mittels Filtration separiert wurde. Die Fest-Flüssig-Extraktion der HTC-Kohle führte nach 2.5 h zu einer 5-HMF-Ausbeute von 5.4 %. Eine Erhöhung der Extraktionsdauer auf 2 bzw. 3 d hat einen Anstieg der Ausbeute an 5-HMF auf 10.1 % (1.02 g/L) bzw. 10.4 % (1.06 g/L) zur Folge. Die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Prozesswassers resultierte in einer wässrigen Phase mit  $0.0 \pm 0.4$  % und einer organischen Phase mit  $77.4 \pm 2.9$  % ( $7.88 \pm 0.30$  g/L) des 5-HMF-Gehaltes des ursprünglichen Prozesswassers. Diese Ausbeute ist mit den Ergebnissen von Gomes et al. vergleichbar.<sup>[197]</sup> Hier wurden mittels Extraktion mit Aceton und Natriumchlorid 80 % 5-HMF aus einem synthetische HTC-Prozesswasser separiert.<sup>[197]</sup> Die restlichen ca. 10 % des 5-HMF-Gehaltes sind vermutlich in der HTC-Kohle gebunden. Nichtsdestotrotz wurde ein großer Teil des 5-HMFs mittels Extraktion separiert.

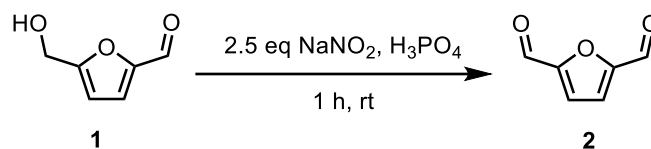


Abb. 7.7: Synthese von 2,5-Diformylfuran.

Eine Anwendungsmöglichkeit für 5-HMF ist die Synthese von Monomeren für die Produktion von Polymeren. Im Folgenden wird mittels Extraktion von HTC-Prozesswasser gewonnenes 5-HMF zu 2,5-Diformylfuran und 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure umgesetzt. Beide Verbindungen bilden wichtige Monomere zur Herstellung von Biokunststoffen.<sup>[78a, 80, 92, 144]</sup>

Zur Synthese von 2,5-Diformylfuran wurde 5-HMF (1 eq.) in Phosphorsäure vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Natriumnitrit (2 eq.) zugefügt und die Reaktion nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur durch Zugabe von destilliertem Wasser abgebrochen. Das Produkt wird nach Extraktion mit Dichlormethan als hellgelber Feststoff erhalten und mittels NMR identifiziert.

Während die Synthese des 2,5-Diformylfurans mit kommerziellen 5-HMF zu einer Ausbeute von 90 % führte, die mit der Ausbeute von Smirnova et al. (93 %)<sup>[144]</sup> im Einklang steht, resultierte die gleiche Synthese mit dem extrahierten 5-HMF in einer um etwa 20 % geringeren Ausbeute (65-74 %).

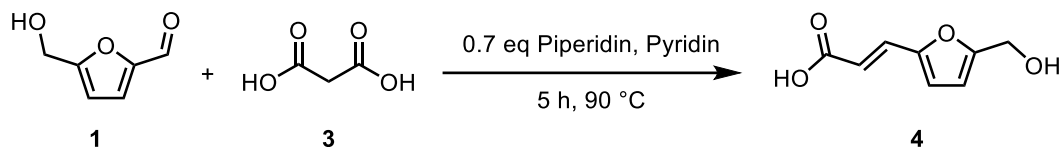


Abb. 7.8: Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure.

Eine Ursache hierfür ist vermutlich die Größe des Ansatzes. Bei der Verwendung von kommerziellem 5-HMF wurde mit 1 g eine etwa doppelt so große Menge Edukt eingesetzt, als bei den Experimenten mit dem extrahierten 5-HMF (0.33-0.63 g). Bei kleineren Ansätzen haben Verluste durch die Aufarbeitung einen deutlich größeren Einfluss auf die Ausbeute.

Tab. 7.3: Ausbeuten der Synthesen von DFF und HMFA aus kommerziellem und extrahiertem 5-HMF sowie Vergleich zur Literatur.

Substrat	Ausbeute DFF [%]	Ausbeute HMFA [%]
5-HMF (Sigma-Aldrich)	90	43 <sup>b</sup>
5-HMF aus HTC-Prozesswasser	65-74	69-85 <sup>a</sup> (52 <sup>b</sup> )
Lit.	93 <sup>[144]</sup>	59 <sup>[145]</sup>

<sup>a</sup>: vor dem Umkristallisieren.

<sup>b</sup>: nach dem Umkristallisieren.

Zur Synthese von 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure wurden 5-HMF (1 eq.), 2 Malonsäure (2 eq.) und Piperidin (0.07 eq.) in Pyridin gelöst. Nach 5 h bei 90 °C wurde dem Gemisch Salzsäure zugesetzt und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Nach anschließender Umkristallisation aus *n*-Butanol und Toluol (1:1) wurde 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure als orangener Feststoff erhalten. Das Produkt wurde mittels NMR identifiziert und die Ausbeute gravimetrisch bestimmt. Bei der Darstellung aus kommerziellen 5-HMF wurde eine Ausbeute erhalten, die mit 43 % unterhalb der Ausbeute der von Milosavljevic et al. (59 %)<sup>[145]</sup> liegt. Die Ursache hierfür ist vermutlich ein Verlust durch die Umkristallisation. Bei der Synthese mit extrahiertem 5-HMF wurde daher sowohl die Ausbeute vor als auch nach der Umkristallisierung bestimmt. Auffällig ist, dass sich die Ausbeute hierbei um ca. 30 % reduziert und die Ausbeute mit 52 % leicht oberhalb der Ausbeute mit

kommerziellem 5-HMF liegt. Für weitere Anwendungen der Synthese sollte die Menge des Lösemittels für die Umkristallisation angepasst und optimiert werden.

Nichtsdestotrotz ist festzuhalten, dass das extrahierte 5-HMF bei beiden Synthesen zu den gewünschten Produkten umgesetzt wird und vergleichbare Ausbeuten, wie mit kommerziellem 5-HMF, erhalten werden. Folglich ist das aus dem HTC-Prozesswasser extrahierte 5-HMF für die Synthese organischer Verbindungen geeignet. Ebenfalls ist festzuhalten, dass die Extraktion mit Essigsäureethylester unter Zusatz von Natriumsulfat eine geeignete Methode zur Separation von 5-HMF aus HTC-Prozesswasser darstellt.

### 7.2 Abbau der organischen Substanzen des HTC-Prozesswassers mittels *Chlorella vulgaris*

#### 7.2.1 Abbau von Prozesswasser von HTC mit Cellulose, Lignin, Fichten-Holzspäne und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnissen wurden unter anderem im Rahmen der Bachelorarbeit von Laura Gronewold unter meiner Betreuung erhalten. Die verwendeten HTC-Prozesswasser wurden im kleinen Berghofreaktor (250 mL) bei 220 °C für 4 h (1:10) hergestellt. Wie schon in Kap. 2.1 erläutert, beinhaltet das Prozesswasser eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Verbindungen, weswegen in der industriellen Anwendung eine Aufreinigung notwendig ist. In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit die Mikroalge *Chlorella vulgaris* (A) HTC-Prozesswasser in einer Konzentration von bis zu 360.2 mg C/L abbaut. Es werden die Prozesswasser einer HTC mit Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichten-Holzspäne (Fi) und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) untersucht. Im weiteren Verlauf werden zur besseren Lesbarkeit nur die Abkürzungen verwendet.

In Tab. 7.4 sind die TC-Gehälter zu Beginn (Tag 0) und der Abbau über den Kultivierungszeitraum von 14 Tagen dargestellt. Im Zusammenhang mit Abb. 7.9 wird deutlich, dass die Mikroalge den TC aller untersuchten Prozesswasser signifikant verringert. Der TC-Abbau ist auf die mixotrophe Kultivierung der Algen zurückzuführen. Neben Photosynthese werden gelöste organische Verbindungen, wie Zucker und organische Säuren, als weitere Energiequellen aufgenommen.<sup>[102, 199]</sup> Der beste TC-Abbau erfolgt in AFi mit 67.5 %, während ALig (48.9 %), AMSB (44.7 %) und ACell (43.5 %) nur einen moderaten relativen Abbau zeigen. Auch de Almeida Pires et al. wiesen mit 24 – 50 % einen vergleichbaren prozentualen TC-

Abbau von Käsemolke mittels *Chlorella vulgaris*. Allerdings erfolgte die Kultivierung mit sechs Tagen in einem nur halb so großem Zeitraum und unter Zusatz des Nährmediums in Anlehnung an Bold Basal.<sup>[200]</sup>

Tab. 7.4: Start-TC und Abbau des TC's durch *Chlorella vulgaris*.

Probe	TC <sub>0</sub> [mg/L]	TC-Abbau <sub>0-14</sub> [mg/L]
ACell	329.0	143.1
ALig	223.8	109.5
AFi	263.0	172.1
AMS	360.2	161.1

Der absolute TC-Abbau mit bis zu 172.1 mg/L in 14 Tagen liegt im selben Bereich wie die Ergebnisse von Wang et al. Hierbei wurde mit *Chlorella vulgaris* in einem Extrakt von Klärschlamm mit Zusatz von Nährmedium der TOC-Gehalt innerhalb von 10 Tagen um 176 mg/L gesenkt.<sup>[201]</sup> Im Rahmen meiner Bachelorarbeit wurde durch *Chlorella vulgaris* ein Abbau des TCs eines Prozesswassers einer HTC mit Rinder- und Schweinegülle unter Zusatz eines Nährmediums (CT-Medium) um bis zu 364 mg/L innerhalb von 6 Tagen erreicht.<sup>[108]</sup> Ebenfalls zeigt Abb. 7.9, dass mit der Abnahme des TC's der Anstieg des pH-Wertes einhergeht. Ursache dafür ist die Aufnahme der im Prozesswasser enthaltenen organischen Säuren, wie beispielsweise Ameisensäure, durch die Alge.<sup>[102]</sup> So zeigt AFi bei einem hohen relativen TC-Abbau gleichzeitig eine Neutralisierung des pH-Wertes von 3.7 auf 7.2, während AMS und ACell bei einem moderaten TC-Abbaus nur einen geringen Anstieg des pH-Wertes von 3.4 bzw. 3.6 auf 4.1 bzw 4.5 aufweisen. Dies wird als Indiz dafür gewertet, dass bei AMS und ACell ein längerer Kultivierungszeitraum zu einem weiteren Abbau und somit Anstieg des pH-Wertes führen würde. Da ALig sowohl im Verlauf des relativen TC-Abbaus als auch des pH-Wertes nach Tag 4 ein Plateau (von 5.6 auf 7.4) erreicht, wird gefolgert, dass das Prozesswasser einer HTC mit Lignin eine Vielzahl organischer Verbindungen (~50 %) beinhaltet, die von der Mikroalge nicht aufgenommen werden.

Ebenfalls auffällig ist, dass der pH-Wert ohne Zusatz an HTC-Prozesswasser (A) zwischen 6.5 und 8 schwankt. Ursache hierfür ist vermutlich unter anderem der durch Stressfaktoren, z.B. Stickstofflimitierung, induzierte artenabhängige und derzeit noch weitgehend unbekanntes Anpassungsvorgang der Algen.<sup>[202]</sup> Des Weiteren geben Algen verschiedene Substanzen in das Medium ab. Es werden unter anderem extrazelluläre polymere Substanzen (viskose Schleime) ausgebildet.<sup>[201, 203]</sup> Dies sind mögliche Ursachen für die Schwankungen des pH-



Wertes. Allerdings sollte hierbei beachtet werden, dass der TC von A nahezu konstant bei 25.1 mg/L liegt. Dies wird als Indiz dafür gewertet, dass vor allem N-haltige Verbindungen in das Nährmedium abgegeben werden. Ebenfalls zu berücksichtigen ist die Messgenauigkeit auf Grund der logarithmischen Skalen bei der pH-Wertbestimmung.

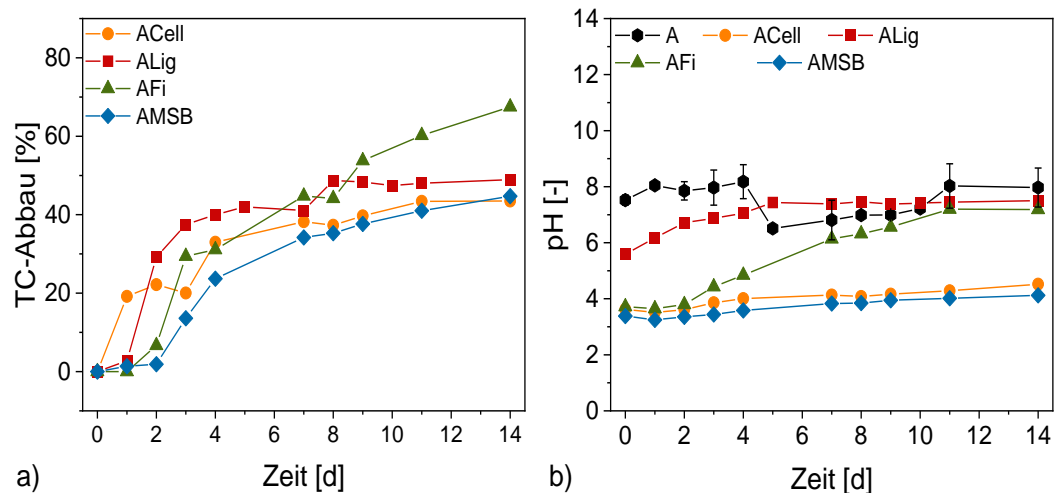


Abb. 7.9: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von *Chlorella vulgaris* (A) in Prozesswasser einer HTC mit Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichtenholz-Spänen (Fi) und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB).

Die Ausbeute an Trockensubstanz zeigt, ob das Wachstum von *Chlorella vulgaris* in HTC-Prozesswasser vergleichbar mit dem Wachstum in VE-Wasser ist (vgl. Abb. 7.10). Es wird deutlich, dass lediglich AFi mit 20.8 % ein größeres Wachstum als die Alge in VE-Wasser (A) aufweist. AMS und ACell zeigen mit -11.7 % und -12.3 % ein leicht gehemmtes Wachstum, während es bei ALig (-43.5 %) stark eingeschränkt ist. Alle Ansätze mit HTC-Prozesswasser färben sich während der Kultivierung gelb bis braun. Eine Ursache hierfür ist die Aufnahme der organischen Substanzen in die Mikroalge. Sie erfolgt über einen Co-Transport von Säureanionen und Protonen. Auf diese Weise wird gleichzeitig der pH-Wert im Cytoplasma der Alge verringert. Herrscht im Cytoplasma ein Überschuss an Protonen kommt es zum Austausch von dem Magnesium-Kation des Chlorophylls mit zwei Protonen.<sup>[204]</sup> So wird die Photosynthese gehindert und eine gelbe Farbe ausgebildet.<sup>[205]</sup> Folglich sollte der Einfluss des pH-Wertes in nachfolgenden Experimenten nicht vernachlässigt werden.

Das besonders geringe Wachstum in ALig deutet zusätzlich auf den Einfluss aromatischer Verbindungen im Prozesswasser hin. Phenol wird beispielweise im Zusammenhang mit hydrophoben Wechselwirkungen mit der Zellmembran diskutiert, die zu einer Strukturänderung und somit Zerstörung der Zellmembran

führen.<sup>[206]</sup> So wurde mit einer Phenol-Lösung (400 mg/L) eine Hemmung der Wachstumsrate bei *Chlorella vulgaris* um bis zu 100 % nachgewiesen.<sup>[207]</sup> Um zu identifizieren, warum die Prozesswasser von der Alge unterschiedlich gut verarbeitet werden, erfolgten Analysen mittels GC-MS, Glucose- und 5-HMF-Schnelltest sowie HPLC. Während Cell vorwiegend Lävulinsäure und 5-HMF (9800 mg/L) sowie zu geringen Anteilen Glucose-Derivate beinhaltet, wurden in Lig vor allem Derivate von Coniferylalkohol identifiziert.

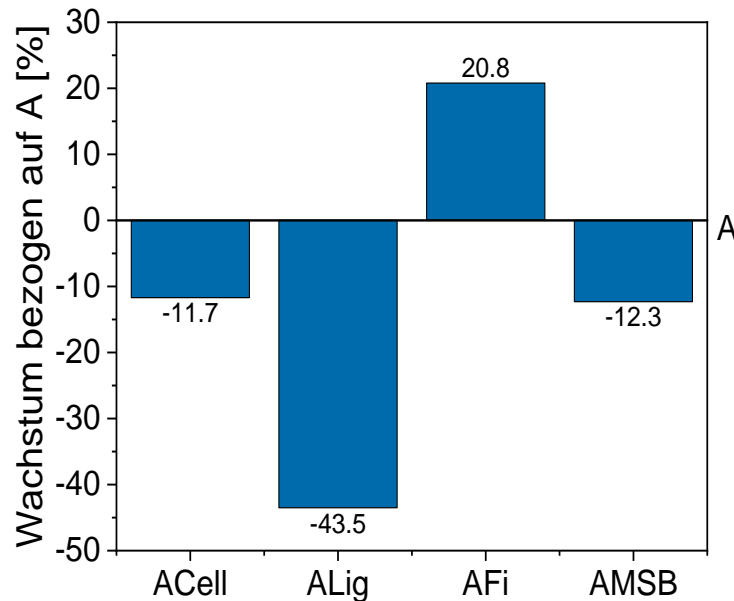


Abb. 7.10: Ausbeute an Trockenmasse von *Chlorella vulgaris* nach Zucht in Prozesswasser einer HTC mit Cellulose (Cell), Lignin (Lig), Fichtenholz-Spänen (Fi) und einem Biokunststoff auf Maisstärkebasis (MSB) bezogen auf Kultivierung ohne Einsatz von Prozesswasser (A).

Coniferylalkohol ist einer der Hauptbestandteile von Lignin, dessen Derivate schon in Prozesswasser einer HTC mit Lignin nachgewiesen wurden.<sup>[13]</sup> Im Vergleich zu den anderen Prozesswassern beinhaltet Lig eine nicht signifikante Konzentration an 5-HMF (14.9 mg/L), deren Ursache vermutlich in Verunreinigungen in Form von Polysacchariden in der Ausgangssubstanz liegt.<sup>[208]</sup> Die Analysen von MSB zeigen ähnliche Resultate, wie bei Cell. Es besteht vor allem aus Lävulinsäure und einer moderaten Konzentration an 5-HMF (1400 mg/L). Fi weist sowohl die Substanzen von Cell als auch von Lig auf. So beinhaltet es sowohl eine hohe Konzentration an 5-HMF (5230 mg/L), als auch Abbauprodukte von Coniferylalkohol. Da Holz, wie Fichtenholz, zu ca. 60 % aus Cellulose und etwa 30 % aus Lignin besteht,<sup>[209]</sup> wurde dies erwartet. Glucose wurde in keinem der untersuchten HTC-Prozesswasser nachgewiesen (< 1 mg/L). Eine Ursache hierfür ist, dass Glucose in der HTC nur ein Zwischenprodukt ist, das unter den gegebenen Bedingungen weiteren Reaktionen unterliegt. Nach der Kultivierung von *Chlorella vulgaris* ist die

Konzentration vieler Verbindungen zu gering, um sie quantitativ zu bestimmen. Die Analyse mittels HPLC verdeutlicht ist, dass sich 5-HMF während der Kultivierung zersetzt. Diese Reaktion von 5-HMF in wässrigem Medium unter Einwirkung von Temperatur und Licht zu Lävulinsäure und Ameisensäure ist Literatur bekannt.<sup>[77c]</sup>

Tab. 7.5: Glucose- und 5-HMF-Konzentration der HTC-Prozesswasser Cell, Lig, Fi und MSB vor der Kultivierung von *Chlorella vulgaris*.

Prozesswasser	Glucose[mg/L]	5-HMF [mg/L]
Cell	< 1	9800
Lig	< 1	14.9
MSB	< 1	1400
Fi	< 1	5230

Abschließend ist festzuhalten, dass ein Abbau der kohlenstoffhaltigen Substanzen des HTC-Prozesswassers mittels *Chlorella vulgaris* zwischen 44-67 % möglich ist. Hierbei hat auch die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse einen Einfluss auf den Abbau. Um ein besseres Verständnis des Abbaus des HTC-Prozesswassers zu erlangen, ist es sinnvoll zunächst den Abbau einzelner Bestandteile zu untersuchen.

### 7.2.2 Abbau von Modellsubstanzen des HTC-Prozesswassers mittels *Chlorella vulgaris*

Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnissen wurden unter anderem im Rahmen der Bachelorarbeit von Justin König unter meiner Betreuung erhalten. Um zu erkennen, welche Substanzen des HTC-Prozesswassers den Abbau durch *Chlorella vulgaris* hindern, wurden Experimente mit Modellsubstanzen durchgeführt.

Wie bereits Ergebnisse in Kap. 7.2.1 zeigten, enthält das HTC-Prozesswasser abhängig von der eingesetzten Biomasse vor allem 5-HMF und Lävulinsäure. Auch Kambo et al. wiesen mittels HPLC Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Lävulinsäure und 2,5-HMF in Prozesswasser einer HTC mit dem Elefantengras (*micanthus x giganteus*) nach.<sup>[210]</sup> Auf Grund dessen wurde der TC-Abbau der Modellsubstanzen Ameisensäure (F), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H) durch die Mikroalge (A) untersucht. Da das HTC-Prozesswasser, wenn die Ausgangsbiomasse aus Lignin besteht, auch aromatische Verbindungen beinhaltet, wurde zusätzlich Benzoessäure (B) eingesetzt. Um den Einfluss durch

einen Nährstoffmangel auszuschließen, wurde den Experimenten zusätzlich CT-Medium (C) als Nährlösung hinzugefügt.

Der relative TC-Abbau wurde über die Ergebnisse an Tag 0 berechnet. Die einzelnen Modellsubstanzen werden unterschiedlich gut von *Chlorella vulgaris* aufgenommen (vgl. Abb. 7.11). Der beste TC-Abbau wird mit  $93 \pm 1.1$  % in Ameisensäure (FAC) erzielt. Der TC-Gehalt an Tag 14 der Kultivierung von  $27 \pm 15$  mg/L resultiert aus dem Lebenszyklus der Alge selbst. So schwankt der TC der Algen ohne Zusatz an Modellsubstanz (AC) innerhalb der 14 Tage im Bereich von  $11 \pm 5.4$  bis  $22 \pm 16$  mg/L. Bei FAC erfolgt die größte Kohlenstoffaufnahme zwischen Tag 4 und 9 (von  $30 \pm 28$  % bis  $92 \pm 2$  %). Außerdem zeigt FAC im Kultivierungszeitraum von 14 Tagen einen pH-Wert-Anstieg von  $2.8 \pm 0.2$  auf  $6.6 \pm 0.5$ , während die Probe AC einen nahe zu konstanten pH-Wert zwischen 6.7 und 8.0 aufweist. Wie bereits in Kap. 7.2.1 erklärt, erfolgt die Aufnahme der organischen Verbindungen zusammen mit den Protonen.<sup>[103a]</sup> In Lävulinsäure (LAC) erfolgt ein konstanter TC-Abbau bis zu  $71 \pm 13$  % bei einem geringen Anstieg des pH-Wertes von  $3.5 \pm 0.1$  auf  $5.7 \pm 2.1$ .

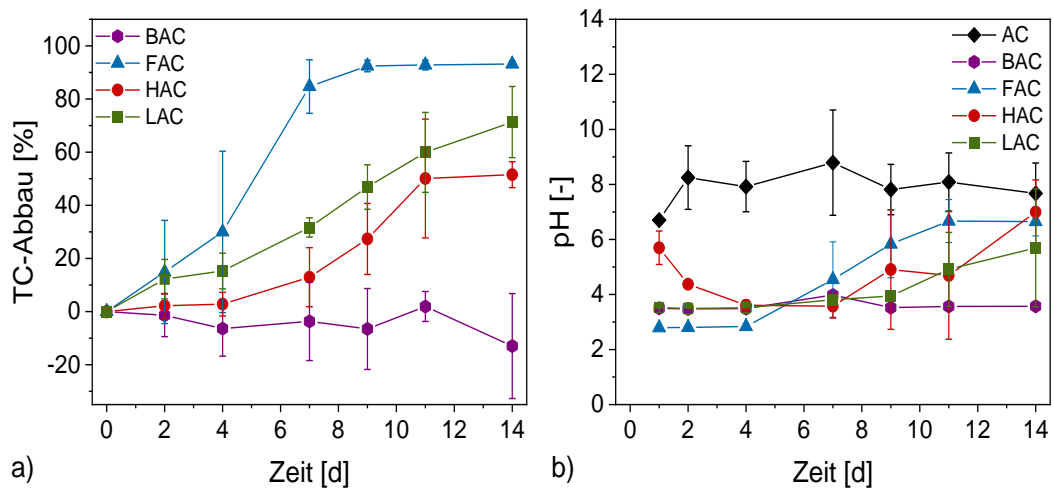


Abb. 7.11: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von *Chlorella vulgaris* (A) mit CT-Medium (C) in Ameisensäure (F), Benzoesäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H).

Die geringste Aufnahme an Kohlenstoff wurde mit  $52 \pm 4.9$  % bei der Kultivierung in 5-HMF (HAC) erhalten. So wurde nach den ersten vier Tagen ein sehr geringer TC-Abbau von  $2.8 \pm 4.4$  % verzeichnet. Innerhalb dieses Zeitraumes ist eine Abnahme des pH-Wertes von  $5.7 \pm 0.6$  auf  $3.6 \pm 0.2$  zu beobachten. Ursache hierfür ist die Zersetzung von 5-HMF durch den Einfluss von wässrigem Medium, Temperatur und Licht zu Lävulinsäure und Ameisensäure.<sup>[77c]</sup> Der folgende Anstieg des TC-Abbaus auf  $51.5 \pm 4.9$  % an Tag 14 in Verbindung mit einem pH-Anstieg auf  $7.0 \pm 0.5$  an Tag 14 zeigt, dass 5-HMF erst nach der Zersetzung in die

organischen Säuren durch die Mikroalgen aufgenommen wird. Um die Aufnahme aromatischer Substanzen zu untersuchen, wurden Experimente mit Benzoesäure durchgeführt. Es wurde während der Kultivierungszeit von 14 Tagen weder ein TC-Abbau noch ein signifikanter pH-Wert-Anstieg beobachtet (nahezu konstant:  $3.5 \pm 0.1$ ), was als Indiz für ein gestörtes Transport-System gedeutet wird. Benzoesäure ist ein bekanntes Autotoxin in Pflanzen. Es hemmt das Wachstum, verringert den Chlorophyll-Gehalt, damit einhergehend die Photosynthesekapazität und zerstört den Mineralstoffwechsel.<sup>[211]</sup>

Kamaya et al. wiesen eine Hemmung des Wachstums der Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* durch Benzoesäure (4 mmol/L) von bis zu 90 % nach.<sup>[211a]</sup> Bestätigt wird dies durch das um 58.2 % geringere Wachstum von *Chlorella vulgaris* in BAC als in AC. In Verbindung mit der schnellen Entfärbung des Ansatzes weist dies erneut auf die Toxizität der Benzoesäure für die Mikroalge hin. Während die Alge in FAC ein mit AC vergleichbares Wachstum (-0.5 %) zeigt, führt die Kultivierung in HAC und LAC zu einer leichten Verringerung des Wachstums (~11 %). Die Ursache hierfür liegt, vermutlich in der vermehrten Aufnahme von Protonen in das Cytoplasma, was in einem Austausch des Magnesiumions im Chlorophyll resultiert und auf diese Weise für eine gelbe Färbung sorgt. So wird die Photosynthese und somit auch das Wachstum gehindert.<sup>[204-205]</sup>

Für *Chlorella vulgaris* liegt der pH-Wert für ein optimales Wachstum zwischen 6 und 7.<sup>[212]</sup> Auf Grund dessen wurde in folgenden Experimenten der Start pH-Wert mit Kaliumhydroxid-Lösung (1M; K) auf 6-7 eingestellt. Aus Abb. 7.12 wird deutlich, dass ein erhöhter pH-Wert für die Aufnahme der organischen Substanzen nicht förderlich ist. Im Gegenteil, er führt zu einer starken Verringerung des TC-Abbaus bei LACK ( $29.1 \pm 5.9$  %) und FACK ( $7.8 \pm 0.2$  %). In BACK zeigt der TC-Abbau (29.1 %), dass die Alge nicht abstirbt. Lediglich HACK zeigt einen signifikanten TC-Abbau von bis zu  $53 \pm 9.0$  %. Die Ursache hierfür liegt in der Verringerung des pH-Wertes von  $6.7 \pm 0.4$  bis Tag 4 auf  $3.7 \pm 0.1$ . Anschließend steigt der pH-Wert auf  $8.2 \pm 1.1$  an Tag 14. Hintergrund ist das bereits erwähnte Transportsystem. Der Transport der organischen Substanzen erfolgt über einen Co-Transport mit Protonen. Stehen dem entsprechenden Protein keine Protonen zur Verfügung, werden die organischen Substanzen nicht durch die Membran transportiert. Bestätigt wird dies durch die konstante grüne Färbung der Algen und das Wachstum, das dem von ACK entspricht. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Lee et al. überein. Sie wiesen bei der Kultivierung von *Pseudokirchneriella subcapitata* in einem Nährmedium mit Benzoesäure und pH 7.5 eine deutlich

reduzierte Wachstumshemmung nach.<sup>[213]</sup> Lediglich HACK zeigt eine gelbe Färbung und ein durch verringerte Photosynthese verursachte geringeres Wachstum (-22.1 %). Abschließend ist festzuhalten, dass ein pH-Wert von 6-7 in den Modellsubstanzen zwar das Wachstum von *Chlorella vulgaris* fördert, allerdings die Aufnahme der organischen Substanzen verringert. Folglich ist hinsichtlich der Aufreinigung des HTC-Prozesswassers eine Anhebung des pH-Wertes nicht zielführend.

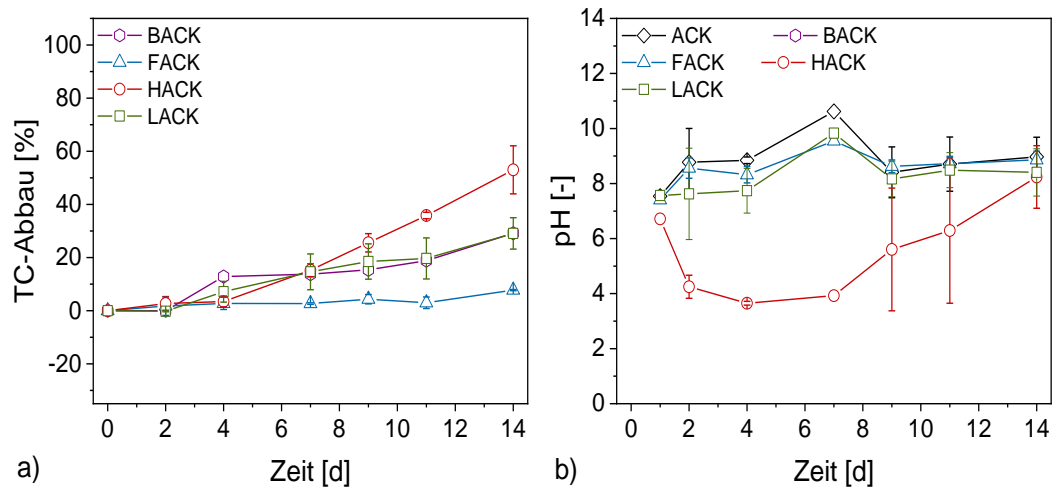


Abb. 7.12: a) TC-Abbau und b) pH-Wert Verlauf während der Zucht von *Chlorella vulgaris* (A) mit CT-Medium (C) in Ameisensäure (F), Benzoesäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H) nach Einstellung von pH<sub>0</sub> mittels KOH (K).

Wie in Kap. 2.5 erwähnt, produzieren Algen unter anderem Fettsäuren.<sup>[101b, 113-115]</sup> Diese werden nach Extraktion und Veresterung als Fettsäuremethylester (FAME) mittels GC-MS identifiziert und die höher konzentrierten FAME mit GC-FID quantifiziert. Die Algen aus der Kultivierung ohne Zusatz an Modellsubstanz (AC, ACK) besitzen einen FAME-Gehalt von 2.6-2.8 Gew.%. Einen vergleichbaren Gehalt an FAME zeigten HAC (2.8 Gew.%) und HACK (2.9 Gew.%). Dies ist auf die langsame Aufnahme der Abbauprodukte des 5-HMFs zurückzuführen. Die Kultivierung der Alge in FAC und BAC führt mit 0.3 Gew.% und 0.4 Gew.% zu den geringsten FAME-Gehalten. Beide Experimente zeigen eine schnelle gelbe Färbung bzw. Entfärbung, was als Indiz für einen geringen Chlorophyll-Gehalt gewertet wird. Bei BAC liegt die Ursache für die schnelle Entfärbung vermutlich vor allem in der Toxizität der Benzoesäure für die Mikroalge. Die gelbe Färbung bei FAC ist auf die Bildung von Pheophytin zurückzuführen.<sup>[204-205]</sup> Bei beiden Experimenten ist die Folge eine geringe Photosynthese-Rate, wodurch wiederum die Verfügbarkeit an NADPH eingeschränkt ist und auf diese Weise die Fettsäureproduktion gehemmt wird. Der höchste FAME-Anteil wurde in LAC (5.6 Gew.%) nachgewiesen. LAC zeigt einen moderaten TC-Abbau, mit einem

langsamen pH-Anstieg und erst zu Ende des Experiments eine Entfärbung der Alge. So ist eine hohe Photosynthese-Rate und damit eine gute FAME-Produktion möglich. Zusätzlich ist eine Umsetzung der Lävulinsäure denkbar, wodurch sich erklären lässt, warum der FAME-Gehalt doppelt so hoch wie bei AC ist. Jaremko et al. bewiesen, dass *C. necator* Lävulinsäure als Kohlenstoffquelle für die Bildung von Acetyl-CoA und Propionyl-CoA verwendet.<sup>[214]</sup> In Analogie hierzu könnte auch *Chlorella vulgaris* Lävulinsäure für die Acetyl-CoA-Produktion nutzen. Acetyl-CoA fungiert als Primärquelle für die Fettsäuresynthese.<sup>[103a]</sup>

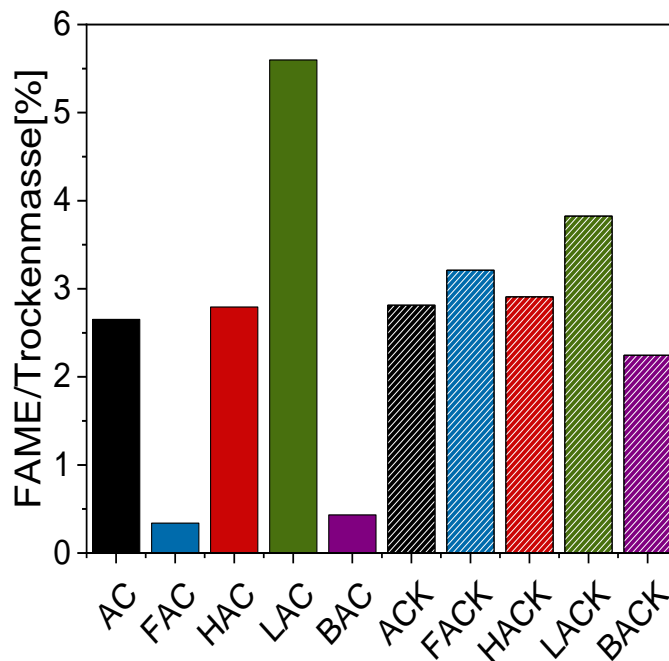


Abb. 7.13: Anteil der Fettsäuremethylester (FAME) an Trockenmasse *Chlorella vulgaris* (A) nach Kultivierung mit CT-Nährmedium (C) in Ameisensäure (F), Benzoesäure (B), Lävulinsäure (L) und 5-HMF (H) mit und ohne Einstellung von pH0 mittels KOH (K).

Diese These steht mit dem geringeren FAME-Gehalt von LACK (3.8 Gew.%) im Einklang. Hier resultiert eine verringerte Aufnahme der Lävulinsäure in einer geringeren Umsetzung zu Fettsäuren. Der FAME-Gehalt der Kultivierung in Ameisensäure und Benzoesäure wird durch einen pH-Wert von 6-7 (KOH) erhöht (FACK: 3.2 Gew.%, BACK: 2.2 Gew.%). Ursache hierfür ist die erhöhte Photosynthese-Rate. Auch El-Mohsnawy et al. wiesen nach einer Kultivierung in Zuckerrohrmelasse bei einem pH-Wert von 6-7 einen erhöhten Fettsäuregehalt in *Chlorella vulgaris* nach.<sup>[215]</sup> Ebenso beobachteten James et al., dass ein neutraler pH-Wert zu einer höheren Zellaktivität und verbesserten Fettsäureproduktion führt.<sup>[99b]</sup>

Die in diesem Rahmen untersuchten organischen Substanzen werden, abgesehen von Benzoesäure, durch *Chlorella vulgaris* aufgenommen. Hierbei resultierte die

Anhebung des pH-Wertes in einer geringeren Aufnahme an organischen Verbindungen. Aromatische Verbindungen sind problematisch für die Alge. Folglich ist es zielführend den Gehalt an aromatischen Verbindungen zu analysieren und diese ggfs. vor der Aufreinigung des HTC-Prozesswassers mittels Mikroalge zu entfernen. Des Weiteren haben die Ergebnisse gezeigt, dass die Aufnahme der organischen Substanze vor allem des Protons in einer Hemmung der Photosynthese und somit des Fettsäuregehaltes resultiert.



## 8 Polyurethan im HTC-Prozess

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Umsetzung von Polyurethan unter hydrothermalen Bedingungen diskutiert. Zunächst wurde mit dem Berghof-Reaktor ein Temperatur-Zeit-Screening durchgeführt. Hierbei wurden Reaktionstemperaturen von 180 bis 220 °C und -zeiten von 1 bis 4 h verwendet. Im Anschluss wurde ein Scale-up im Parr-Reaktor durchgeführt (180-220 °C, 1–4 h).

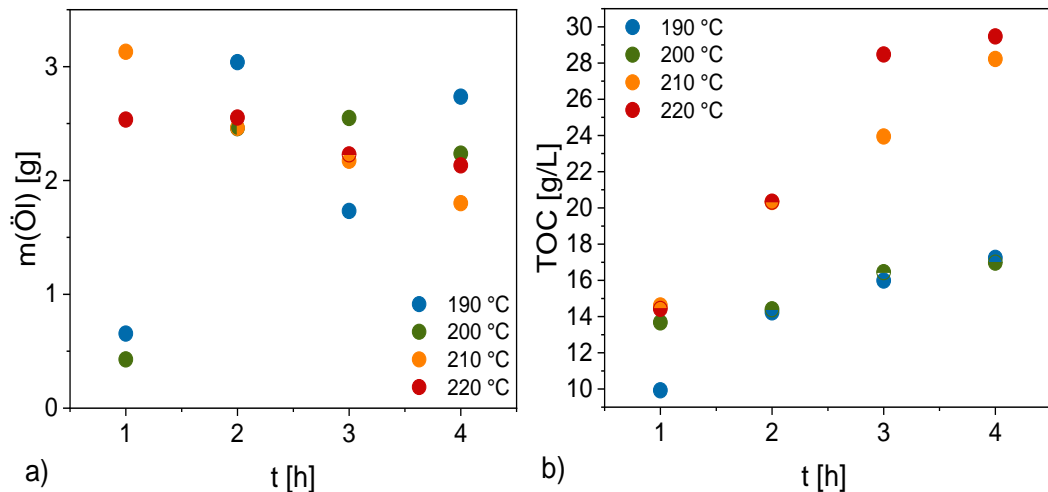


Abb. 8.1 a) Massenausbeute an Öl und b) TOC des Temperatur-Zeit-Screenings mit PU (250 mL Berghof-Reaktor).

In Abb. 8.1 sind die Massenausbeuten an Öl sowie TOC-Gehalte der entsprechenden Prozesswasser dargestellt. Die höchste Ausbeute an Öl wurde mit 3.1 g bei 210 °C für 1 h erhalten. Bei einer Reaktionszeit von 1 h und milden Reaktionstemperaturen von 190-200 °C wurde der Polyurethanschaum, unvollständig umgesetzt, wodurch sich die deutlich abweichende Ausbeute (~0.5 g) an Öl erklärt. Es wird ebenfalls deutlich, dass bei Reaktionstemperaturen von 210 °C Reaktionszeiten von 3–4 h nur zu geringen Ausbeuten an Öl führen. Im Einklang mit der Ausbeute an Öl steht der gegenläufige Trend der TOC-Ergebnisse. Mit steigender Reaktionstemperatur und Reaktionszeit steigt der TOC. Harschere Reaktionsbedingungen haben also einen Transfer der organischen Verbindungen in die wässrige Phase zur Folge. Um zu untersuchen, wie stark das PU unter den hydrothermalen Bedingungen umgesetzt wird, wird Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) durchgeführt. Aus Abb. 8.2 a) geht hervor, dass hohe Reaktionstemperaturen (210-220 °C) vorwiegend in einer Molmassenverteilung zwischen 1200 und 7000 g/mol resultieren, die in der GPC als relativ schmaler Peak zu erkennen sind. Die GPCs´ milderer Reaktionsbedingungen (z.B. 190 °C 2 h) weisen zwischen 5000 und 10000 g/mol

eine Schulter auf. Dies zeigt, dass die entsprechenden Reaktionsbedingungen zu einem unvollständigen Abbau des PU-Schaumes führen und somit niedere Polymere mit restlichen Polyurethan-Brücken im Öl enthalten sind. Für eine industrielle Anwendung ist es notwendig den Einfluss eines Scale-ups zu untersuchen, daher wurden die Experimente in einem um den Faktor 3 größeren Maßstab (Parr-Reaktor) wiederholt. Details der Ansätze sind in Kap. 4.22 aufgeführt. In Abb. 8.3 a) sind die Massenausbeuten an Öl dargestellt. Es wird deutlich, dass höhere Reaktionstemperaturen in geringeren Ausbeuten an Öl resultieren. Dies korreliert mit den Ergebnissen des TOC-Gehaltes des Prozesswassers (vgl. Abb. 11.22). Allerdings werden im Gegensatz zu den Experimenten im kleinen Maßstab (Berghof-Reaktor) beim Scale-up (Parr-Reaktor) bereits nach 1 h bei geringen Temperaturen wie 180 °C große Mengen Öl erhalten. Diese liegen mit 8.8 g deutlich über den anhand der Ergebnisse aus dem kleinen Maßstab erwarteten Ausbeuten ( $\sim 3 \times 0.5$  g).

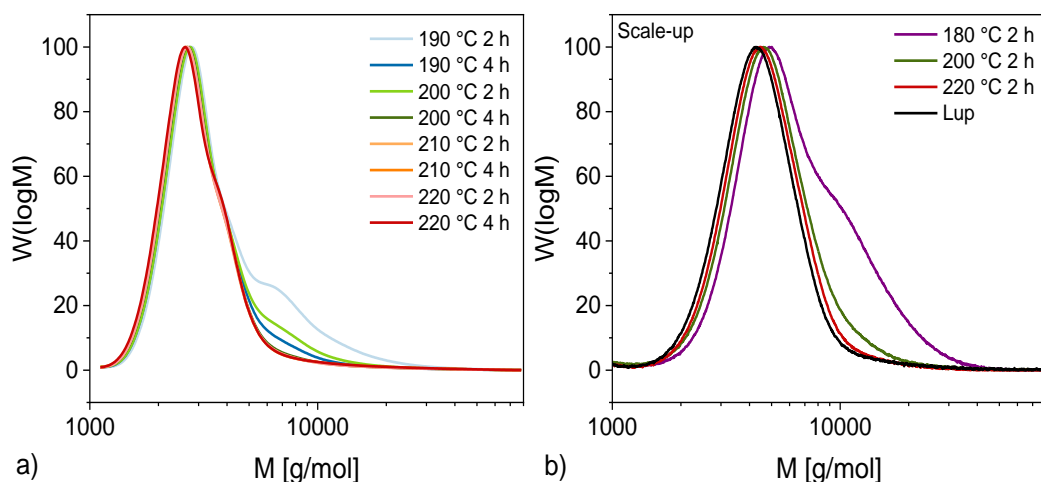


Abb. 8.2 Gel-Permeations-Chromatographie a) des Temperatur-Zeit-Screenings mit PU im Berghof-Reaktor und b) ausgewählter Proben des Scale-ups (Parr-Reaktor) sowie des reinen Lupranol®s.

Die Ursache dafür liegt vermutlich in der längeren Abkühlzeit. Während das kleine System etwa 4 h für das Abkühlen auf Raumtemperatur benötigt, nimmt das Abkühlen des großen Reaktors mit 7 h einen deutlich längeren Zeitraum in Anspruch. Dies sorgt dafür, dass die Zersetzung des PU-Schaumes bei milden Temperaturen (180 °C bis 200 °C) bereits nach 1 h Reaktionszeit hinreichend erfolgt. Bei den Experimenten im Berghof-Reaktor wurde die höchste Ausbeute an Öl mit 3.1 g bei 210 °C für 1 h erhalten. Beim Scale-up (Parr-Reaktor) wurde mit 9.4 g die höchste Ausbeute an Öl mit einem vergleichbaren Umsatz bei 180 °C bzw. 190 °C nach 1 h erzielt. Aus den GPCs in Abb. 8.2 b) wird deutlich, dass die Molmassenverteilung des recycelten Polyols von 220 °C 2 h sehr gut der des

ursprünglichen Polyols, dem Lupranol® (Lup) entspricht. Wie bereits beim den Experimenten mit dem Berg-Reaktor erkannt, resultieren auch bei den Scale-up Experimenten geringere Reaktionstemperaturen in einer schlechteren Umsetzung und somit in einer breiteren Molmassenverteilung. Bei einem weiteren Scale-up ist folglich die erhöhte Abkühlzeit und damit die „künstlich“ verlängerte Reaktionszeit zu beachten, wodurch die Reaktionsbedingungen ggfs. entsprechend anzupassen sind. Neben dem Polyol bildet sich bei der Hydrolyse des Polyurethans das Amin des zur Herstellung des PUs verwendeten Isocyanats (vgl. Kap. 2.6). Auf Grund der guten Löslichkeit in Wasser liegen die Amine zu einem großen Teil im Prozesswasser vor. Allerdings sind auch im IR-Spektrum des Öls (vgl. Abb. 11.23) die Valenzschwingung ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Deformationsschwingung ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ) der -N-H-Gruppen zu erkennen. Diese werden zum einen auf Rückstände der Amine im Öl zum anderen auf restliche Urethanbindungen zurückgeführt. Um die Amine zu entfernen, wurden die Öle in MTBE gelöst und mit Salzsäure (1 M) gewaschen. Wie aus Abb. 8.3 b) hervorgeht führte dieser Schritt zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute ( $\varnothing \sim 23\%$ ). Eine Ursache hierfür ist die teilweise hohe Viskosität der Proben (bis zu  $27\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ).

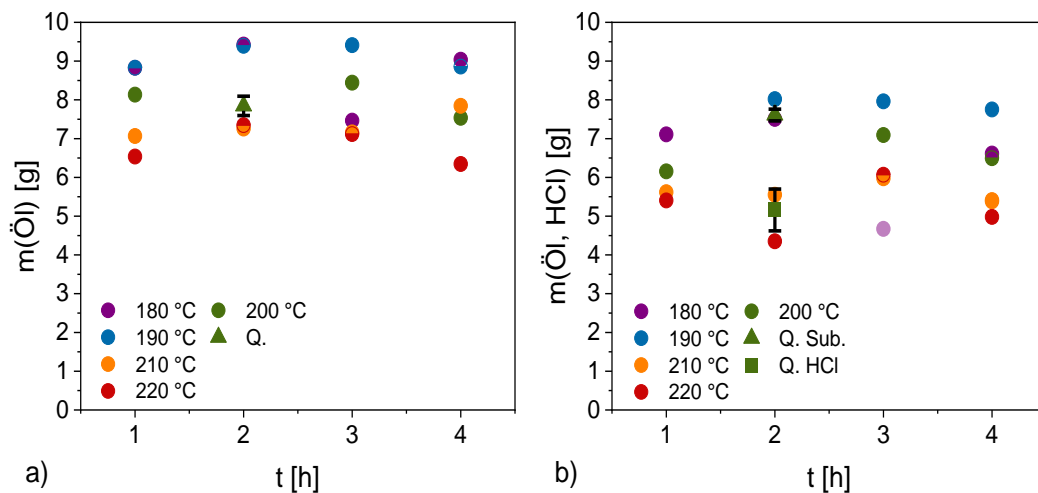


Abb. 8.3 Ausbeute an a) Öl und b) Öl nach Sub. und/oder Waschen mit HCl [Parr-Reaktor].

Im Rahmen der in dieser Arbeit als Quantifizierungs-Experimente bezeichneten Versuche wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stellvertretend mit dem Ansatz bei  $200\text{ °C}$  für  $2\text{ h}$  bestimmt. Sowohl die Massenausbeute an Öl mit  $7.8 \pm 0.25\text{ g}$  als auch die Massenausbeute des Öls nach dem Waschen mit Salzsäure mit  $5.2 \pm 0.54\text{ g}$  zeigen eine gute Reproduzierbarkeit. Da industriell auch das Recycling der Amine von Bedeutung ist, wurde deren Separation

ebenfalls untersucht (Kap. 4.22). Hierzu wurden zunächst die Amine des Öls sublimiert. Beim Öl resultierte dies mit  $7.6 \pm 0.15$  g in einer nur leicht geringeren Massenausbeute bei einer guten Reproduzierbarkeit. Dies entspricht bezogen auf die zur Herstellung des PU-Schaums eingesetzte Menge Lupranol® einer Ausbeute von  $69.6 \pm 1.6$  % an recyceltem Polyol. Die Hydrolyse eines Polyurethanschaums bei  $200$  °C für  $15$ – $60$  min resultierte mit  $90.8$  % in einer deutlich höheren theoretischen Ausbeute, obwohl ein vergleichbare PU:Wasser-Verhältnis ( $1:10$ ) eingesetzt wurde.<sup>[124b]</sup> Wird dieses Polyol mit Salzsäure gewaschen, um die letzten Rückstände von Aminen zu entfernen verringert sich die Ausbeute auf  $47.2 \pm 3.0$  %. Durch die Sublimation wurden die Amine als weißer kristalliner Feststoff erhalten. Für die Herstellung des untersuchten PUs wurde eine Mischung aus 2,6-TDI und 2,4-TDI im Verhältnis  $1:4$  eingesetzt. Mittels der Verhältnisse der Signale im  $^1\text{H}$  NMR wurde nachgewiesen, dass der weiße kristalline Feststoff ebenfalls aus den entsprechenden Aminen (TDA) im Verhältnis  $1:4$  besteht (vgl. Abb. 11.24).

Die Sublimation des Öls führte mit  $4.5 \pm 2.19$  % der theoretischen Ausbeute an Amin zu einer geringen Ausbeute. Da Amine gut in Wasser löslich sind, befindet sich der größte Anteil in der wässrigen Phase. Gefriertrocknung des Prozesswassers gefolgt von der Sublimation der Amine als Aufreinigung führte zu einer Ausbeute von  $13.1 \pm 4.60$  %. Insgesamt wurden auf diese Weise lediglich  $17.6 \pm 2.40$  % der Amine recycelt. Die Ursache für die geringe Ausbeute liegt vermutlich zu einem kleinen Anteil in den restlichen Urethanbindungen, in denen die Amine noch gebunden sind, und zu einem größeren Anteil im Verlust durch die Gefriertrocknung. Während der Gefriertrocknung wurde teilweise eine Sublimation des Amins am Probenträger beobachtet. Neben der GPC wurde die Viskosität als weitere Methode verwendet, um einzuschätzen, wie stark das PU umgesetzt wurde.

Aus Tab. 8.1 geht hervor, dass obwohl das Öl, das für  $2$  h bei  $200$  °C hergestellt wurde, bei der GPC eine sehr ähnliche Molmassenverteilung wie das Lupranol® aufweist, mit  $4.4$  Pa·s eine fast dreimal so hohe Viskosität wie Lupranol® ( $0.64$  Pa·s) besitzt. Die Probe 2002 beinhaltet folglich noch Urethanbindungen. Da das Öl 2204 mit  $0.66$  Pa·s eine vergleichbare Viskosität wie das Lupranol® ( $0.64$  Pa·s) aufweist, wird die Quantifizierung der Amine an dieser Probe ebenfalls untersucht. Hierzu werden Öl- und Wasser-Phase zunächst mittels Filtration getrennt. Die Sublimation der Amine aus dem Öl führt zu einer Ausbeute von  $12.7$  %. Um die Amine von der wässrigen Phase zu separieren, erfolgte eine

Destillation (120 °C, 1 atm). Die Sublimation des braunen öligen Rückstandes resultierte in einer Ausbeute von 18.1 % der eingesetzten Amine. Insgesamt wurden auf diese Weise 30.8 % der Amine erhalten. Die wässrige Phase der Destillation wies allerdings einen pH-Wert von 9 auf, was vermutlich auf die Amine zurückzuführen ist. Auf Grund der sehr guten Löslichkeit der Amine in Wasser, erwies sich weder die Extraktion mit Diethylether ( $Y(\text{TDA}) = 2.3 \%$ ) noch mit Hexan ( $Y(\text{TDA}) = 0.2 \%$ ) als zielführend. Mahoney et al separierten die Wasser- Öl-Phase einer Hydrolyse von Polyurethan mittels Destillation bei 120 °C 0.1 mmHg Druck.<sup>[124b]</sup> Auf Grund dessen wurde die direkte Separation der Wasser-Öl-Phase mittels Destillation (120 °C, 1 atm) untersucht. Die anschließende Sublimation der Öl-Phase resultierte in 25.5 % der theoretischen Ausbeute an Amin sowie 11.9 g Polyol, was einer Ausbeute an Polyol von 109 % entspricht und somit auf Verunreinigungen hindeutet. Ein Teil dieser Verunreinigungen sind auf die weiteren Bestandteile der Komponente A der PU-Zusammensetzung zurückzuführen (vgl. Kap. 4.22). Die wässrige Phase wies weiterhin einen pH-Wert von 9 auf und beinhaltete somit Amin.

Tab. 8.1: Viskosität der Polyole des Scale-ups sowie des Lupranol®s

Probe	Viskosität [Pa·s] <sup>[1]</sup>
Lupranol®	0.64
1802	27
2002	4.4
2004	1.5
2202	0.78
2204	0.66

<sup>[1]</sup> abgelesen bei Scherrate = 10 s<sup>-1</sup>

Abschließend ist festzuhalten, dass Urethan-Bindungen des PUs unter hydrothermalen Bedingungen gespalten wurden. Hierbei erwiesen sich 220 °C für 4 h als zielführend. Auf diese Weise wurde das Polyol mit einer Ausbeute von 70 % erhalten. Auf Grund der guten Löslichkeit in Wasser wurden nur etwa 30 % des eingesetzten Isocyanat-Gemisches als entsprechende Amine recycelt.

## 9 Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es Biopolymere und Kunststoffe mittels HTC in Wertprodukte umzusetzen. Hierbei wurde eine HTC-Kohle bzw. Aktiv-Kohle hergestellt. Diese wurden unter anderem hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften untersucht. Das erhaltene Prozesswasser wurde hinsichtlich der Anreicherung von 5-HMF sowie der Aufreinigung mittels der Mikroalge *Chlorella vulgaris* untersucht.

Die Aktivierungen mit verschiedenen Gas-Atmosphären haben gezeigt, dass der Einsatz von Wasserdampf zu größeren spezifischen Oberflächen führt. So wies die HTC-Kohle des Biokunststoffs auf Maisstärkebasis, die unter Stickstoff und Wasserdampfatmosphäre aktiviert wurde mit  $826 \text{ m}^2/\text{g}$  eine etwa viermal so große spezifische Oberfläche auf, wie die unter Stickstoffatmosphäre aktivierte Probe. Auch bei dem Einsatz eines Käfigs als Probenbehälter erwies sich die Verwendung von Wasserdampf als zielführend. Hier resultierte die analoge Probe mit  $906 \text{ m}^2/\text{g}$  in einer fast doppelt so hohen spezifischen Oberfläche, wie nur mit Stickstoff. Der Vergleich der spezifischen Oberflächen der im Tiegel aktivierten Kohle mit den im Käfig aktivierten zeigt bei den Wasserdampf-Aktivierungen eine um ca.  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  größere Oberfläche durch den besseren Kontakt zwischen Dampf- und Fest-Phase im Aktivierungskäfig. Auf Grund des schnellen Verschleißes des Aktivierungskäfigs aufgrund von Korrosion ist dennoch von einer Etablierung als Standard-Verfahren abzuraten.

Die Addition der Salze Bariumiodid und Diammoniumhydrogenphosphat führt in der HTC zu Rückständen auf der Kohle, die auch durch Waschen nicht vollständig entfernt werden. Dennoch wurden bei der HTC von Cellulose, die nach der Hofmeister-Reihe erwarteten „salting-in“ und „-out“ Effekte beobachtet. So resultierte die Addition des chaotropen Bariumiodids in einer geringeren Massenausbeute bei einem höheren TOC des Prozesswassers als das Referenz-Experiment, während die Addition des Diammoniumhydrogenphosphats eine leichte Erhöhung der Ausbeute bei einem geringeren TOC zur Folge hatte. Da Lignin der HTC kaum zugänglich ist, wurden diese Effekte hier nicht erhalten. Der Einsatz von Maisstärke und Diammoniumhydrogenphosphat resultierte hingegen der Erwartungen in einer Stickstoff-reichen HTC-Kohle mit einer geringeren Massenausbeute als die Referenz. Dies deutet daraufhin, dass der Einfluss der Pufferwirkung des Diammoniumhydrogenphosphats ebenfalls eine Rolle spielt. Die Maisstärke wurde bei einer längeren Reaktionszeit umgesetzt, wo durch mehr Säuren gebildet wurden. Durch Reaktionen mit dem Ammonium wurden

pyridinische und pyrrolische Strukturen gebildet. HTC-Kohlen mit größeren spezifischen Oberflächen wurden auf diese Weise nicht generiert ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Wasserdampf-Aktivierung der unter Zusatz von Bariumiodid erhaltenen Kohlen führte durch die Ausbildung des Oxidationsmittels Iod zur Aufweitung der vorhandenen Poren und somit teilweise zu Mesoporen (Cell). Dies hatte bei MS vorwiegend einen Kollaps des Porensystems zur Folge. Das verwendete Lignin beinhaltete Sulfat, wodurch die Addition von Bariumiodid zur Bildung von Bariumcarbonat führte. Dieses besitzt wiederum eine sehr hohe Zersetzungstemperatur und blockiert Poren, was in einer geringeren spezifischen Oberfläche deutlich wird. Im Gegensatz dazu resultierte die Wasserdampf-Aktivierung der Diammoniumhydrogenphosphat-Kohlen aus Cellulose durch die Phosphat-Rückstände und daraus folgende vergleichbare Prozesse wie bei der Aktivierung mit Phosphorsäure in mehr Mikroporen. Auf diese Weise wurde eine Kohle generiert, die mit  $1900 \text{ m}^2/\text{g}$  eine sehr große spezifische Oberfläche aufweist. Dies wurde beim Einsatz von Lignin nicht beobachtet, allerdings ist literaturbekannt, dass die Aktivierung mit Phosphorsäure auf Lignin keinen signifikanten Einfluss hat. Abschließend ist also festzuhalten, dass die Effekte durch die Wasserdampf-Aktivierung vorwiegend auf die chemische Aktivierung durch die Rückstände der Salze und weniger auf die chaotropen bzw. kosmotropen Eigenschaften der Salze während der HTC zurückzuführen sind. Da kein zielführender signifikanter Einfluss der Addition während der HTC nachgewiesen wurde, sollte für die Herstellung von Aktivkohlen mit hohen spezifischen Oberflächen die chemische Aktivierung herangezogen werden.

Der Einsatz der Stickstoffverbindungen Harnstoff und Melamin in der HTC resultierte in einer Stickstoff-reichen HTC-Kohle, die im Vergleich zur Referenz Mikrosphären mit deutlich geringerem Durchmesser aufwies. In die MS-Kohle wurde deutlich mehr Stickstoff eingebaut als in die Cell-Kohle. Dies wurde auf eine stärkere Carbonisierung zurückgeführt. REM-Aufnahmen bestätigen diese Hypothese. So setzt sich die Cell-Kohle vorwiegend aus Primärpartikeln zusammen, während die MS-Kohle größere Mikrosphären beinhaltet. Bei MS-M wurde eine Schwammstruktur beobachtet, die auf Vernetzungsreaktionen von Aminocarbonyl-Verbindungen aus der Mannich-Reaktion zurückgeführt wurde. Für die Erhöhung der spezifischen Oberfläche der HTC-Kohlen erwies sich die Addition von N-Verbindungen als nicht zielführend ( $<5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). In der thermischen Aktivierung wurde durch Gasbildung aus den Stickstoff-haltigen Verbindungen bei Cell-U ( $1641 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und MS-M ( $1497 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eine um den Faktor 3 höhere

spezifische Oberfläche als bei thermischer Aktivierung der Referenz-Kohlen erhalten. Allerdings beinhalten die generierten Aktivkohlen mit 6-9 % einen großen Anteil an Stickstoff. Dieser liegt vermutlich in Form von Melon und graphitischem Kohlenstoffnitrid vor. Ab 650 °C kommt es auch hier zu Zersetzungsprozessen, sodass neben der Ausbildung auch die Zersetzung von Kohlenstoffnitrid stattfindet. Cell-M und MS-U wiesen deutlich geringere spezifische Oberflächen als die Referenz-Kohlen auf. Die Ursache hierfür liegt im Kollaps des Porensystems. Die Unterschiede der zwei Biomassen gründen bereits auf den unterschiedlichen Strukturen der HTC-Kohlen. Bei der chemischen Aktivierung mit Kaliumhydroxid zeigten die Kohlen mit N-Additiven eine doppelt so große spezifische Oberfläche, wie die Referenzkohlen. Dies ist wiederum auf die Gasbildung aus den Stickstoff-Verbindungen zurückzuführen. Insgesamt wurden durch Oxidation größere Oberflächen, als mit der thermischen Aktivierung generiert. Die Mikroporen werden zu Mesoporen aufgeweitet. Teilweise kommt es auch hier zum Kollaps des Porensystems, sodass bei einigen Proben keine Mesoporen nachgewiesen wurden. Die Aktivierung mit Kaliumcarbonat führt zu mit Kaliumhydroxid vergleichbaren spezifische Oberflächen z.B. 1893 m<sup>2</sup>/g bei Cell-M. Im Gegensatz zur Aktivierung mit Kaliumhydroxid bleiben bei Kaliumcarbonat die Mikrosphären erhalten. Die mittels Kaliumhydroxid aktivierten Maisstärke-Kohlen wiesen hinsichtlich der Adsorption von Methylenblau und Hydrochlorothiazid mit der kommerziellen Aktivkohle SUPRA A Norrit© vergleichbare Entfernungsraten auf. Hinsichtlich der Adsorption von Kohlenstoffdioxid nahmen die aktivierten HTC-Kohlen mit 152-160 cm<sup>3</sup>/g ein fast doppelt so großes Volumen auf, wie die kommerzielle Aktivkohle (90 cm<sup>3</sup>/g). Die Ursache liegt in den vorhandenen Sauerstoff-Funktionalitäten. Ein signifikanter Einfluss der Stickstoff-Additive wurde weder für die Adsorption von Methylenblau und Hydrochlorothiazid noch für die Adsorption von Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Es wäre sinnvoll in weiterführenden Arbeiten variierende Anteile an Stickstoffverbindungen einzusetzen sowie die Cellulose-Experimente bei längeren Reaktionszeiten zu wiederholen. Auch wenn sich die verwendeten Modifizierungsmethoden nicht als zielführend erwiesen, wurden dennoch aktivierte HTC-Kohlen generiert, die mindestens mit kommerzieller Aktivkohle vergleichbare Adsorptionseigenschaften aufweisen. Die Addition von weiteren Stickstoffverbindungen sowie die Variation der Anteile an Additiv sollte in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Ebenfalls sollte der Einfluss bei der thermischen Aktivierung detaillierter betrachtet werden. Hierbei sollte der Fokus auf die Variation der Aktivierungstemperatur (z.B. von



500–800 °C) gelegt werden. Auf diese Weise gilt es die unterschiedlichen Einflüsse von Melamin und Harnstoff tiefgreifender zu analysieren.

Bei der Anreicherung des 5-HMF's im Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis erwiesen sich im Multi-Autoklaven-Set-up kurze Reaktionszeiten (1-2 h) bei niedrigen Reaktionstemperaturen (165 °C) als zielführend. Auf diese Weise wurden Massenausbeuten von bis zu 13 % erhalten. Den limitierenden Faktor bildet die Hydrolysetemperatur des Ausgangssubstrates. Da Schwefelsäure nicht nur die Hydrolyse, sondern auch Nebenreaktionen wie die Kondensation katalysiert, resultierte ihr Zusatz auch nach Variation der Reaktionsbedingungen lediglich in einer Massenausbeute von ca. 0.8 %. Das Scale-up wies auf Probleme hinsichtlich der Temperaturführung im Multi-Autoklaven-Setup hin. So wurde hier mit  $11.1 \pm 1.0$  % die höchste Massenausbeute an 5-HMF bei 185 °C nach 3 h erhalten. Vergleichbare Ausbeuten wurden mit der Mikrowellensynthese 195 °C bereits nach 1-1.5 h generiert (13.4-14.5 %). Auch hier erwies sich die Zugabe von Schwefelsäure als nicht zielführend. Auch bei kürzeren Reaktionszeiten und geringeren Reaktionstemperaturen wurde lediglich eine maximale 5-HMF-Massenausbeute von 3.5 % erhalten. Für die Separation des 5-HMF aus dem Prozesswasser wurden verschiedene Extraktionsmittel sowie Zusätze an Salzen untersucht. Hierbei erwiesen sich die Verwendung von Essigsäureethylester und die Zugabe von Natriumsulfat zur wässrigen Phase als zielführend. Das erhaltene 5-HMF wies laut  $^1\text{H}$  NMR keine Verunreinigungen auf. Auch die Umsetzung zu 2,5-Diformylfuran und 5-Hydroxymethyl-2-furanacrylsäure gelang in sehr guten Ausbeuten. Es wurde also erfolgreich eine Separationsmethode für das 5-HMF entwickelt. Da die Anreicherung von 5-HMF während der HTC stark von der Zusammensetzung des Ausgangssubstrates und den eingesetzten Reaktionsbedingungen abhängig ist, ist es sinnvoll zukünftig detaillierte Simulationen der verschiedenen Biomassen mit konventionellen Prozesssimulatoren wie CHEMCAD oder AspenPlus durchzuführen und diese im Anschluss mit den experimentellen Daten zu vergleichen. Hierbei sollten zunächst Modellsubstanzen wie Glucose und später komplexere Biomassen wie Maisstärke untersucht werden.

Die Umsetzung des Prozesswassers verschiedenster Biomassen mit *Chlorella vulgaris* zeigte eine Abnahme an Kohlenstoffverbindungen im Prozesswasser von bis zu 60 % innerhalb von 14 Tagen. Gleichzeitig wurden deutlich abweichende Wachstumsraten verzeichnet. Dies wurde auf die unterschiedlichen Bestandteile der Prozesswasser in Abhängigkeit der Ausgangsbiomasse zurückgeführt.

Experimente mit den Modellsubstanzen Ameisensäure, Lävulinsäure und 5-HMF zeigten, dass die Aufnahme der organischen Substanzen nur im sauren Medium bei gleichzeitiger Aufnahme von Protonen stattfindet. Dies wurde vor allem bei 5-HMF deutlich. Erst nach dem Zerfall in Lävulin- und Ameisensäure wurde dies in die Alge transportiert, was in einer Abnahme des TC-Gehaltes bei Anstieg des pH-Wertes ersichtlich wurde. Die Aufnahme der Protonen resultiert in einer Abnahme des pH-Wertes im Cytoplasma. Dies führt zur Entfärbung des Chlorophylls und somit zur Hemmung der Photosynthese. Da letztere die Energie für die Synthese von Fettsäuren generiert, wird auch diese gehemmt. Dies wird durch die Anhebung des Start-pH-Wertes zwar verhindert, allerdings wird auf diese Weise auch der Transport der organischen Verbindungen in die Zelle blockiert. Es ist also festzuhalten, dass eine Anreicherung an Fettsäuren bei gleichzeitig möglichst schneller und großer Aufnahme an organischen Verbindungen nicht möglich ist. Die aromatische Benzoesäure wurde von *Chlorella vulgaris* nicht aufgenommen, sondern zeigte toxische Auswirkungen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die aromatischen Verbindungen des Prozesswassers vor der Zugabe von *Chlorella vulgaris* abgetrennt oder ggfs. ihre Konzentration verringert werden sollte. Im Laufe dieser Arbeit wurde deutlich, dass die beim Abbau verwendete Methode (Aufbau, Algenmasse) für die Identifizierung grober Trends zwar anwendbar ist, aber für detailliertere Untersuchungen nicht ausreicht. An dieser Stelle wären zukünftig Kooperation mit Instituten, die für dieses biologische Thema ausgelegt sind, wie der Arbeitskreis unter Rob van Haren der Hanze Universität der angewandten Wissenschaften in Groningen, zielführend.

Es wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass eine vielseitige Wertschöpfung bei der Herstellung von HTC-Kohlen aus Biopolymeren durch Separation von 5-HMF aus dem Prozesswasser sowie anschließender Aufreinigung mittels *Chlorella vulgaris* möglich ist. An dieser Stelle ergibt sich die Möglichkeit für künftige Zusammenarbeiten mit Personen aus Wirtschaft, Forschung und Gesellschaft mit Bezug zur Bioökonomie. So wäre näher zu prüfen, ob sowohl im ökologischen als auch im ökonomischen Sinne der in dieser Arbeit untersuchte Kreislauf effizient und Mehrwert bildend ist. Transferstrukturen der Universität Oldenburg wie COAST, das Zentrum für Umwelt- und Nachhaltigkeitsforschung, bieten Ansätze, solche Kooperationen anzugehen.

Des Weiteren führte der Einsatz von Polyurethan in der HTC zu moderaten Ausbeuten an Polyol (70 %), dessen Viskosität und Molmassenverteilung dem Ursprungs-Polyol entspricht. Das Recycling des entstandenen Amins erwies sich

auf Grund der guten Löslichkeit in Wasser als problematisch. Nichtsdestotrotz wurden bis zu 31 % des Amins in reiner Form zurückgewonnen. Zukünftig sollte untersucht werden, ob es zielführend ist, das Prozesswasser im Kreis zu führen, sodass die Konzentration an Amin erhöht wird. Hierbei sollte ebenfalls der Einfluss des hohen Start-pH-Wertes betrachtet werden. Außerdem wäre eine weiteres Scale-up sinnvoll, um eine größere Menge Probe zu generieren und anschließend die Hydroxy-Zahl, die eine weitere wichtige Kenngröße eines Polyol ist, zu bestimmen.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] S. Rahmstorf, H. J. Schellnhuber, *Der Klimawandel - Diagnose, Prognose, Therapie, Vol. 8*, C.H.Beck oHG, München, **2018**.
- [2] H. E. Suess, *Science* **1955**, 122, 415-417.
- [3] *WMO Greenhouse Gas Bulletin* **2023**, Nr. 19.
- [4] I. C. Change, *Cambridge University Press* **2013**.
- [5] C. L. Sabine, R. A. Feely, N. Gruber, R. M. Key, K. Lee, J. L. Bullister, R. Wanninkhof, C. S. Wong, D. W. R. Wallace, B. Tilbrook, F. J. Millero, T.-H. Peng, A. Kozyr, T. Ono, A. F. Rios, *Science* **2004**, 305, 367-371.
- [6] R. A. Feely, C. L. Sabine, K. Lee, W. Berelson, J. Kleypas, V. J. Fabry, F. J. Millero, *Science* **2004**, 305, 362-366.
- [7] *Rat der Europäischen Union, Ratssitzung Umwelt* **1996**, Nr. 8518/8596.
- [8] *United Nations, Framework Konvention on Climate Change* **2015**, FCCC/CP/2015/10/Add.1, 1-36.
- [9] F. Vogel, in *Energie aus Biomasse, Vol. 3* (Eds.: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2016**, p. 1267.
- [10] *Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG)*, Bundestag mit Zustimmung des Bundesrates, BGBl 2023 Nr. 56, **2012**.
- [11] M. Nowotny, *Herstellung mesoporöser Hydrokohlen unter Einsatz verschiedener biogener Reststoffe*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, **2020**.
- [12] aJ. Ohlert, *Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlämmen*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, **2015**; bC. He, A. Giannis, J.-Y. Wang, *Appl. Energy* **2013**, 111, 257-266.
- [13] L.-P. Xiao, Z.-J. Shi, F. Xu, R.-C. Sun, *Bioresour. Technol.* **2012**, 118, 619-623.
- [14] F. Müller, R. Kohlmeyer, F. Krüger, J. Kosmol, S. Krause, C. Dorer, M. Röhreich, *Leitsätze einer Kreislaufwirtschaft*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, **2020**.
- [15] *Abfallbilanz 2021*, Statistisches Bundesamt (Destatis), Wiesbaden, **2023**.
- [16] F. Bergius, *Die Naturwissenschaften* **1928**, 1, 1-10.
- [17] H. Hofbauer, M. Kaltschmitt, F. Keil, D. Meier, J. Welling, in *Energie aus Biomasse, Vol. 3* (Eds.: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hermann), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2016**, p. 1183.
- [18] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schroder, *ChemSusChem* **2011**, 4, 566-579.
- [19] M. Hitzl, A. Corma, F. Pomares, M. Renz, *Catal. Today* **2015**, 257, 154-159.
- [20] A. Funke, F. Ziegler, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2010**, 4, 160-177.
- [21] aD. Blöhse, in *Biokohle Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten* (Eds.: P. Quicker, K. Weber), Springer Vieweg, Wiesbaden, **2016**, pp. 37-80; bO. Bobleter, *Prog. Poly. Sci.* **1994**, 19, 797-841.
- [22] aS. A. Nicolae, H. Au, P. Modugno, H. Luo, A. E. Szego, M. Qiao, L. Li, W. Yin, H. J. Heeres, N. Berge, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2020**, 22, 4747-4800; bH. Wikberg, T. Ohra-aho, F. Pileidis, M.-M. Titirici, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3, 2737-2745.
- [23] D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, **1989**.
- [24] M. Ø. Petersen, J. Larsen, M. H. Thomsen, *Biomass Bioenergy* **2009**, 33, 834-840.

- [25] M.-M. Titirici, R. J. White, C. Falco, M. Sevilla, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796-6822.
- [26] aM. Sevilla, A. B. Fuertes, *Carbon* **2009**, *47*, 2281-2289; bY. Yu, X. Lou, H. Wu, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 46-60.
- [27] T. C. Acharjee, C. J. Coronella, V. R. Vasquez, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4849-4854.
- [28] aM. Lucian, M. V. L. Fiori, *Energies* **2019**, *12*, 516-536; bM. Lucian, M. Volpe, L. Gao, G. Piro, J. L. Goldfarb, L. Fiori, *Fuel* **2018**, *233*, 257-268.
- [29] J. Poerschmann, I. Baskyr, B. Weiner, R. Koehler, H. Wedwitschka, F. D. Kopinke, *Bioresour. Technol.* **2013**, *133*, 581-588.
- [30] G. K. Parshetti, S. K. Hoekman, R. Balasubramanian, *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 683-689.
- [31] M.-M. Titirici, in *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes* (Ed.: M.-M. Titirici), John Wiley & Sons Ltd, **2013**, pp. 1-36.
- [32] M. Röhrdanz, T. Rebling, J. Ohlert, J. Jasper, T. Greve, R. Buchwald, P. von Frieling, M. Wark, *J. Environ. Manage.* **2016**, *173*, 72-78.
- [33] aN. Fechler, S.-A. Wohlgemuth, P. Jäker, M. Antonietti, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9418; bS. Iwasaki, T. Fukuhara, I. Abe, J. Yanagi, M. Mouri, Y. Iwashima, T. Tabuchi, O. Shinohara, *Synth. Met.* **2002**, *125*, 207-211.
- [34] S.-W. Hao, C.-H. Hsu, Y.-G. Liu, B. K. Chang, *RSC Advances* **2016**, *6*, 109950-109959.
- [35] aR. J. White, T.-P. Fellinger, S. Kubo, N. Brun, M.-M. Titirici, in *Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes* (Ed.: M.-M. Titirici), John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, United Kingdom, **2013**, pp. 37-73; bD. Schonvogel, M. Nowotny, T. Worriescheck, H. Multhaupt, P. Wagner, A. Dyck, C. Agert, M. Wark, *Energy Technol.* **2019**, *7*.
- [36] aR. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 81-85; bG. Dayong, S. Jun, L. Nianping, W. Guangming, Z. Bin, Z. Zhihua, N. Xingyuan, *J. Reinf. Plast. Compos.* **2011**, *30*, 827-832.
- [37] F. O. Kassim, M. Sohail, B. Taylor, O. O. D. Afolabi, *J. Energy Inst.* **2024**, *112*.
- [38] T. Worriescheck, *Charakterisierung, Aufreinigung und Wertstoffgewinnung von Prozesswasser der Hydrothermalen Carbonisierung*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dissertation, **2019**.
- [39] M. T. Reza, C. Coronella, K. M. Holtman, D. Franqui-Villanueva, S. R. Poulson, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 3649-3658.
- [40] aI. Stober, M. Jodocy, *Physikalische Eigenschaften von Wasser, Schwankungen im Zusammenhang mit Geothermiebohrungen und Auswirkungen auf die thermische Leistung und die Aquiferparameter*, Regierungspräsidium Freiburg Abteilung Umwelt, Freiburg, **2011**; bH.-J. Kretzschmar, W. Wagner, *International Steam Tables Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97*, 3 ed., Springer-Verlag GmbH, Berlin, **2019**.
- [41] T. Wang, Y. Zhai, Y. Zhu, C. Li, G. Zeng, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2018**, *90*, 223-247.
- [42] aD. Kim, K. Lee, K. Y. Park, *Fuel* **2014**, *130*, 120-125; bM. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4195-4203; cI. H. Hwang, H. Aoyama, T. Matsuo, T. Nakagishi, T. Matsuo, *Waste Manag.* **2012**, *32*, 410-416; dC. Peng, Y. Zhai, Y. Zhu, B. Xu, T. Wang, C. Li, G. Zeng, *Fuel* **2016**, *176*, 110-118.
- [43] D. Knežević, W. van Swaaij, S. Kersten, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 104-112.
- [44] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9023-9031.
- [45] J. B. Müller, F. Vogel, *J. Supercrit. Fluids* **2012**, *70*, 126-136.

- [46] aS. Yin, A. K. Mehrotra, Z. Tan, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 6605-6610; bZ. Srokol, A. G. Bouche, A. van Estrik, R. C. Strik, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Carbohydr. Res.* **2004**, *339*, 1717-1726.
- [47] K. Macdermid-Watts, R. Pradhan, A. Dutta, *Waste Biomass Valorization* **2021**, *12*, 2171-2186.
- [48] A. Jain, R. Balasubramanian, M. P. Srinivasan, *Chem. Eng. J.* **2015**, *273*, 622-629.
- [49] A. A. Peterson, R. P. Lachance, J. W. Tester, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 2107-2117.
- [50] A. Kruse, A. j. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, T. Henningsen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3013-3020.
- [51] R. B. Madsen, R. Z. K. Bernberg, P. Biller, J. Becker, B. B. Iversen, M. Glasius, *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1*, 789-805.
- [52] A. Croce, E. Battistel, S. Chiaberge, S. Spera, F. De Angelis, S. Reale, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 171-181.
- [53] X. Zhuang, Y. Huang, Y. Song, H. Zhan, X. Yin, C. Wu, *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 463-470.
- [54] Y. Li, H. Liu, K. Xiao, X. Liu, H. Hu, X. Li, H. Yao, *Bioresour. Technol.* **2019**, *272*, 482-488.
- [55] aX. Du, J. Li, M. E. Lindström, *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 729-735; bL. Leng, L. Yang, S. Leng, W. Zhang, Y. Zhou, H. Peng, H. Li, Y. Hu, S. Jiang, H. Li, *Sci. Total Environ.* **2021**, *756*, 143679.
- [56] Y. Liu, C. Zhu, Y. Gao, L. Yang, J. Xu, X. Zhang, C. Lu, Y. Wang, Y. Zhu, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *510*.
- [57] aS. B. A. Hamid, S. J. Teh, Y. S. Lim, *J. Bioresour.* **2015**, *10*, 5974-5986; bP. Körner, S. Beil, A. Kruse, *React. Chem. Eng. J.* **2019**, *4*, 747-762; cS. Li, A. Celzard, V. Fierro, A. Pasc, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4161-4166.
- [58] X. Liu, M. Antonietti, *Carbon* **2014**, *69*, 460-466.
- [59] Y. Zhang, P. S. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2006**, *10*, 658-663.
- [60] M. G. Cacace, E. M. Landau, J. J. Ramsden, *Q. Rev. Biophys.* **1997**, *30*, 241-277.
- [61] aS. Z. Moghaddam, E. Thormann, *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *555*, 615-635; bK. I. Assaf, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2018**, *57*, 13968-13981.
- [62] aF. Hofmeister, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 247-260; bS. Lewith, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, *24*, 1-16.
- [63] C. H. Schein, *Bio/Technology* **1990**, *8*, 308-317.
- [64] K. Inouye, K. Kuzuya, B. Tonomura, *J. Biochem.* **1998**, *123*, 847-852.
- [65] A. Voet, *Chem. Rev.* **1937**, *20*, 169-179.
- [66] A. A. Green, *J. Biol. Chem.* **1932**, *95*, 47-66.
- [67] J. Setschenow, *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4*, 117-125.
- [68] E. Darmois, *J. Chem. Soc.* **1930**, *26*, 384-390.
- [69] aP. H. v. Hippel, K.-Y. Wong, *Biochem.* **1962**, *1*, 664-674; bP. H. v. Hippel, K.-Y. Wong, *Science* **1964**, *145*, 577-580.
- [70] C. Safi, B. Zebib, O. Merah, O.-Y. Pontalier, C. Vaca-Gracia, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2014**, *35*, 265-278.
- [71] M. Sevilla, R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1250-1280.
- [72] aF. Rodriguez-Reinoso, in *Handbook of Porous Solids* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 1766-1827; bB. McEnaney, in *Handbook of Porous Solids* (Eds.: F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 1828-1862.
- [73] K. Nakagawa, S. R. Mukai, T. Suzuki, H. Tamon, *Carbon* **2003**, *41*, 823-831.
- [74] aR. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf, *J. Power Sources* **2006**, *159*, 781-801; bl. Cabria, M. J. López, J. A. Alonso, *Carbon*

- 2007**, *45*, 2649-2658; cE. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498-2507.
- [75] aM. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* **1993**, *31*, 1185-1192; bJ. Laine, A. Calafat, M. Labady, *Carbon* **1989**, *27*, 191-195.
- [76] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* **1998**, *36*, 1085-1097.
- [77] aR.-J. v. Putten, J. C. v. d. Waal, E. D. Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. s. G. d. Vries, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499-1597; bT. A. Lewis, L. Bayless, J. B. Eckman, J. L. Ellis, G. Grewal, L. Libertine, J. M. Nicolas, R. T. Scannell, B. F. Wels, K. Wenberg, D. M. Wypij, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2265-2268; cB. F. M. Kuster, *starch/stärke* **1990**, *8*, 314-321.
- [78] aM. Sayed, S.-H. Pyo, N. Rehnberg, R. Hatti-Kaul, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4406-4413; bF. Neat, u, R. S. Marin, M. Florea, N. Petrea, O. D. Pavel, V. I. Pârvulescu, *Appl Catal B-Gen* **2016**, 751-757; cB. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Appl Catal A-Gen* **2014**, 107-116; dN. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.* **2011**, *13*, 824-827; eS. Krawielitzki, T. M. Kläusli, *Ind. Biotechnol.* **2015**, *11*, 6-8; fl. Delidovich, P. J. C. Hausoul, L. Deng, R. Pfützenreuter, M. Rose, R. Palkovits, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1540-1599; gT. Xiang, X. Liu, P. Yi, M. Guo, Y. Chen, C. Wesdemiotis, J. Xu, Y. Pang, *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1517-1523; hG. Dahlhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Hoelderich, *Catal Rev Sci Eng.* **2001**, *43*, 381-441; iT. Buntara, S. Noel, P. H. Phua, I. Melián-Cabrera, J. G. d. Vries, H. J. Heeres, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7221-7225; jF. J. V. Natta, J. W. Hill, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 455-457.
- [79] aM. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, *Green Chem.* **2014**, *16*, 4734-4739; bS. Subbiah, S. P. Simeonov, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2849-2853.
- [80] K. Muthusamy, K. Lalitha, Y. S. Prasad, A. Thamizhanban, V. Sridharan, C. U. Maheswari, S. Nagarajan, *Chem. Sus. Chem.* **2018**, 2453-2463.
- [81] aX. Li, R. Xu, J. Yang, S. Nie, D. Liu, Y. Liu, C. Si, *Ind. Crops Prod.* **2019**, *130*, 184-197; bJ. J. Bozell, L. Moens, D. D. Elliott, Y. Wang, G. G. Neuenschwander, S. W. Fitzpatrick, R. J. Bilski, J. L. Jarnefeld, *Resour. Conser. Recycl.* **2000**, *28*, 227-239.
- [82] aS. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani, *Catal. Today* **2014**, 232, 89-98; bY. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature* **2007**, 447, 982-985.
- [83] X. Tong, S. Xue, J. Hu, in *Production of Platform Chemicals from Sustainable Resources, Vol. 7* (Eds.: Z. Fang, R. L. Smith, X. Qi), Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, **2017**, pp. 81-122.
- [84] G. Düll, *Chem. Ztg.* **1895**, *19*, 216-220.
- [85] J. Kiermeyer, *Chem. Ztg.* **1895**, *19*, 1003.
- [86] aT. Reichstein, *Helv. Chim. Acta.* **1926**, *9*, 1066-1068; bA. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Fradea, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2011**, *13*.
- [87] W. L. Evans, R. H. Edgar, G. P. Hoff, *Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 2665-2677.
- [88] aW. N. Haworth, W. G. M. Jones, *J. Chem. Soc.* **1944**, 667-670; bF. H. Newth, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1951**, *6*, 83-106.
- [89] T. Wang, M. W. Noltea, B. H. Shanks, *Green Chem.* **2014**, *16*, 548-572.
- [90] B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 1985-1191.
- [91] C. J. Moye, R. J. Goldsack, *J. appl. Chem.* **1966**, *16*, 206-208.
- [92] J. Lewkowski, *Arkivos* **2001**, 17-54.
- [93] aQ. Bao, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1383-1388; bK.-i. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1849-1853.
- [94] A. H. Motagamwala, K. Huang, C. T. Maravelias, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2212-2222.

- [95] F. K. Kazi, A. D. Patel, J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, R. P. Anex, *Chem. Eng. J.* **2011**, *169*, 329-338.
- [96] C. V. Nguyena, D. Lewis, W.-H. Chenc, H.-W. Huang, Z. A. ALOthmane, Y. Yamauchi, K. C.-W. Wu, *Catal. Today* **2016**, *278*, 344-349.
- [97] M. D. Guiry, *J. Phycol.* **2012**, *48*, 1057-1063.
- [98] aM. Yamamoto, M. Fujishita, A. Hirata, S. Kawano, *J. Plant Res.* **2004**, *117*, 257-264; bA. M. Illman, A. H. Scragg, S. W. Shales, *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, *27*, 631-635.
- [99] aA. W. Mayo, *Water Environ. Res.* **1997**, *69*, 64; bS. C. James, V. Janardhanam, D. T. Hanson, *J. Phycol* **2013**, *49*, 608-615; cA. Ebrahimian, H.-R. Kariminia, M. Vosoughi, *Renew. Energ.* **2014**, *71*, 502-508.
- [100] aR. K. Mandalam, B. Ø. Palsson, *Biotechnol. Bioeng.* **1998**, *59*, 605-611; bC. Yang, Q. Hua, K. Shimizu, *Biochem. Eng. J.* **2000**, *6*, 87-102; cl. S. Suh, C.-G. Lee, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **2003**, *8*, 313-321.
- [101] aM. R. Droop, in *Algal Physiology and Biochemistry* (Ed.: W. D. P. Stewart), Blackwell Scientific Publications Ltd, Oxford, **1974**, pp. 530-559; bT. Luangpipat, Y. Chisti, *J. Biotechnol.* **2017**, *257*, 2-8.
- [102] E. Pringsheim, *Naturwissenschaften* **1963**, *50*, 146-150.
- [103] aO. Perez-Garcia, F. M. E. Escalante, L. E. de-Bashan, Y. Bashan, *Water Res.* **2011**, *45*, 11-36; bH. M. Becker, D. Hirnet, C. Fecher-Trost, D. Süttemeyer, J. W. Deitmer, *J. Biol. Chem.* **2005**, *280*, 39882-39889.
- [104] A. J. Tsavalos, J. G. Day, *J. Appl. Phycol* **1994**, *6*, 431-433.
- [105] aY.-K. Lee, in *Handbook of Microalgal Culture, Biotechnology and Applied Phycology* (Ed.: A. Richmond), Blackwell Publishing, Oxford, UK, **2004**, p. 116; bT. Ogawa, S. Aiba, *Biotech. Bioeng.* **1981**, *23*, 1121-1132; cK. Lee, C.-G. Lee, *J. Microbiol. Biotechnol.* **2002**, *12*, 979-985.
- [106] W. J. Oswald, *Solar Energy* **1973**, *15*, 107-117.
- [107] Z. Du, B. Hu, A. Shi, X. Ma, Y. Cheng, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* **2012**, *126*, 354-357.
- [108] J. Lüttmann, *Wachstum von Mikroorganismen (Chlorella vulgaris) in fraktionierten HTC-Prozesswassern*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Bachelorarbeit, **2018**.
- [109] W. J. Oswald, in *Micro-Algal Biotechnology* (Eds.: M. A. Borowitzka, L. J. Borowitzka), Cambridge University Press, Camebridge, **1988**, pp. 305-328.
- [110] M. R. Tredici, in *Handbook of Microalgal Culture. Biotechnology and Applied Phycology* (Ed.: A. Richmond), Blackwell Publishing, Oxford, UK, **2004**, pp. 178-214.
- [111] aZ.-Y. Wen, F. Chen, *Biotechnol. Adv.* **2003**, *21*, 273-294; bE. Kessler, *Naturwissenschaften* **1992**, *79*, 260-265.
- [112] E. Kramm, *Die Algen I*, VerlagsKG Wolf, Magdeburg, **2013**.
- [113] Y. K. Wong, Y. H. Ho, K. C. Ho, H. M. Leung, K. K. L. Yung, *Environ. Sc.i Pollut. Res.* **2017**, *24*, 9089-9101.
- [114] K. Wang, R. C. Brown, S. Homsy, L. Martinez, S. S. Sidhu, *Bioresour. Technol.* **2013**, *127*, 494-499.
- [115] A. L. Stephenson, J. S. Dennis, C. J. Howe, S. A. Scott, A. G. Smith, *Biofuels* **2010**, *1*, 47-58.
- [116] aS. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere - Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**; bR. Leppkes, *Polyurethanes*, Süddeutscher Verlag onpact GmbH, München, **2012**; cM. Szycher, *Szycher's handbook of polyuerthanes*, CRC press, **1999**.
- [117] aO. Bayer, H. Rinke, W. Stiefken, *Procedure for the production of polyurethanes or polyureas*, DRP 728 981, **1937**; bW. Keim, *Kunststoffe - Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen, Vol. 1*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.



- [118] aP. F. Brains, *Hoboken: John Wiley & Sons* **1969**; bC. Hepburn, *Elsevier sci.* **1992**; cK. M. Zia, H. N. Bhatti, I. Ahmad Bhatti, *React. Funct. Polym.* **2007**, *67*, 675-692.
- [119] aZ. Wirpsza, *Polyurethanes: chemistry, technology, and applications.*, Ellis Horwood, England, **1993**; bJ. Dodge, *Polyurethanes Chemistry, Vol. 2*, Bayer Corp., Pittsburgh, **1999**; cA. G. Bayer, *Polyurethane application research department*, Bayer-Polyurethanes, Leverkusen, **1979**.
- [120] E. Weigand, in *Recycling and recovery of plastics*, **1996**.
- [121] N. Cayé, S. Marasus, K. Schüler, *Aufkommen und Verwertung von Verpackungsabfällen in Deutschland im Jahr 2021*, Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung mbH im Auftrag des Umweltbundesamtes, **2023**.
- [122] M. Murai, M. Sanou, T. Fujimoto, F. Baba, *J. Cell. Plast.* **2016**, *39*, 15-27.
- [123] aC.-H. Wu, C.-Y. Chang, J.-K. Li, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *75*, 413-421; bC.-H. Wu, C.-Y. Chang, C.-M. Cheng, H.-C. Huang, *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 103-111.
- [124] aJ. Scheirs, *Polymer Recycling*, John Wiley & Sons, Chichester, **1998**; bL. R. Mahoney, S. A. Weiner, F. C. Ferris, *Environ. Sci. Technol.* **1974**, *8*, 135-139.
- [125] G. A. Campbell, W. C. Meluch, *Environ. Sci. Technol.* **1976**, *10*, 182-185.
- [126] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [127] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, in *Adsorption by powders and porous solids, Vol. 2*, Elsevier, London, **2014**, p. 58 ff.
- [128] aJ. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids, Vol. 2*, Elsevier, London, **2014**, p. 166ff; bJ. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. W. Sing, in *Adsorption by Powders and Porous Solids, Vol. 2*, Elsevier, London, **2014**, p. 242ff.
- [129] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [130] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, in *Adsorption by powders and porous solids, Vol. 2*, Elsevier, London, **2014**, p. 290ff.
- [131] K. Cammann, *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, **2001**.
- [132] V. P. Fadeeva, V. D. Tikhova, O. N. Nikulicheva, *J. Anal. Chem.* **2008**, *63*, 1094-1106.
- [133] ASTM International, West Conshohocken.
- [134] E. Macherauch, H.-W. Zoch, in *Praktikum in Werkstoffkunde, Vol. 11*, Vieweg+Teubner Verlag | Springer Fachmedien GmbH, Wiesbaden, **2011**, pp. 289-295.
- [135] E. T. Urbansky, *J. Environ. Monit.* **2001**, *3*, 102-112.
- [136] M. M. Blum, H. John, *Drug Test Anal* **2012**, *4*, 298-302.
- [137] R. Kellner, G. Gidfily, *Mikrochimi. Acta* **1978**, *1*, 415-424.
- [138] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Vol. 7*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [139] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224 - 3259.
- [140] aD. C. Harris, in *Lehrbuch der quantitative Analyse, Vol. 8* (Eds.: G. Werner, T. Werner), Springer-Verlag, Heidelberg, **2014**, pp. 639-670; bJ. T. Andersson, J. Bettmer, W. Buscher, K. Cammann, G.-C. Chemnitius, C.

- Dumschat, e. al., in *Instrumentelle Analytische Chemie* (Ed.: K. Cammann), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**, pp. 1-107.
- [141] aD. C. Harris, in *Lehrbuch der quantitative Analyse, Vol. 8* (Eds.: G. Werner, T. Werner), Springer-Verlag, Heidelberg, **2014**, pp. 569-608; bJ. T. Andersson, J. Bettmer, W. Buscher, K. Cammann, G.-C. Chemnitz, C. Dumschat, e. al., in *Instrumentelle Analytische Chemie* (Ed.: K. Cammann), Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2001**, pp. 48-80.
- [142] D. C. Harris, in *Lehrbuch der quantitative Analyse, Vol. 8* (Eds.: G. Werner, T. Werner), Springer-Verlag, Heidelberg, **2014**, pp. 671-714.
- [143] Fa. Merck KGaA, *5-HMF Anleitung*, Darmstadt, **2018**.
- [144] N. V. Smirnova, V. A. Klushin, T. V. Bezbozhnaya, E. V. Khomutova, V. L. Lobachev, S. A. Mitchenko, *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*.
- [145] M. M. Milosavljević, A. D. Marinković, M. Rančić, G. Milentijević, A. Bogdanović, I. N. Cvijetić, D. Gurešić, *Minerals* **2020**, *10*, 350-368.
- [146] R. Skowronski, G. Grabowski, J. Lewskowski, G. Descotes, L. Cottier, C. Neyret, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*.
- [147] C. Torschl, *Kultivierung der Grünalge Chlorella vulgaris in Polyethen - Photobioreaktoren und Produktion von stärkehaltiger Algenbiomasse*, Universität für Bodenkultur Wien, Diplomarbeit, **2013**.
- [148] aP. Kröbl, F. Margineanu, C. Liteanu, *J. therm. anal.* **1970**, *2*, 267-276; bF. Margineanu, P. Kröbl, C. Liteanu, *J. therm. anal.* **1972**, *4*, 53-60; cR. Meyer, E. Pietsch, *Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie - Ammonium, Vol. 8*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1936**.
- [149] R. Meyer, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 8*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1932**.
- [150] I. Bisutti, I. Hilke, M. Raessler, *Trends Anal. Chem.* **2004**, *23*, 716-726.
- [151] G. Buchanan, G. Winner, *J. Ind. Eng. Chem.* **1919**, *12*.
- [152] H. S. Kambo, A. Dutta, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *45*, 359-378.
- [153] K. G. Latham, M. I. Simone, W. M. Dose, J. A. Allen, S. W. Donne, *Carbon* **2017**, *114*, 566-578.
- [154] O. S. Djandja, B. Duan, L.-X. Yin, C. Cao, Y. Shan, J. Duo, G. Yao, P.-G. Duan, *Sustain. Energy Technol. Assess* **2022**, *53*, 102693-102700.
- [155] M. J. Alhnidi, P. Körner, D. Wüst, J. Pfersich, A. Kruse, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 864-873.
- [156] S. Balou, S. E. Babak, A. Priye, *ACS Appl. Mater Interfaces* **2020**, *12*, 42711-42722.
- [157] Z. Wang, Z. Liu, C. Yuan, X. Zhao, Y. Zhang, Z. Liu, *ACS ES&T Engineering* **2022**, *2*, 1732-1744.
- [158] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4195-4203.
- [159] Y. Liang, G. Huang, Q. Zhang, Y. Yang, J. Zhou, J. Cai, *J. Mol. Liq.* **2021**, *330*, 115580.
- [160] F. Huang, D. Li, L. Wang, K. Zhang, L. Fu, Z. Guo, M. Liang, B. Wang, D. Luo, B. Li, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2021**, *157*, 105047.
- [161] H. Bai, N. Liu, L. Hao, P. He, C. Ma, R. Niu, J. Gong, T. Tang, *Energy Environ. Mater.* **2021**, *5*, 1204-1213.
- [162] H. Cui, J. Yu, Y. Zhai, L. Feng, P. Chen, K. Hayat, Y. Xu, X. Zhang, C.-T. Ho, *Trends in Food Sci. Technol.* **2021**, *115*, 391-408.
- [163] Q. Wu, W. Li, S. Liu, C. Jin, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *369*, 101-107.
- [164] M. Raciulete, A. Kachina, E. Puzenat, P. Afanasiev, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2438-2444.
- [165] Y. Guo, D. A. Rockstraw, *Carbon* **2006**, *44*, 1464-1475.
- [166] H. Croft, *Chem. Gez.* **1856**, *14*.
- [167] H. M. Boundzanga, B. Cagnon, M. Roulet, S. d. Persis, C. Vautrin-UI, S. Bonnamy, *Biomass Conv. Bioref.* **2020**, *12*, 3081-3096.

- [168] P. Opitz, M. P. Asta, A. Fernandez-Martinez, M. Panthöfer, A. Kabelitz, F. Emmerling, M. Mondeshki, W. Tremel, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 6831-6846.
- [169] A. N. Evdokimov, A. V. Kurzin, O. V. Fedorova, P. V. Lukanin, V. G. Kazakov, A. D. Trifonova, *Wood Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1165-1174.
- [170] R. Kresse, U. Baudis, P. Jäger, H. H. Riechers, H. Wagner, J. Winkler, H. U. Wolf, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2007**, pp. 621-640.
- [171] S. Jamshidi, A. Salem, *Thermochimica Acta* **2010**, *503-504*, 108-114.
- [172] J. S. N. Murthy, P. V. V. Reddy, *Chem Eng Commun* **2012**, *199*, 966-990.
- [173] *Physical Constants of Inorganic Compounds in CRC Handbook of Chemistry and Physics, Vol. 104 (Internet Version 2023)*, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.
- [174] Y. Ninomiya, Z. Dong, Y. Suzuki, J. Koketsu, *Fuel* **2000**, *79*, 449-457.
- [175] M. Sevilla, G. A. Ferrero, A. B. Fuertes, *Carbon* **2017**, *114*, 50-58.
- [176] A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13161-13170.
- [177] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou, *Langmuir* **2009**, *25*, 10397-10401.
- [178] S. Sunasee, K. H. Leong, K. T. Wong, G. Lee, S. Pichiah, I. Nah, B.-H. Jeon, Y. Yoon, M. Jang, *Environ. Sci. i Pollut. Res.* **2019**, *26*, 1082-1093.
- [179] L. Liu, D. Ma, H. Zheng, X. Li, M. Cheng, X. Bao, *Microporous and Mesoporous Mat.* **2008**, *110*, 216-222.
- [180] D. Salinas-Torres, D. Lozano-Castelló, M. M. Titirici, L. Zhao, L. Yu, E. Morallón, D. Cazorla-Amoros, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 15558-15567.
- [181] A. B. Fuertes, M. Sevilla, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1049-1057.
- [182] M. Sevilla, A. B. Fuertes, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1765-1771.
- [183] M. He, H. Zhao, X. Yang, J. Jia, X. Liu, Z. Qu, W. Zhou, F. Sun, Z. Wang, *J. Environ. i Chem. Eng.* **2023**, *11*, 111288.
- [184] L. Rao, R. Ma, S. Liu, L. Wang, Z. Wu, J. Yang, X. Hu, *Chem. Eng. J.* **2019**, *362*, 794-801.
- [185] H. N. Tran, S.-J. You, H.-P. Chao, *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, *34*, 1708-1720.
- [186] W. Tu, Y. Liu, Z. Xie, M. Chen, L. Ma, G. Du, M. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *593*, 390-407.
- [187] J. Lin, F. Xue, G. Zhao, *J. Bioresour.* **2019**, *14*, 376-386.
- [188] S. Lei, J.-i. Miyamoto, H. Kanoh, Y. Nakahigashi, K. Kaneko, *Carbon* **2006**, *44*, 1884-1890.
- [189] C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon* **2000**, *38*, 1423-1436.
- [190] M. Goyal, S. Singh, R. C. Bansal, *Carbon Science* **2004**, *5*, 170-179.
- [191] D. E. Clark, *J. Pharm. Sci.* **1999**, *88*, 807-814.
- [192] aS. Nizamuddina, 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*, 1289-1299; bB. Zhang, M. v. Keitz, K. Valentas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84*, 18-24.
- [193] J. Lüttmann, *Hydrothermale Carbonisierung von Biokunststoffen und potenzielle Anwendung der resultierenden Produkte, Vol. Master*, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Masterarbeit, **2021**.
- [194] F. S. Asghari, H. Yoshida, *Ind Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2163-2173.
- [195] R. L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, N. Essayem, *Challenges* **2012**, *3*, 212-232.
- [196] L. Yan, A. A. Greenwood, A. Hossain, B. Yang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 23492-23504.
- [197] F. N. D. C. Gomes, L. R. Pereira, N. F. P. Ribeiro, M. M. V. M. Souza, *Sustain. Environ. Res.* **2015**, *32*, 119-126.
- [198] F. Liu, S. Sivonthaman, Z. Tan, *Sustain. Environ. Res.* **2014**, *24*, 149-157.

- [199] Y. Sun, Y. Huang, G. J. O. Martin, R. Chen, Y. Ding, in *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion* (Eds.: Q. Liao, C. Hermann, J.-S. Chang, A. Xia), Springer Nature, Singapore, **2018**, pp. 81-86.
- [200] T. De Almeida Pires, V. L. Cardoso, F. R. X. Batista, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2022**, *19*, 4713-4722.
- [201] L. Wang, M. Addy, Q. Lu, K. Cobb, P. Chen, X. Chen, Y. Liu, H. Wang, R. Ruan, *Bioresour. Technol.* **2019**, *280*, 505-510.
- [202] O. Osundeko, A. P. Dean, H. Davies, J. K. Pittman, *Plant Cell Physiol.* **2014**, *55*, 1848-1857.
- [203] S. Stach, *Polysaccharide aus marinen Bakterien und der Mikroalge Chlorella vulgaris*, Cuvillier Verlag, Göttingen, **2005**.
- [204] D. Indrasti, N. Andarwulan, E. H. Purnomo, N. U. R. Wulandari, *Curr. Res. Nutr Food Sci Jour.* **2018**, *6*, 609-625.
- [205] aA. Andrés-Bello, V. Barreto-Palacios, P. García-Segovia, J. Mir-Bel, J. Martínez-Monzó, *Food Eng. Rev.* **2013**, *5*, 158-170; bM. I. Minguez-Mosquera, J. Garrido-Fernández, B. Gandul-Rojas, *J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 8-11.
- [206] D. Léonard, N. D. Lindley, *Enzyme Microb. Technol.* **1999**, *25*, 271-277.
- [207] A. H. Scragg, *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, *39*, 796-799.
- [208] A. M. Borrero-López, E. Masson, A. Celzard, V. Fierro, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *124*, 919-930.
- [209] A. Gani, I. Naruse, *Renew. Energ.* **2007**, *32*, 649-661.
- [210] H. S. Kambo, J. Minaret, A. Dutta, *Waste Biomass Valorization* **2018**, *9*, 1181-1189.
- [211] aY. Kamaya, S. Tsuboi, T. Takada, K. Suzuki, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2006**, *51*, 537-541; bW. Shen, C. Zeng, H. Zhang, K. Zhu, H. He, W. Zhu, H. He, G. Li, J. Liu, *Front. Plant Sci.* **2021**, *12*, 794881.
- [212] A. W. Mayo, *Water Environ. Res.* **1997**, *69*, 64-72.
- [213] P. Y. Lee, C. Y. Chen, *J. Hazard. Mat.* **2009**, *165*, 156-161.
- [214] M. Jaremko, J. Yu, *J. Biotechnol.* **2011**, *155*, 193-298.
- [215] E. EL-Mohsnawy, M. M. El-Sheekh, M. E. M. Mabrouk, W. F. Zohir, *J. Anim. Plant Sci.* **2020**, *30*, 485-492.

# 11 Anhang

Tab. 11.1: Temperatur-Rampen der Experimente mit Parr-Autoklave.

$T_R$ [°C]	180	190	200	210	220
<b>T1</b>	165	175	185	195	205
<b>t1</b>	1:35	1:35	1:35	1:35	1:35
<b>T2</b>	175	185	195	205	215
<b>t2</b>	0:15	0:15	0:15	0:15	0:15
<b>T3</b>	180	190	200	210	220
<b>t3</b>	$t_R$	$t_R$	$t_R$	$t_R$	$t_R$

t = Reaktionszeit

T = Reaktionstemperatur

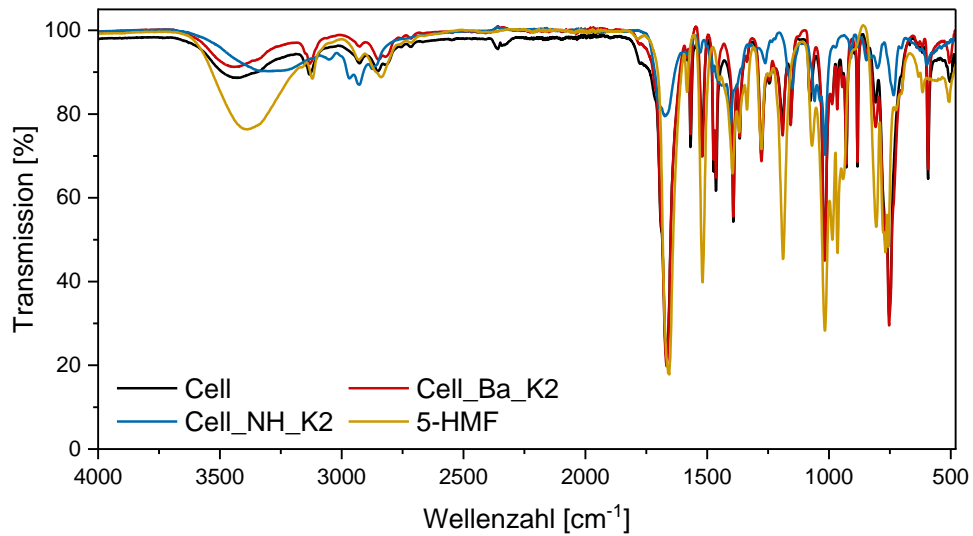


Abb. 11.1: IR-Spektren des Extraktes des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von 5-HMF.

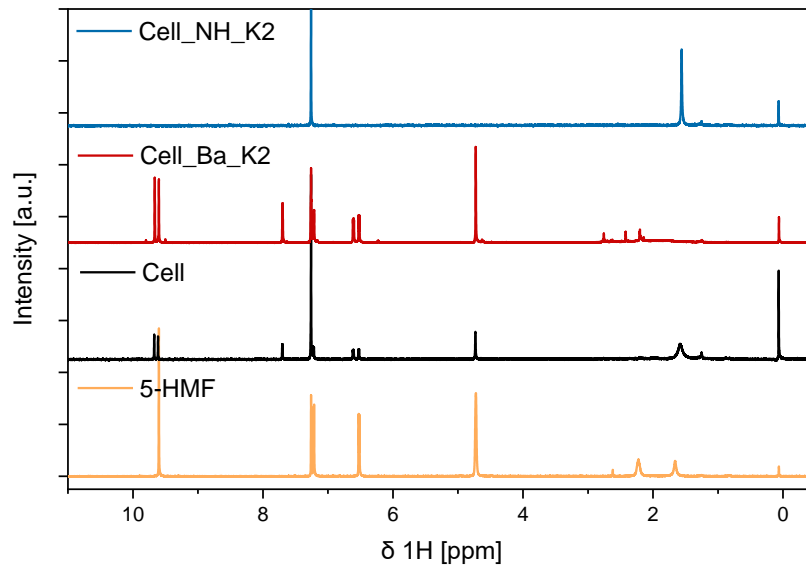


Abb. 11.2: <sup>1</sup>H NMR-Spektren des Extraktes des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von 5-HMF.

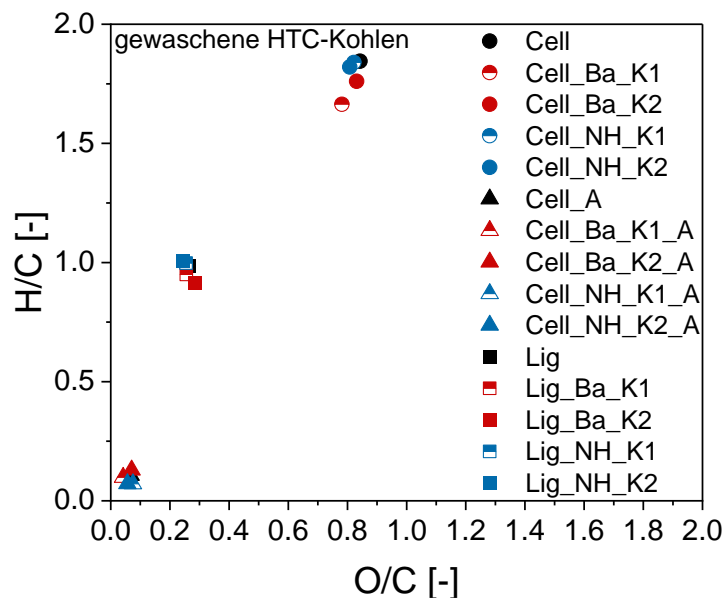


Abb. 11.3: Van-Krevelen-Diagramm der der gewaschenen Kohlen der HTC und deren Aktivkohlen (A) mit Cellulose (Cell) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie der entsprechenden gewaschenen Lignin HTC-Kohlen (Lig).

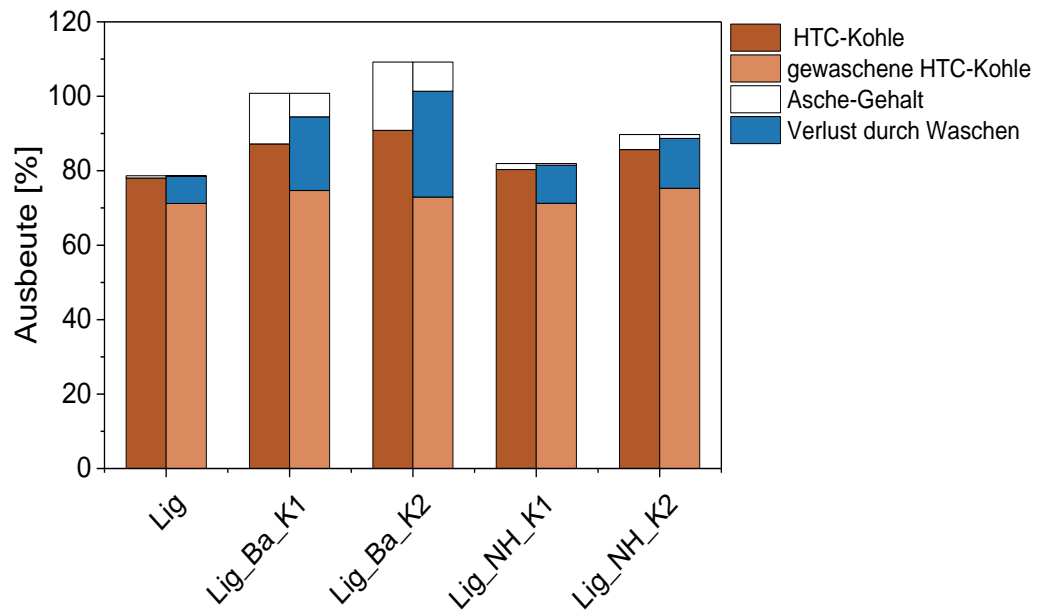


Abb. 11.4 Ausbeuten der HTC mit Lignin (Lig) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

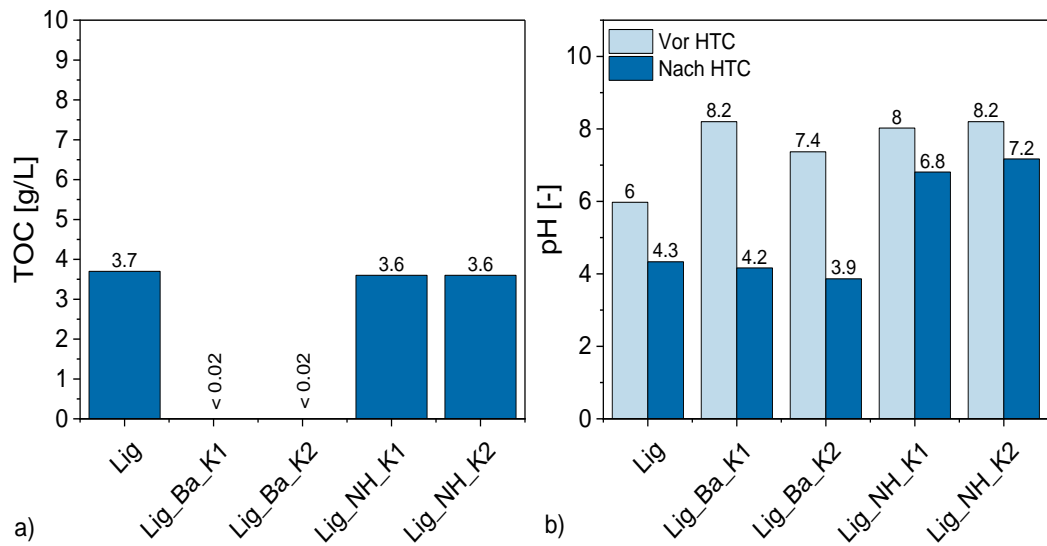


Abb. 11.5: a) TOC und b) pH-Wert des Prozesswasser der HTC mit Lignin (Lig) bei 220 °C für 4 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

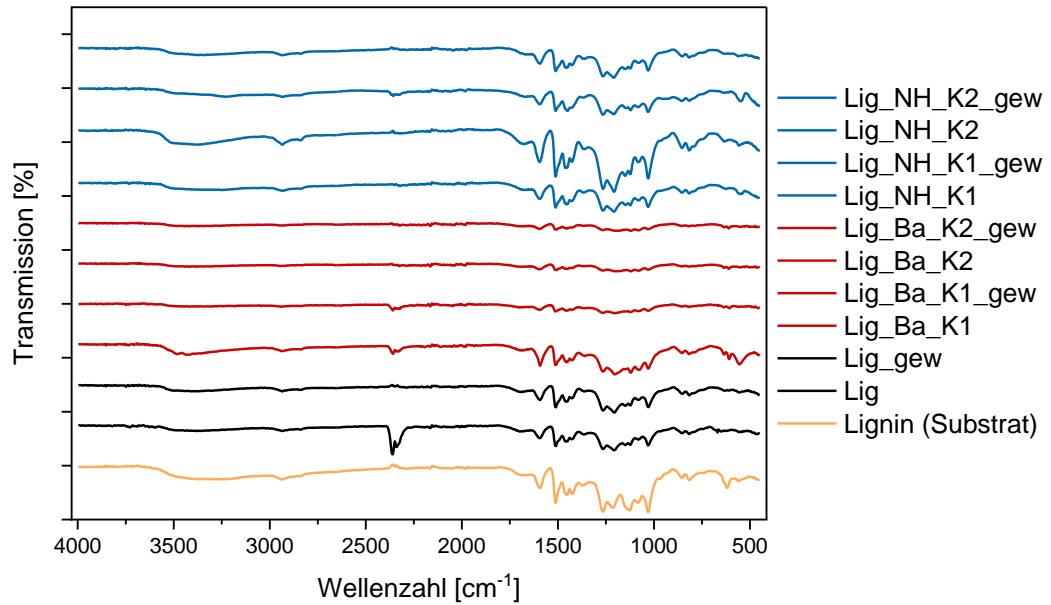


Abb. 11.6: IR-Spektren der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von Lignin.

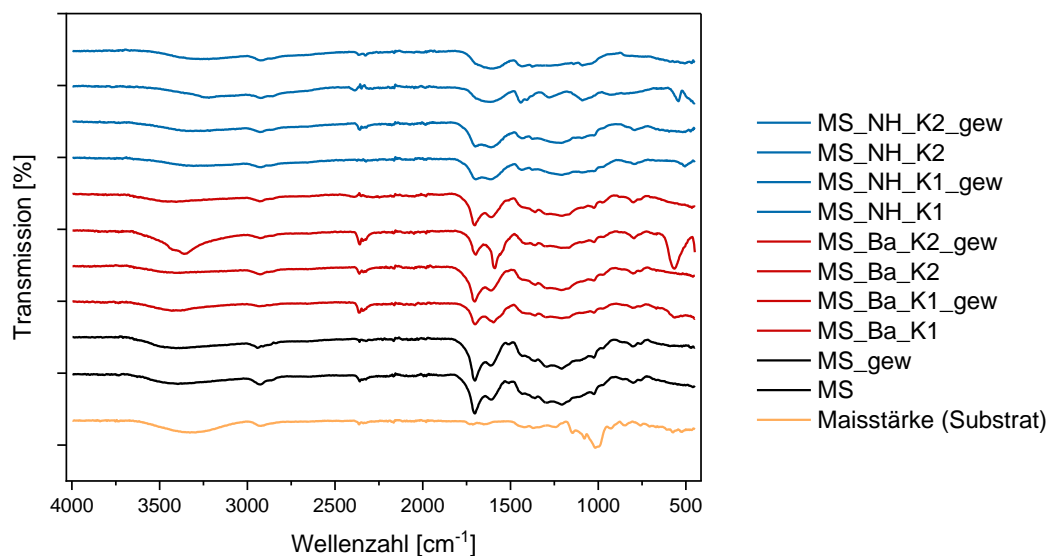


Abb. 11.7: IR-Spektren der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie dem Spektrum von Maisstärke.



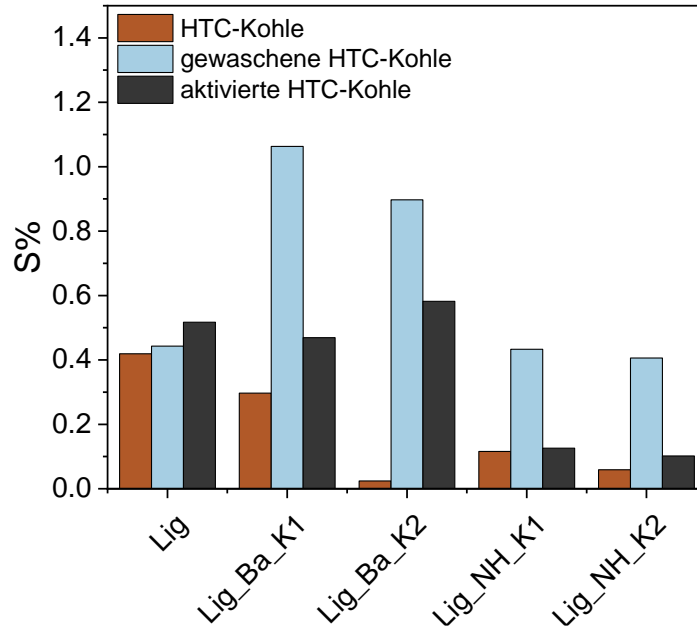


Abb. 11.8: Schwefel-Gehalt der gewaschenen (gew) und ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) und Diammoniumhydrogenphosphat (NH) sowie der aktivierten ungewaschenen HTC-Kohlen.

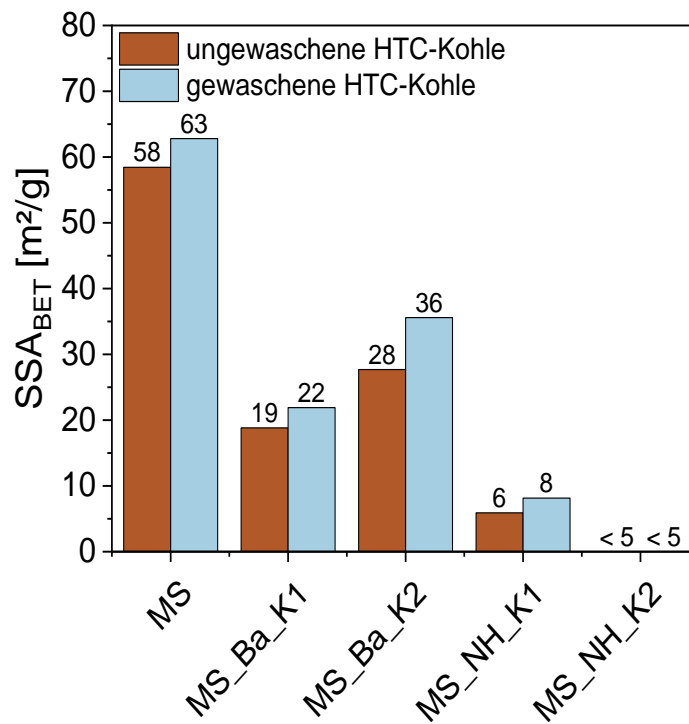
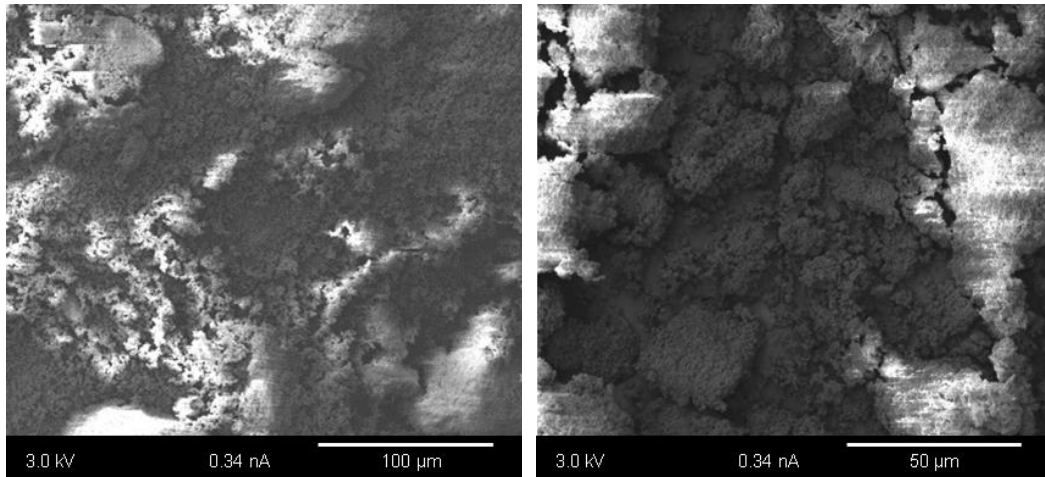


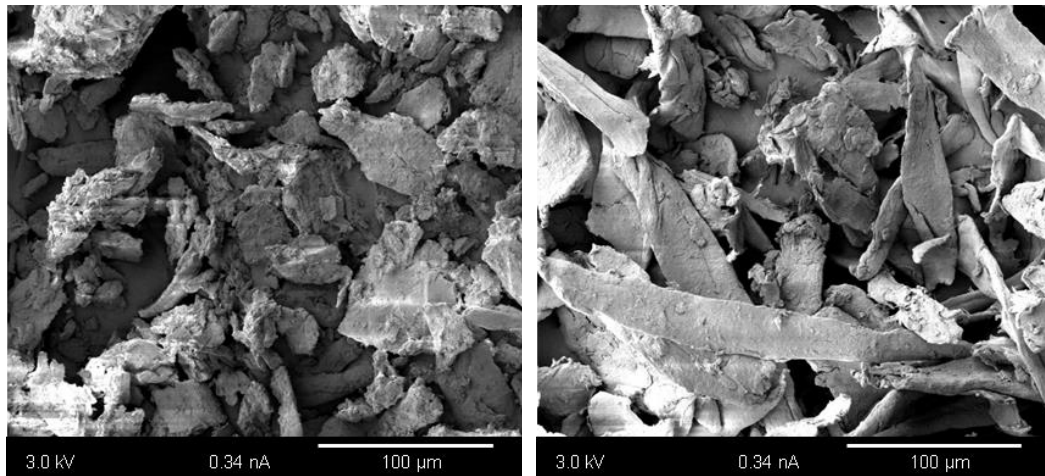
Abb. 11.9: Spezifische Oberfläche der ungewaschenen und gewaschenen Kohlen der HTC mit Maisstärke (MS) bei 220 °C für 1 h mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH) nach BET-Modell.



a) MS-BaK1\_gew

b) MS-NHK1\_gew

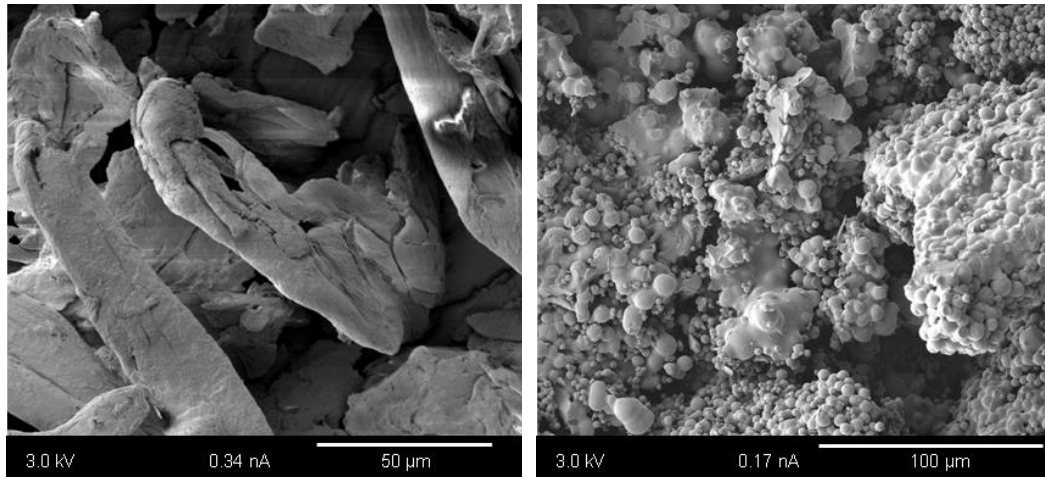
Abb. 11.10: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit Maisstärke (MS) unter Zusatz von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat.



a) Cell-BaK1\_gew

b) Cell-NHK1\_gew

Abb. 11.11: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit Cellulose (Cell)) unter Zusatz von a) Bariumiodid (Ba) oder b) Diammoniumhydrogenphosphat.



a) Cell\_gew

b) MS (220°C 3 h)

Abb. 11.12: REM-Aufnahmen der gewaschenen Kohlen einer HTC mit a) Cellulose (Cell) sowie mit b) Maisstärke (MS).

Tab. 11.2 pH-Werte des Prozesswassers der HTC mit Cellulose (Cell) und Maisstärke (MS) mit und ohne Addition von Melamin (M) und Harnstoff (U) sowie N-Gehalte der entsprechenden HTC-Kohlen

Probe	pH-Wert des Prozesswasser	N-Gehalt der HTC-Kohle
	[-]	[%]
Cell	2.5	0
Cell-M	7.9	5.5
Cell-U	7.9	2.3
MS	2.5	0
MS-M	7.8	9.0
MS-U	7.8	10.3

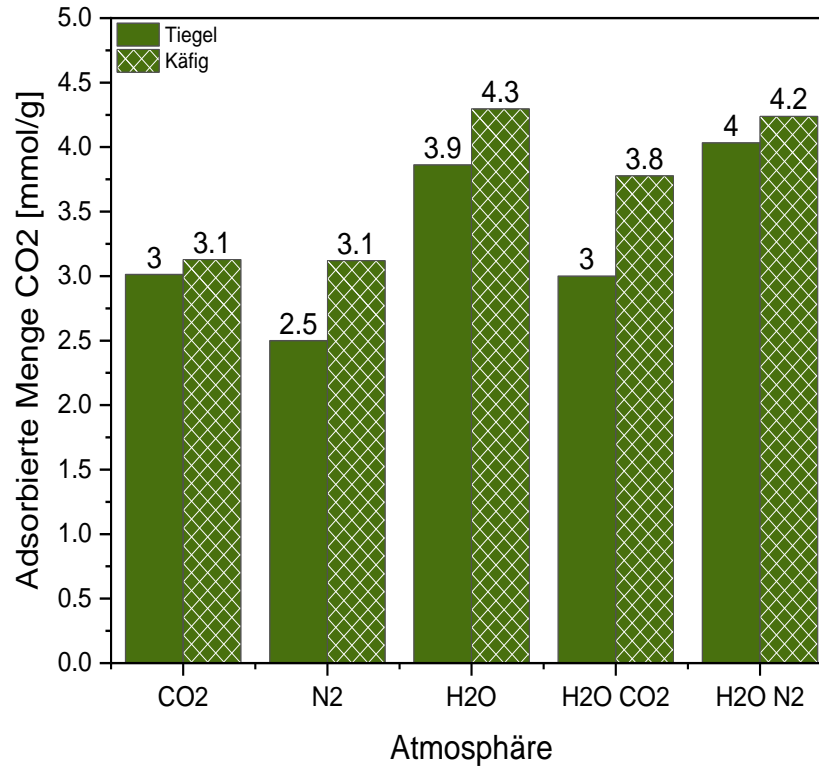


Abb. 11.13: Adsorbierte Menge an Kohlenstoffdioxid an Kohlen der Aktivierung der HTC-Kohle (220 °C, 3 h) des Biokunststoffes auf Maisstärkebasis (MSB) mit Aktivierungskäfig (K) und Tiegel (T) unter Kohlenstoffdioxid- (CO<sub>2</sub>), Stickstoff- (N<sub>2</sub>) und/oder Wasserdampf-Atmosphäre (H<sub>2</sub>O).

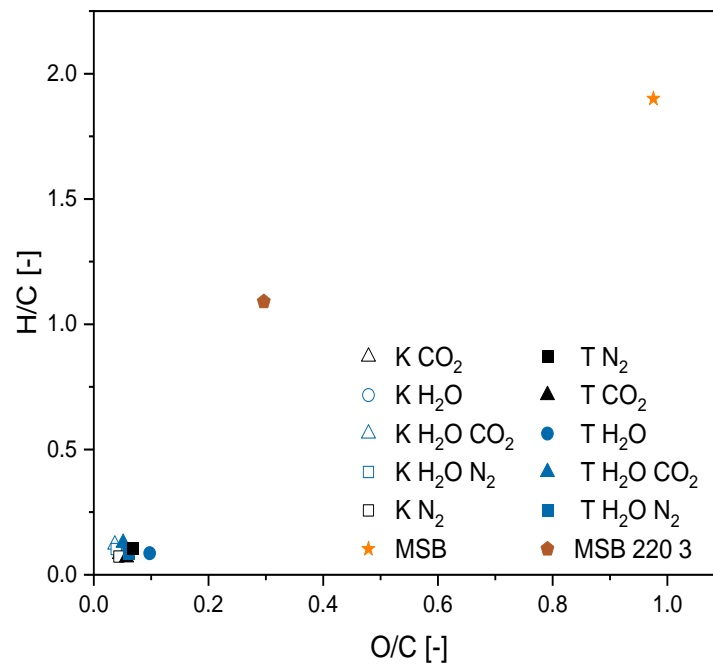


Abb. 11.14: Van-Krevelen-Diagramm der Aktivierung der HTC-Kohle (220 °C, 3 h) des Biokunststoffes auf Maisstärkebasis (MSB) mit Aktivierungskäfig (K) und Tiegel (T) unter Kohlenstoffdioxid- (CO<sub>2</sub>), Stickstoff- (N<sub>2</sub>) und/oder Wasserdampf-Atmosphäre (H<sub>2</sub>O).

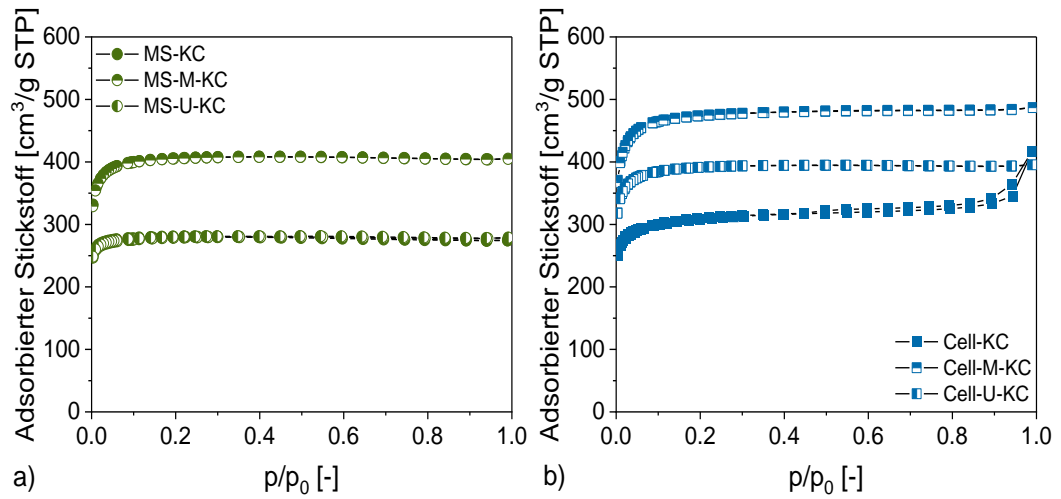


Abb. 11.15: Stickstoffsorptionsisothermen der mit Kaliumcarbonat (KC) aktivierten a) Maisstärke-Kohlen (MS) und b) Cellulose-Kohlen (Cell) einer HTC mit und ohne Zusatz von Melamin (M) oder Harnstoff (U).

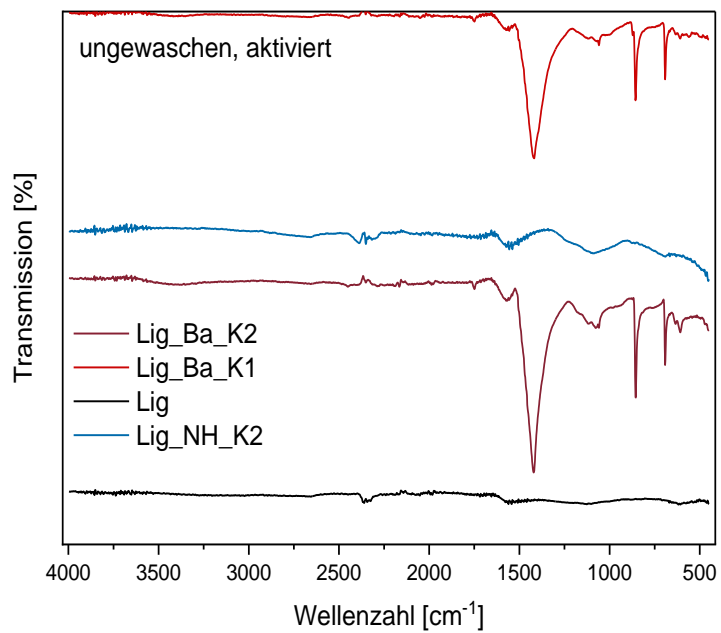
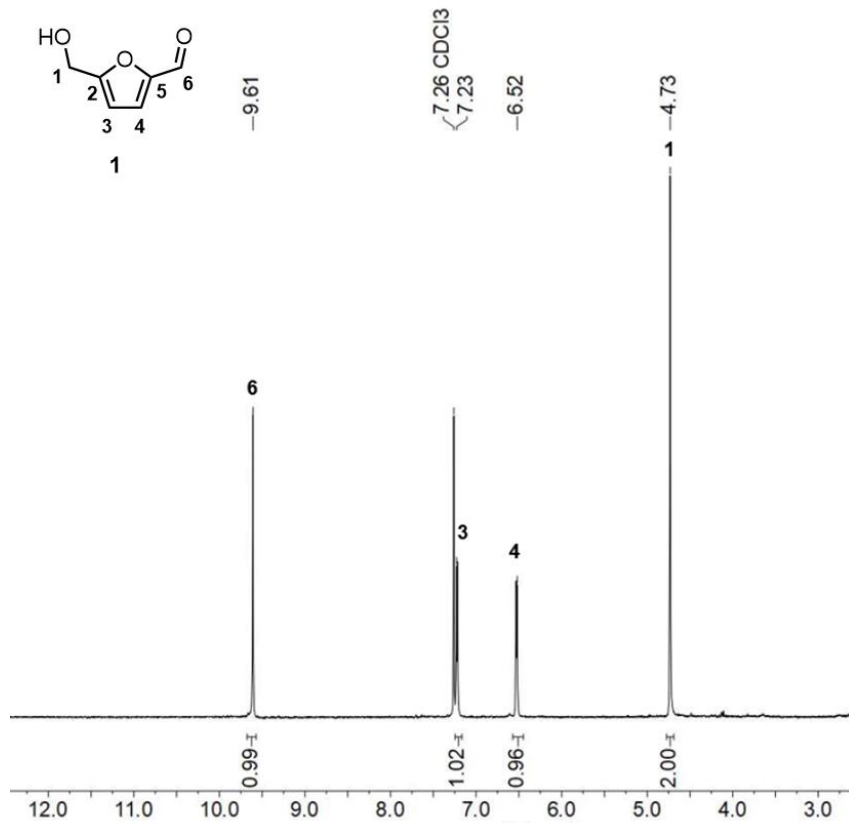


Abb. 11.16: IR-Spektrum der Kohlen aus der Aktivierung der ungewaschenen Kohlen einer HTC mit Lignin (Lig) sowie mit und ohne Addition von Bariumiodid (Ba) oder Diammoniumhydrogenphosphat (NH).

Tab. 11.3: 5-HMF Ausbeuten nach säurekatalytischer HTC mit MSB (Multiautoklaven-Setup).

Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	5-HMF Massenausbeute [%]
1	115	0.5
1	125	0.4
1	135	0.7
1	145	0.3
1	155	0.0
1	165	0.0
30 min	135	0.8
30 min	145	0.8
15 min	145	0.0

Abb. 11.17: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, CDCl<sub>3</sub>) des 5-HMFs aus der Extraktion des HTC-Prozesswassers (MS 175 °C, 3 h, Parr-Reaktor) mittels Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatz und Essigsäureethylester.

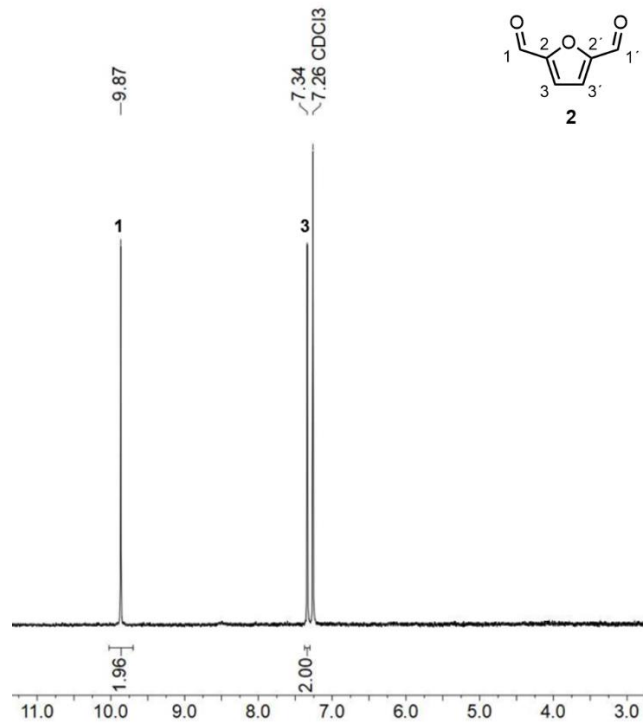


Abb. 11.18:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde.

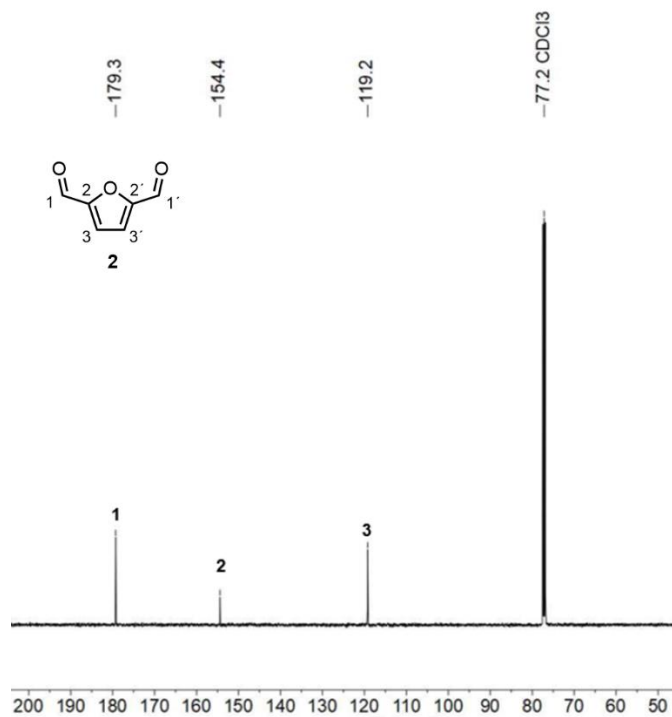


Abb. 11.19:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum (125.71 MHz, 305 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde.

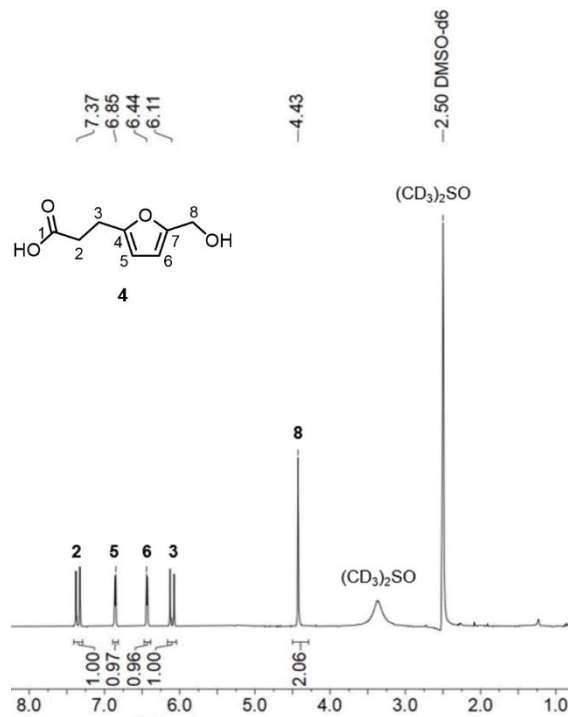


Abb. 11.20: <sup>1</sup>H NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde.

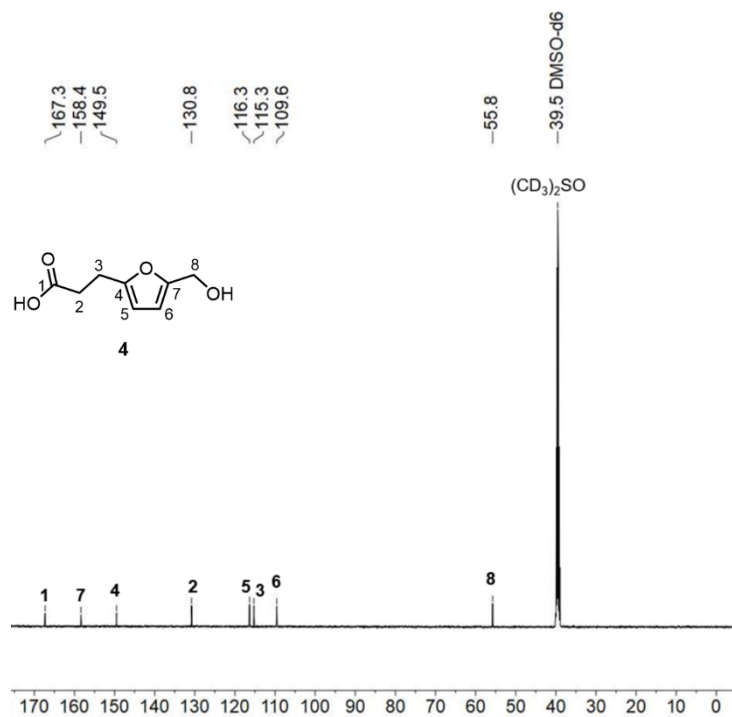


Abb. 11.21: <sup>13</sup>C NMR-Spektrum (125.71 MHz, 305 K, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) von 2,5-Diformylfuran hergestellt mit 5-HMF, das aus dem Prozesswasser der HTC mit dem Biokunststoff auf Maisstärkebasis hergestellt wurde.



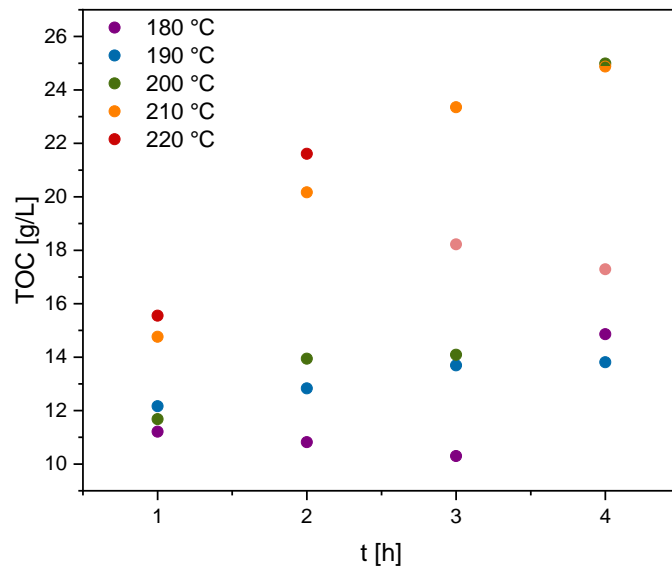


Abb. 11.22: TOC-Gehalte der Prozesswasser der Hydrothermalen Behandlung von Polyurethan im Parr-Reaktor (Up-Scale).

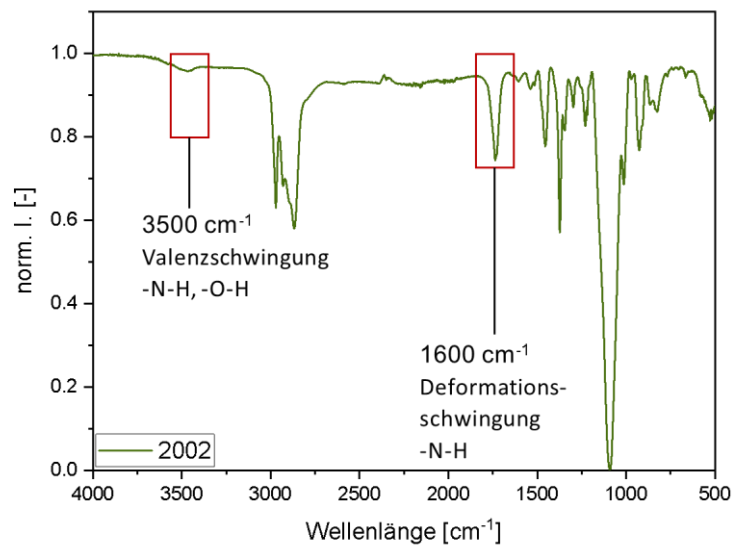


Abb. 11.23: IR-Spektrum der hydrothermalen Umsetzung von PU bei 200 °C für 2 h im Parr-Reaktor.

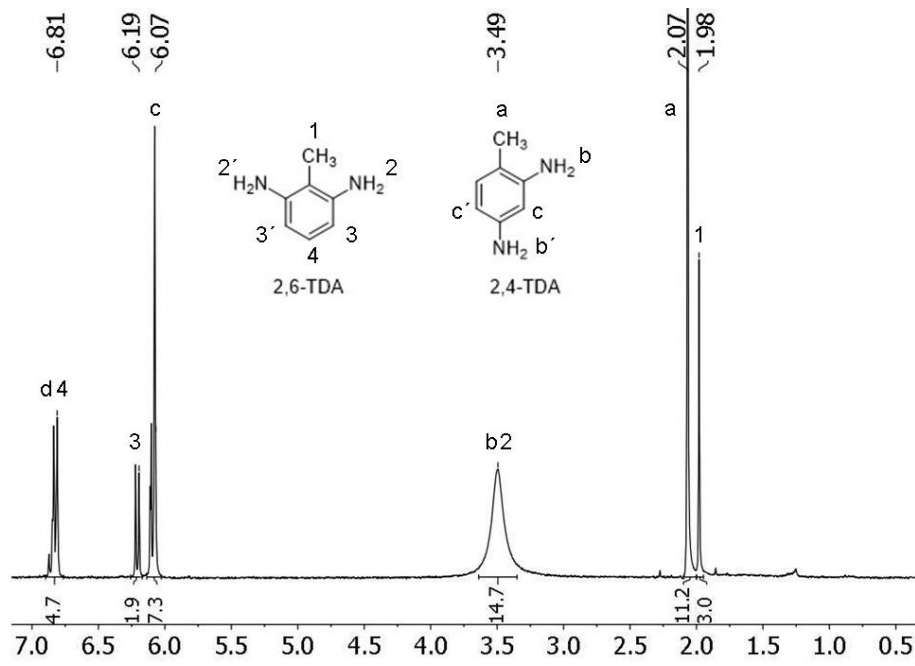


Abb. 11.24:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum (300, 1 MHz, 293.1 K,  $\text{CDCl}_3$ ) des mittels Sublimation separierten TDA's.

---

**Erklärung**

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

J. Lüttmann

---