Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung

vorgelegt von Dipl.-Ing. Jan Stemann aus Filderstadt

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften - Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler Gutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Andrea Kruse

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 4. April 2013

Berlin 2013 D 83

Die vorliegende Arbeit entstand 2009-2012 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Maschinen- und Energieanlagentechnik der Technischen Universität Berlin. In dieser Zeit bestand eine Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Verbundprojektes "Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse - Potential, Entwurf, Pilotanlage", Förderkennzeichen 01LS0806B.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler für die stete Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und die stets überaus sorgfältige und konstruktive Begutachtung danken. Frau Prof. Dr. rer. nat. Andrea Kruse danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Studierenden Christopher Liedtke, Daniel Schulze, Eva Hagen, Karoline Just und Jan-Paul Ruiken danke ich für die sorgfältige Laborarbeit und Bettina Hoffmann, Birgit Packeiser und Astrid Müller-Klauke für die umfangreiche Analytik. Den Kollegen am Fachgebiet danke ich für die vertrauensvolle und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Abstract

The energy balance of hydrothermal carbonization (HTC) is greatly affected by solvolysis of organic substances and by process heat demand for heating and drying. In this work the recirculation of hot process water is examined as a means for an improved energetic efficiency.

Recirculation of process water was examined on a laboratory scale by separation of process water and subsequent re-use in the following experiment. HTC experiments were performed at 220 °C. Effects of recirculation on the model compounds lignin and cellulose and on four types of biomass were investigated. The experiments reveal that organic acids in the liquid are concentrated by recirculation. Thereby dehydration reactions during HTC treatment are presumably catalyzed which causes a decrease of functional groups in HTC coal. Thus dewaterability and calorific value of the coal is increased. Moreover, a rise in carbon yield is observed which is presumably provoked by additional polymerization of dissolved substances. Thereby the energetic yield increases by up to 10 %.

Dewatering of coal samples was examined at temperatures of 10-170 °C. A considerably lower water content can be observed at elevated temperature which decreases further by subsequent evaporation. Thereby, process heat demand for drying declines substantially. Heat recovery by recirculation of hot process water was examined by process modeling and proves to be very efficient. Based on the model and the experimental results an overall process efficiency of 80 % is calculated for the HTC process.

Zusammenfassung

Bei der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) wird die Energiebilanz maßgeblich durch die Lösung von organischen Substanzen im Prozesswasser und durch den Wärmebedarf für Aufheizung und Trocknung beeinflusst. In der vorliegenden Arbeit wird die Rückführung von heißem Prozesswasser als Möglichkeit für die Verbesserung der energetischen Effizienz untersucht.

Die Kreislaufführung von Prozesswasser wurde im Labormaßstab simuliert, indem Prozesswasser nach einem HTC Versuch abgetrennt wurde und anschließend beim darauffolgenden Versuch wiederverwendet wurde. Die HTC Experimente fanden bei 220 °C statt und die Effekte der Rückführung wurden für vier Biomassen sowie für die Modellsubstanzen Lignin und Cellulose untersucht. Bei Rückführungsversuchen zeigt sich, dass sich gelöste organische Säuren im Prozesswasser aufkonzentrieren. Vermutlich wird dadurch die bei der HTC stattfindende Dehydratisierung katalysiert, sodass es zu einem weiteren Abbau funktioneller Gruppen in der HTC Kohle kommt. Diese weist anschließend einen höheren Brennwert und eine bessere Entwässerbarkeit auf. Desweiteren wurde experimentell eine Erhöhung der Kohlenstoffausbeute beobachtet. Dies kann durch zusätzliche Polymerisation von im Prozesswasser gelösten Substanzen erklärt werden, wodurch die energetische Ausbeute um bis zu 10 % ansteigt.

Die mechanische Entwässerung von HTC Kohle wurde bei Temperaturen von 10-170 °C untersucht. Bei erhöhter Temperatur wird ein deutlich niedrigerer Wassergehalt erreicht, der nach dem Pressvorgang durch anschließende Nachverdampfung noch weiter reduziert wird. Dadurch sinkt der Prozesswärmebedarf für die Trocknung der Kohle beträchtlich. Die Wärmerückgewinnung durch Rückführung von heißem Prozesswasser wurde durch Prozessmodellierung untersucht und stellt sich als sehr effizient heraus. Auf Basis des Modells sowie der experimentellen Untersuchungen wird für das HTC Verfahren ein Wirkungsgrad von 80 % errechnet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung		
	1.1	Motivation für die Entwicklung des HTC Prozesses	1
	1.2	Problemstellung	2
	1.3	Gliederung der Arbeit	7
2	Gru	ındlagen der hydrothermalen Behandlung von Biomasse	9
	2.1	Hydrothermaler Abbau von Einzelsubstanzen	10
		2.1.1 Cellulose	11
		2.1.2 Hemicellulose	13
		2.1.3 Lignin	14
	2.2	Polymerisation von Zwischenprodukten	15
	2.3	Reaktionsordnung und Auswirkung der Konzentration	18
	2.4	Abbau ganzer Biomasse	18
	2.5	Eigenschaften der gebildeten Polymere	20
	2.6	Erwartete Effekte durch Rückführung von Prozesswasser	22
		2.6.1 Optimiertes HTC Verfahrensdesign	24
		2.6.2 Modell für Aufkonzentration	25
3	Ver	suchsaufbau und -durchführung zur Rückführung von Prozess-	
	was	sser	29
	3.1	Untersuchte Materialien	29
	3.2	Laborreaktor	32
	3.3	Versuchsdurchführung	34
		3.3.1 Phasentrennung, -quantifizierung und Probenahme	34
		3.3.2 Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen	37

4	Ergebnisse und Diskussion der Rückführungsversuche			
	4.1	Flüssigphase	42	
		4.1.1 Gesamter gelöster Kohlenstoff \ldots	42	
		4.1.2 Chemischer- und biologischer Sauerstoffbedarf $\ .\ .\ .\ .$	46	
		4.1.3 Konzentration der identifizierten Substanzen in der Flüssigphase	47	
		4.1.4 Anteil der Stoffgruppen am TOC	51	
		4.1.5 Zusammensetzung der nicht identifizierten Fraktion \ldots .	54	
	4.2	Feststoffphase	57	
		4.2.1 Ausbeute	57	
		4.2.2 Zusammensetzung der HTC Kohle	60	
		4.2.3 IR-Spektroskopie	63	
		4.2.4 Mechanische Entwässerbarkeit	67	
	4.3	Gasphase	69	
	4.4	Nebenversuche	71	
		4.4.1 Wärmefreisetzung	71	
		4.4.2 Säureversuche	73	
		4.4.3 Konzentrationsversuche	76	
	4.5	Kohlenstoffverteilung in Fest-, Flüssig- und Gasphase	77	
	4.6	Zusammenfassung der Beobachtungen	80	
	4.7	Auswirkungen der Prozesswasserrückführung auf energetische Kenn-		
		größen	80	
		4.7.1 Brenn- und Heizwert	82	
		4.7.2 Energetische Ausbeute	82	
	4.8	Aufsalzung	86	
5	Med	hanische Entwässerung von HTC Kohle	93	
	5.1	Grundlagen der mechanischen Entwässerung	94	
	5.2	Versuchsaufbau- und durchführung	97	
	5.3	Ergebnisse und Diskussion der Entwässerungsversuche	102	
	5.4	Übertragbarkeit der Entwässerungsergebnisse	108	

6	Opt	imierung der Energiebilanz unter Berücksichtigung der experi-	
	mer	tellen Ergebnisse	109
	6.1	Prozesskonzepte	109
	6.2	Motivation für das verwendete Prozessmodell	111
		6.2.1 Verfahrensschritte mit größtem Wärmebedarf	111
		6.2.2 Detaillierte Beschreibung des Modells	114
	6.3	Simulationsergebnisse	118
	6.4	Umwandlungswirkungsgrade für die untersuchten Biomassen \ldots .	121
	6.5	Zusammenfassung der Simulationsergebnisse	122
7	Zus	ammenfassung und Ausblick	125

Anhang

\mathbf{A}	Ana	lytik		129		
	A.1	Festst	offphase	. 129		
	A.2	Flüssi	gphase	. 131		
	A.3	Gasph	lase	. 132		
	A.4	Fasera	nalytik	. 133		
в	Ber	echnui	ng von Zielgrößen	135		
С	Messunsicherheit					
	C.1	Allgen	neine Überlegungen zur Messunsicherheit und Übertragbarkeit	. 137		
	C.2	Berech	nnung von Mittelwert und Standardunsicherheit	. 139		
	C.3	Statis	tische Testverfahren	. 139		
		C.3.1	F-Test	. 139		
		C.3.2	t-Test:	. 142		
		C.3.3	Bestimmtheitsmaß	. 142		
	C.4	Fehler	fortpflanzung und Korrelation	. 143		
		C.4.1	Berechnung der Elementarzusammensetzung	. 144		
		C.4.2	Energetische Ausbeute bezogen auf den Brennwert	. 144		
		C.4.3	Energetische Ausbeute bezogen auf den Heizwert	. 145		
	C.5	Übert	ragbarkeit der Messgrößen und systematische Fehler	. 146		
		C.5.1	Systematische Messabweichungen	. 146		
		C.5.2	Massenbilanzen	. 147		
D	Gle	ichung	en für das Anlagenmodell	149		
\mathbf{E}	Ver	suchsa	nleitung und -protokoll	153		
\mathbf{F}	For	melzei	chen	155		
Li	terat	urverz	zeichnis	157		

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verfahrensschritte und Massenströme beim HTC Verfahren	4
1.2	Chemische und thermische Enthalpie beim HTC Prozess $\ .\ .\ .$.	5
1.3	Verhältnis von Trocknungsenthalpie und Verbrennungsenthalpie von	
	HTC Kohle	6
2.1	Stoffeigenschaften von Wasser	9
2.2	Abbau des Cellulosepolymers	11
2.3	Abbau des Xylanpolymers	13
2.4	Abbau von Lignin	14
2.5	Reaktionsschema für Abbau von Biomasse	19
2.6	Massenströme beim HTC Verfahren bei Wasserrückführung	24
2.7	Kennfeld für Abwassermenge im HTC Prozess	25
2.8	Erwartete Konzentrationssteigerung bei Rückführung	27
3.1	Laborreaktor	32
3.2	Temperaturprofil	34
4.1	Konzentration des TOC bei Biomasse	42
4.2	Konzentration des TOC bei Modellsubstanzen \hdots	43
4.3	Auswirkung Faserzusammensetzung auf gelösten Kohlenstoff $\ .\ .\ .$	45
4.4	TOC, CSB und BSB des Prozesswassers	46
4.5	Konzentration gelöster Analyten für Holz	48
4.6	Konzentration von Essig- und Glycolsäure	49
4.7	Konzentration von HMF und Furfural	50
4.8	Anteil der Stoffgruppen am TOC bei Biomassen \hdots	52
4.9	Anteil der Stoffgruppen am TOC bei Cellulose \hdots	53
4.10	Größenausschlusschromatogramm von Flüssigproben $\hfill \hfill \$	55
4.11	Feststoffausbeute bei Modellsubstanzen	58
4.12	Verlauf der Massenausbeute bei Rückführung	58

4.13	Feststoffausbeuten bei Biomassen	59
4.14	Van Krevelen Diagramm bei Holz und Laub	61
4.15	Van Krevelen Diagramm bei Bagasse und leeren Fruchtständen	61
4.16	Van Krevelen Diagramm bei Cellulose und Lignin	62
4.17	Zusammenhang der Reaktionsintensität von der Biomassezusammen-	
	setzung	63
4.18	IR-Spektrogramm bei Holz	64
4.19	IR-Spektrogramm bei Bagasse	65
4.20	IR-Spektrogramm bei Säureversuchen	66
4.21	IR-Spektrogramm bei Cellulose	67
4.22	Erreichter Wassergehalt nach mechanischer Entwässerung	68
4.23	Korrelation von Wassergehalt und Sauerstoffgehalt	68
4.24	Prozessgasvolumen	69
4.25	Prozessgasausbeuten	70
4.26	Wärmefreisetzung beim HTC Prozess	72
4.27	Van Krevelen Diagramm von Säureversuchen mit Pappelholz	73
4.28	Van Krevelen Diagramm von Säureversuchen mit Bagasse	74
4.29	Ausbeuten bei Konzentrationsversuchen	77
4.30	Abwassermenge	78
4.31	Kohlenstoffverteilung nach Phasen	79
4.32	Interaktionen der Stoffgruppen im rückgeführten Wasser	81
4.33	Ausbeuten von HTC Kohle aus Holz	83
4.34	Ausbeuten von HTC Kohle aus Bagasse	84
4.35	Ausbeuten von HTC Kohle aus leeren Fruchtständen	85
4.36	Ausbeuten von HTC Kohle aus Laub	85
4.37	Aschekonzentration und Ausbeute	87
4.38	Aschezusammensetzung und Elementausbeute	88
5.1	Stoffwerte von Wasser	96
5.2	Wassergehalte bei der MTE von Braunkohle	97
5.3	Laborpresse	98
5.4	Versuchsaufbau für Laborpresse	99
5.5	Versuchsdesign	101
5.6	Lineares Modell	105
5.7	Erweitertes Modell	106
5.8	Vorhergesagter Wassergehalt	107

6.1	Verhältnis von abgeführtem Wasserdampf und Kohlendioxid $\ .$ 113
6.2	Anlagenentwurf
6.3	Kenngrößen des HTC Verfahrens
C.1	Beispiel für Anwendung des F-Tests
E.1	Detaillierte Versuchsanleitung
E.2	Detailliertes Versuchsprotokoll

Tabellenverzeichnis

3.1	Typische Wassergehalte der verwendeten Biomassen
3.2	Untersuchte Biomassen
3.3	Charakterisierung der Biomassen
3.4	Durchgeführte Analysemethoden
3.5	Versuchsübersicht
3.6	Versuchsparameter
4.1	Konzentrationen des gelösten Kohlenstoffs
4.2	TOC, CSB und BSB des Prozesswassers
4.3	pH Werte des Prozesswassers 50
4.4	Aufkonzentration organischer Säuren
4.5	Feststoffausbeuten bei Rückführungsversuchen
4.6	Feststoffausbeuten bei Säureversuchen
4.7	Brenn- und Heizwerte
4.8	Ascheschmelzverhalten
5.1	Varianzanalyse
5.2	Modellkoeffizienten
6.1	Kenngrößen des HTC Prozesses
A.1	Faseranalyse
C.1	Berechnungsmethode für Standardunsicherheit des Brennwerts 145
C.2	Berechnungsmethode für Standardunsicherheit des Heizwerts 146

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation für die Entwicklung des HTC Prozesses

Die Behandlung von Biomasse in heißem Wasser wird seit einhundert Jahren intensiv erforscht. Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts versuchte Bergius (1913) damit die natürliche Kohleentstehung nachzuvollziehen. Ziel der hydrothermalen Behandlung war später die Lösung von Zuckern im Wasser (Bobleter, 1994) sowie die Herstellung eines hochwertigen flüssigen (Goudriaan und Peferoen, 1990) bzw. gasförmigen (Amin et al., 1975) Brennstoffs. Im Jahr 2007 wurde die hydrothermale Carbonisierung (HTC) öffentlichkeitswirksam zur Begrenzung der ansteigenden atmosphärischen Kohlendioxidkonzentration vorgeschlagen (Titirici et al., 2007). Seitdem wird der HTC Prozess hierfür vor allem im deutschsprachigen Raum entwickelt.

Beim HTC Verfahren handelt es sich um ein Veredelungsverfahren, bei dem Biomassereststoffe in einen braunkohleähnlichen Festbrennstoff umgewandelt werden, mit dem fossile Brennstoffe ersetzt werden können. Alternativ wird die Möglichkeit untersucht, die erzeugte HTC Kohle als Bodenhilfsstoff und zur Kohlenstoffsequestrierung zu verwenden. Diese Option wird durch die Entdeckung der Terra Preta motiviert (Sombroek et al., 2004), ein durch Zugabe von pyrolytischem Kohlenstoff anthropogen veränderter Boden.

Entscheidend für die energetische Nutzung ist insbesondere ein verbessertes Entwässerungsverhalten der HTC Kohle, wodurch ein großer Teil des Wassers nach der Reaktion in flüssiger Form abgepresst werden kann. Dadurch ist das HTC Verfahren vor allem für sehr feuchte lignocellulosehaltige Biomassen geeignet, die weder effizient thermo-chemisch (direkte Verbrennung) und zurzeit auch nicht effizient biochemisch (Biomethan, Bioethanol) umgewandelt werden können. Mit dem Verfahren verknüpft sich somit die Hoffnung, in Zukunft auch existierende Biomasseströme energetisch zu erschließen, die momentan noch kaum genutzt werden (Stemann et al., 2012).

Bei der HTC findet keine Umwandlung in einen Energieträger mit günstigem flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustand statt. Trotzdem handelt es sich um ein Veredelungsverfahren, da sich die Eigenschaften des Festbrennstoffs im Vergleich zur Ausgangsbiomasse verbessern. Durch den chemischen Umbau erhöht sich die biologische Stabilität deutlich (Steinbeiss et al., 2009), sodass die Kohle besser gelagert, bzw. auch sequestriert werden kann. Durch die hydrothermale Behandlung verbessert sich außerdem die Vermahlbarkeit der HTC Kohle (Tremel et al., 2012) im Vergleich zur Biomasse. HTC Kohlestaub kann zu Pellets gepresst werden und als Schüttgut bzw. in Form von Staub auch pneumatisch transportiert werden.

Eine potentielle Anwendung ergibt sich weiterhin in einem sehr restriktiven Klimaschutzszenario, bei dem nur mit Hilfe von negativen Kohlendioxidemissionen die erforderlichen Klimaschutzziele erreicht werden können (Edenhofer et al., 2009). Hier könnte Biomasse dezentral mit einer hohen Kohlenstoffeffizienz in gut transportierbare HTC Kohle umgewandelt werden. Anschließend könnte HTC Kohlestaub zentral mit Hilfe von druckaufgeladener Flugstromvergasung zunächst effizient und unter sehr geringer Teerentwicklung in ein Synthesegas umgewandelt werden (Tremel et al., 2012). Durch Druckwechselabsorption könnte aus dem unter Druck stehenden Synthesegas Kohlendioxid effizient abgeschieden und gelagert werden, während das wasserstoffreiche Synthesegas für die Stromerzeugung oder Kraftstoffherstellung genutzt werden könnte.

1.2 Problemstellung

Bei der hydrothermalen Carbonisierung wird Biomasse in Wasser auf eine Temperatur zwischen 180-250 °C aufgeheizt, wobei eine höhere Temperatur eine geringere Massenausbeute und energetische Ausbeute zur Folge hat, aber auch eine Kohle mit einem höheren Kohlenstoffgehalt. Die Biomasse muss vom Wasser bedeckt sein und damit das Wasser nicht verdampft, muss der Prozess in einem druckfesten Gefäß stattfinden. Neben der Prozesstemperatur kann weiter die Prozessdauer und das Verhältnis von Wasser zu Biomasse frei gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, wie in Kapitel 3 erläutert, ein Standardprozess definiert. Hier wird die Suspension auf 220 °C aufgeheizt und die Temperatur über 4 Stunden gehalten.

Für eine effiziente Prozessführung sollte die Menge an Wasser so niedrig wie möglich gewählt werden, da sich bei einer höheren Verdünnung einerseits mehr organisches Material im Wasser löst (siehe Kapitel 4.4.3) und andererseits mehr Wasser aufgeheizt werden muss. Biomassereststoffe weisen im Allgemeinen jedoch eine geringe Schüttdichte auf, sodass aufgrund der Hohlräume viel Wasser notwendig ist, um die Biomasse komplett zu bedecken. Für den Standardprozess wurde das Massenverhältnis von Wasser zur Trockensubstanz der Biomasse auf 5 festgelegt. Bei diesem Verhältnis sind die untersuchten Biomassereststoffe gerade noch vom Wasser bedeckt. Neben der Behandlung von Biomasse in flüssigem Wasser wird auch die Behandlung in einer Dampfathmosphäre diskutiert (Serfass, 2011). Dieser Prozess, angelehnt an das Fleissner-Verfahren (Fleissner, 1926), ist aber nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Neben dem erwünschten Produkt, der HTC Kohle, entsteht weiter ein Prozessgas und eine Flüssigphase, die sich mit dem zugegebenen Wasser zum Prozesswasser vermischt. Bei den oben definierten Bedingungen liegt die Massenausbeute bezogen auf die eingesetzte trockene Biomasse bei 60 % im Feststoff, bei 30% in der Flüssigphase und bei 10 % in der Gasphase.

Für die Herstellung eines hochwertigen Energieträgers müssen bei der HTC mindestens drei Prozessschritte stattfinden. Die Biomasse und das Wasser müssen auf Reaktionstemperatur aufgeheizt (1) werden. Als Produkt entsteht nach der Reaktion ein Kohleschlamm. Dieser muss mechanisch entwässert (2) und anschließend getrocknet (3) werden.

Die Massenströme und Prozessschritte sind in Abbildung 1.1 für die Standardbedingungen dargestellt. Dabei fällt insbesondere der sehr große Abwasserstrom auf, welcher den Massenstrom der Kohle um den Faktor 8 übertrifft.

Ziel des HTC Prozesses ist, die Biomasse möglichst effizient in HTC Kohle umzuwandeln. Dies bedeutet, dass sich die in der Biomasse gespeicherte Verbrennungsenthalpie möglichst vollständig in der HTC Kohle wiederfindet und außerdem nur ein



Abbildung 1.1: Verfahrensschritte und Massenströme beim HTC Verfahren (Annahmen: Wassergehalt der Biomasse von 55%, Massenverhältnis Wasser zu trockener Biomasse von 5:1 während der Reaktion, mechanische Entwässerung auf einen Wassergehalt von 40 %).

Minimum an Hilfsenergie benötigt wird, um die notwendigen Prozessschritte auszuführen. Ein Maß für die Effizienz eines Prozesses ist dabei der Wirkungsgrad. Dieser kann für den HTC Prozess definiert werden als die in der HTC Kohle gespeicherte Verbrennungsenthalpie bezogen auf die Summe der in der Biomasse gespeicherten Verbrennungsenthalpie und der für die Durchführung des Prozesses notwendigen Hilfsenergie.

Bei der Verfolgung des Ziels einer möglichst hohen Prozesseffizienz stellen sich grundsätzlich zwei Probleme. Erstens lösen sich große Mengen an organischer Substanz im Prozesswasser und damit auch ein großer Teil der in der Biomasse gespeicherten Verbrennungsenthalpie. Bei den oben definierten Standardbedingungen handelt es sich dabei um rund 15 % bezogen auf die Verbrennungsenthalpie der eingesetzten Biomasse. Wenn dieser Anteil nicht energetisch genutzt wird, stellt er einen großen Verluststrom dar. Das mit organischer Substanz hochbelastete Wasser bedarf außerdem einer aufwendigen Reinigung, die sich für den HTC Prozess als einer der kritischsten Aspekte herausstellen könnte. Zweitens ist für die Aufheizung der großen Mengen an Prozesswasser viel Hilfsenergie notwendig. Wenn die im Wasser gespeicherte Energie nicht zurückgewonnen werden kann, stellt diese ebenfalls einen Verluststrom dar.



 $H_{\text{therm, Kohle}}$

Abbildung 1.2: Abschätzung der chemischen und thermischen Enthalpie im Kohle- und Wasserstrom (Annahmen: HTCReaktion und mechanische Entwässerung bei 220 Abschätzung Verbrennungs-°C, enthalpie der gelösten Organik: = $H_{chem,Biomasse}$ - $H_{chem,Wasser}$ $H_{chem,Kohle} - \Delta H_{Reaktion}$).

Abbildung 1.2 stellt den Versuch dar, die wichtigsten Enthalpieströme bei der HTC für den Standardprozess in ihrer relativen Größenordnung gegenüberzustellen. Dabei ist der thermische Anteil H_{therm} die in Form von sensibler Wärme gespeicherte Enthalpie (definiert als der zweite Summand $c \cdot \Delta T$ in Gleichung D.5). H_{chem} ist definiert als die in chemischer Form gespeicherte Verbrennungsenthalpie (bezogen auf die Enthalpie im Referenzpunkt H_0 der Verbrennungsprodukte Kohlendioxid und Wasser; Gleichung D.5). Angenommen wurden adiabate Reaktionsbedingungen. Nach der Reaktion wird zwischen den in der Kohle und im Prozesswasser vorhandenen Enthalpieströmen unterschieden. Die Verbrennungsenthalpie der Biomasse und der HTC Kohle sowie die Reaktionsenthalpie ist bekannt, nicht jedoch die der gelösten organischen Stoffe im Prozesswasser. Deshalb wurde die in der Flüssigphase gespeicherte Verbrennungsenthalpie, wie in der Bildunterschrift zu Abbildung 1.2 beschrieben, abgeschätzt. Die Verbrennungsenthalpie der Gasphase ist beinahe Null, da sie hauptsächlich aus Kohlendioxid besteht. Aufgrund des kleinen Massenstroms kann auch die Wärmekapazität der Gasphase vernachlässigt werden.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich ein großer Teil sowohl der thermischen als auch der chemischen Enthalpie im Prozesswasser wiederfinden. Zusammen machen sie etwa 40 % des gesamten Enthalpiestroms nach der Reaktion aus, sodass der Wirkungsgrad der hydrothermalen Carbonisierung ohne deren Nutzung nur bei rund 60 % läge. Durch die Rückführung von heißem Prozesswasser ließe sich jedoch ein großer Teil der Enthalpie zurückführen und der Anteil an gelöster organischer Substanz ließe sich durch weitere Polymerisation verringern.

Neben der Aufheizung ist vor allem noch für die Trocknung der HTC Kohle viel Wärme notwendig. Abbildung 1.3 zeigt das Verhältnis der Enthalpie, die für die



Abbildung 1.3: Verhältnis von Trocknungsenthalpie von HTC Kohle bis auf einen Wassergehalt von 10 % zur Verbrennungsenthalpie aufgetragen über dem Wassergehalt nach der mechanischen Entwässerung (Annahmen: Brennwert von HTC Kohle ist 25 MJ/kg, Verdampfungsenthalpie für anhaftendes Wasser ist 2,25 MJ/kg.)

Trocknung der HTC Kohle bis auf einen Wassergehalt von 10 % aufgewendet werden muss, zur Verbrennungsenthalpie der trockenen HTC Kohle. Wenn für die Bereitstellung dieser Wärme HTC Kohle oder ein anderer Energieträger verwendet würde, nähme der Hilfsenergiebedarf weiter zu und damit der Wirkungsgrad des HTC Prozesses weiter ab. Es wird damit deutlich, dass die HTC Kohle mechanisch möglichst weitgehend entwässert werden sollte. Vom Verfahren der Mechanisch-Thermischen Entwässerung von Braunkohle ist dabei bekannt, dass bei einer höheren Entwässerungstemperatur der erreichbare Wassergehalt deutlich abnimmt (Bergins, 2003; Berger, 2002). Dies begründet sich in der abnehmenden Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte von Wasser bei steigender Temperatur.

Eine mechanische Entwässerung der HTC Kohle bei Reaktionstemperatur und die Rückführung von heißem Abwasser in den Prozess zeichnete sich somit durch vier Vorteile aus:

- Die Verluste durch im Prozesswasser gelöste Organik würden verringert,
- der größte Teil der Wärme würde zurückgeführt,
- der Trocknungsaufwand der Kohle würde verringert
- und die Menge an Abwasser würde reduziert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, neben der mechanischen Entwässerung bei Reaktionstemperatur, die Auswirkungen der Rückführung von heißem Prozesswasser auf den HTC Prozess zu untersuchen und energetisch zu bewerten.

1.3 Gliederung der Arbeit

In Kapitel 2 wird auf den Stand der Forschung beim hydrothermalen Abbau von Biomasse eingegangen und ein Modell für die Aufkonzentration gelöster Substanzen wird vorgestellt. Kapitel 3 stellt die experimentellen Grundlagen der Rückführungsversuche dar und erläutert die Auswahl der Versuchsparameter. Die Versuchsergebnisse der Rückführungsversuche bilden den Schwerpunkt der Arbeit und werden in Kapitel 4 ausführlich erläutert und diskutiert. Anschließend werden in Kapitel 5 die Grundlagen und Versuchsergebnisse der mechanischen Entwässerung von HTC Kohle bei erhöhter Temperatur beschrieben. Abschließend wird in Kapitel 6 ein HTC Anlagenmodell vorgestellt. In dieses fließen die zuvor vorgestellten experimentellen Ergebnisse ein und der Hilfswärmebedarf wird durch Simulation von Stoff- und Enthalpieströmen berechnet. Zuletzt werden die erzielten Ergebnisse in Kapitel 7 zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftige Arbeiten gegeben. Nach der verwendeten Literatur werden im Anhang die Analysemethoden vorgestellt und es wird detailliert auf die Fehlerrechnung eingegangen. ____

Kapitel 2

Grundlagen der hydrothermalen Behandlung von Biomasse

Bei hohen Temperaturen verändern sich die für chemische Reaktionen relevanten Stoffeigenschaften von Wasser deutlich. Hinsichtlich der Eignung von Wasser als Reaktionsmedium und Reaktionspartner sind vor allem die Zunahme des Ionenprodukts und die Abnahme der Dielektrizitätskonstante ausschlaggebend, welche in Abbildung 2.1 über den für die HTC relevanten Temperaturbereich dargestellt sind.



Abbildung 2.1: Stoffeigenschaften von Wasser im für die HTC relevanten Temperaturbereich (Grigull, 1983).

Aufgrund der Zunahme des Ionenprodukts erhöht sich die Konzentration von Hydroxyl- und Hydroniumionen. Somit nehmen in heißem Wasser sowohl bei säureals auch bei basekatalysierten Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeiten zu. Dies beeinflusst insbesondere Dehydratationsreaktionen, die durch Hydroxyl- oder Hydroniumionen katalysiert werden (Kuster, 1990; Xiang et al., 2004).

Die Dielektrizitätskonstante von Wasser nimmt über einen weiten Temperaturbereich ab. Dadurch verändert sich das Lösungsverhalten von Wasser von einem polaren Lösungsmittel hin zu einem unpolaren Lösungsmittel. Bei einer Temperatur von 200 °C hat Wasser nur noch eine Dielektrizitätskonstante von 30, was in etwa der von Methanol bei Umgebungsbedingungen entspricht. Dadurch lösen sich auch unpolare Stoffe beim Abbau von Biomasse, die bei Umgebungsbedingungen nicht löslich wären, während die Löslichkeit für Salze abnimmt (Kruse und Dinjus, 2007a).

Für die Prozessführung stellen sich aus verfahrenstechnischer Sicht bei abnehmender Löslichkeit deshalb sowohl beim Aufheizvorgang als auch beim Abkühlvorgang Herausforderungen: Salze können bei hohen Temperaturen ausfallen und im Reaktor zu Verstopfungen führen (Kruse und Dinjus, 2007b). Andererseits können unpolare gelöste Stoffe beim Abkühlvorgang zu Feststoffablagerungen führen.

2.1 Hydrothermaler Abbau von Einzelsubstanzen

Biomassen bestehen überwiegend aus polymerisierten Zuckern. Holz oder Graspflanzen bestehen dabei in etwa zu 50 % aus Cellulose, zu 25 % aus Hemicellulose und zu 20 % aus Lignin. Die verbleibende Masse setzt sich aus mineralischen Substanzen und aus Wachsen, Terpenen, Tanninen, Fettsäuren und Proteinen zusammen (Bobleter, 1994).

Bei der hydrothermalen Behandlung kommt es zur Ausbildung eines komplexen Reaktionsnetzwerks. Um dieses näher zu verstehen, wurden in der Vergangenheit viele Studien mit den extrahierten Bausteinen sowie mit den ersten bekannten Zwischenprodukten durchgeführt. Aufgrund der Vielzahl der parallel möglichen Reaktionen nimmt die Komplexität jedoch schnell zu. Diese wird darüber hinaus durch den komplexen Aufbau der Biomasse noch weiter erhöht. Im Folgenden soll ein Überblick über die bekannten Reaktionsmechanismen und ersten Zwischenprodukte beim hydrothermalen Abbau der Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin gegeben werden.

2.1.1 Cellulose

Der hydrothermale Abbau von Cellulose folgt einem Hauptreaktionspfad, bei dem über die Zwischenprodukte Glucose und 5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd (HMF), Lävulinsäure und Ameisensäure gebildet wird. Schematisch ist der Reaktionspfad in Abbildung 2.2 dargestellt und die Reaktionsschritte werden im Folgenden näher erläutert.



Abbildung 2.2: Umwandlung des Cellulosepolymers zu den Endprodukten Lävulinsäure und Ameisensäure über die Zwischenprodukte Glucose und HMF.

Cellulose besteht aus Glucoseeinheiten die über die 1-4 glycosidische Verbindungen verknüpft sind. Darüber hinaus bilden sich Wasserstoffbrücken innerhalb des Cellulosemoleküls zwischen O6...H2 und O5...H3 aus (Watanabe et al., 2006). Weitere intermolekulare Wasserstoffbindungen führen zu einer kristallinen Form der Cellulose.

Bei hohen Temperaturen lässt die Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken nach. Es wurde gezeigt, dass die intramolekularen Wasserstoffbindungen bei einer Temperatur von 220 °C stark abnehmen (ebd.). Unter hydrothermalen Bedingungen kann Wasser sowohl die kristalline Struktur als auch die glycosidische Bindung aufbrechen (Peterson et al., 2008). Durch die Hydrolyse wird jeweils ein Wassermolekül pro glycosidischer Verbindung verbraucht und es entstehen Glucosemoleküle. Bei einem hydrothermalen Abbau ist ein deutlicher Überschuss an Wasser im Vergleich zur Biomasse vorhanden, und durch weitere Dehydratisierungsreaktionen wird insgesamt mehr Wasser freigesetzt als verbraucht wird. Es kann somit bei der Hydrolyse trotz einer bimolekularen Reaktion von einer pseudo-ersten Reaktionsordnung ausgegangen werden (Bobleter, 1994).

Dass die Kinetik der Reaktion etwa der ersten Ordnung entspricht, wurde anhand von Cellobiose gezeigt (ebd.). Dies ist insbesondere interessant, da neben dem hydrothermalen Abbau auch der säurekatalysierte Abbau gut erforscht ist. Bei niedrigen pH-Werten durch Zugabe mineralischer Säuren ist die Reaktionskinetik direkt von der Konzentration der Hydroniumionen abhängig (ebd.). Durch den weiteren Abbau der Glucose zu organischen Säuren nimmt die Konzentration der Hydroniumionen stark zu und der pH-Wert beträgt etwa 3. Durch den Nachweis des Reaktionsverlaufs erster Ordnung konnte gezeigt werden, dass es keinen autokatalytischen Effekt gibt (Bobleter, 1994). Dies lässt den Schluss zu, dass es bezüglich des Abbaus der glycosidischen Bindung einen pH-Wert unabhängigen Bereich gibt (ebd.).

Glucose und Fructose werden durch Isomerisierung unter hydrothermalen Bedingungen leicht ineinander umgewandelt. Diese Hexosen bilden damit das erste wichtige Zwischenprodukt. Für die Untersuchung des weiteren Reaktionsverlaufs wurden diese Substanzen in einer Vielzahl von Studien als Modellsubstanzen für den hydrothermalen Abbau herangezogen.

Nach der Bildung von Glucose und Fructose ist der Hauptreaktionspfad die Dehydratisierung der Hexosen zu HMF. Dieses ist ein in der Chemieindustrie vielseitig einsetzbarer Rohstoff. Der hydrothermale Abbau von Hexosen zu HMF ist dementsprechend detailliert untersucht worden, wobei mehrere Reaktionsmechanismen diskutiert werden (Antal et al., 1991b; van Dam et al., 1986; Heyns und Hauber, 1970; Kuster, 1975). Während der Dehydratisierung werden nacheinander drei Wassermoleküle abgespalten. Somit existieren Zwischenprodukte, die allerdings sehr reaktiv sind und deshalb kaum nachgewiesen werden können. Die Reaktion wird durch hinzugegebene oder während der Reaktion gebildete Säure katalysiert (Kuster, 1990; Xiang et al., 2004). Nach der Dehydratisierung folgt ein weiterer Reaktionsschritt, bei dem HMF rehydriert wird und in gleichen Verhältnissen Lävulinsäure und Ameisensäure bildet. Diese Substanzen sind stabil. Das theoretische Maximum an Lävulinsäure bezogen auf Hexosen als Ausgangssubstrat liegt bei 72 Gew.%. Dieses Maximum kann bei Unterdrückung von Polymerisationsreaktionen zu 70-80 % erreicht werden (Hayes et al., 2008). Während der Reaktionsabfolge kommt es sowohl zu Hydrolyse als auch Dehydratisierung, sodass insgesamt kein Wasser gebildet wird.

2.1.2 Hemicellulose

Hemicellulose besteht aus polymerisierten Pentosen und Hexosen, wobei der wichtigste Baustein Xylan ist. Dieses ist aus Xylosemolekülen aufgebaut, die über eine glycosidische Bindung verknüpft sind. Der Abbau von Xylan ist dem der Cellulose sehr ähnlich und ist in Abbildung 2.3 dargestellt.



Unter hydrothermalen Bedingungen wird die glycosidische Bindung aufgebrochen und es bildet sich Xylose in einer Reaktion erster Ordnung (Carrasco und Roy, 1992). Aus der Xylose bildet sich durch säurekatalysierte Dehydratisierung Furfural, wobei drei Wassermoleküle pro Xylosemolekül abgespalten werden. Nebenprodukte sind dabei u.a. Ameisensäure, Milchsäure, Glyceraldehyd und Glycolaldehyd (Antal et al., 1991a). Die Ausbeute an organischen Säuren beim hydrothermalen Abbau von Xylose kann bis zu 20 % betragen, wobei deren Bildung unter alkalischen Bedingungen gefördert wird (Oefner et al., 1992). Dabei entsteht bei einer Temperatur von 220 °C Essigsäure mit einer Ausbeute von 2,5 %, Glycolsäure mit 4% und Ameisensäure mit 7%. Als Reaktionsmechanismus wird die Entstehung von C1-C3 Säuren über ein unbekanntes Intermediat und parallel über Aldehyde und Ketone vorgeschlagen (ebd.). Durch die Bildung von organischen Säuren ist ein katalytischer Effekt auf die Bildung von Furfural zu erwarten (Gosselink et al., 2006). Ein weiterer Mechanismus ist die Bildung von Essigsäure aus Pentosan mit zwei Acetylgruppen durch Hydrolyse zu Pentosan und Essigsäure (Zeitsch, 2000a).

2.1.3 Lignin

Lignin besteht aus den Bausteinen Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol, die vor allem über $\beta - O - 4$ Aryletherbindungen verknüpft sind (Pandey und Kim, 2011). Ein exaktes Verständnis der Reaktionspfade beim hydrothermalen Abbau von Lignin existiert noch nicht, was vor allem durch den komplexen und noch nicht vollständig bekannten Aufbau von Lignin begründet ist (Kleinert und Barth, 2008). Außerdem sind für den Abbau von Lignin deutlich höhere Temperaturen notwendig als beim Abbau von Kohlenhydraten (Kruse, 2011).



Abbildung 2.4: Ein möglicher Reaktionspfad für die Bildung phenolischer Monomere aus Lignin (Liu et al., 2006; Toor et al., 2011).

Es wird angenommen, dass die Etherbindung beim hydrothermalen Abbau relativ schnell aufbricht. $\beta - O - 4$ verknüpfte Modellsubstanzen wurden in überkritischem

Methanol bei 270 °C innerhalb von 15 Minuten komplett abgebaut (Tsujino et al., 2003). Als Reaktionsmechanismus wird eine zweifache Hydrolyse vorgeschlagen, die von basischen Reaktionsbedingungen katalysiert wird. Sie ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei entstehen in einem ersten Schritt Methoxyphenole, die im weiteren Verlauf zu Phenolen hydrolysiert werden (Toor et al., 2011). Ein relativ stabiles Produkt ist Guaiacol, welches in Wasser bei 400 °C erst innerhalb von zwei Stunden in phenolische Verbindungen umgewandelt wird (Wahyudiono et al., 2007). Die Lösung von Intermediaten in Phenol stabilisiert die Produkte (Kleinert und Barth, 2008).

2.2 Polymerisation von Zwischenprodukten

Die Polymerisation von Zwischenprodukten ist ein bekanntes Phänomen bei der Umwandlung von Biomasse. Die meisten Umwandlungsprozesse für Biomassen haben ein flüssiges Produkt (Flashpyrolyse, hydrothermale Verflüssigung, Solvolyse, Bioraffination) oder ein gasförmiges Produkt (Vergasung, hydrothermale Vergasung) zum Ziel.

Bei diesen Prozessen ist die Polymerisation von Zwischenprodukten zu vermeiden, da Polymere die Ausbeute der Zielprodukte verringern und gebildete Feststoffe verfahrenstechnische Probleme bereiten. Dies wird durch kurze Reaktionszeiten (Hayes et al., 2008), schnelle Aufheizzeiten (Chuntanapum et al., 2008), niedrige Konzentrationen (Kuster, 1990) oder durch die Polymerisation unterdrückende Lösungsmittel erreicht (van Dam et al., 1986; Hu et al., 2011; Hayes et al., 2008). Bei der HTC ist der Feststoff das Hauptprodukt und die Flüssigphase ein Neben- bzw. Abfallprodukt. Aus diesem Grund ist die Polymerisation ein gewünschter Effekt, der zu einer höheren Ausbeute an Feststoff und zu einer Verringerung der Abwasserproblematik beitragen kann.

Polymerisationsreaktionen können für alle Biomassebestandteile beobachtet werden. Als Reaktionsmechanismus findet vor allem die Polykondensation statt, z.B. die Veresterung eines Alkohols mit einer Carbonsäure unter Abspaltung von Wasser (Kneževic et al., 2009). Ein weiterer Mechanismus der Polymerisation ist die Aldolkondensation, bei der ebenfalls Wasser gebildet wird (Sevilla und Fuertes, 2009). Polymerisationsreaktionen wurden anhand von Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie deren Abbauprodukte detailliert untersucht und sind im Folgenden dargestellt.

<u>Cellulose</u>

Die Polymerisation von Zwischenprodukten beim hydrothermalen Abbau von Cellulose wurde von mehreren Forschergruppen detailliert untersucht. Heyns und Hauber (1970) beschreibt die Bildung eines braunen Polymerisats aus HMF in saurer Lösung. Die Bildung von Polymeren findet durch die Reaktion von Fructose, HMF und deren Zwischenprodukte statt. Es wird vermutet, dass die Polymerisation dabei neben der Temperatur vor allem von der Konzentration reaktiver Zwischenprodukten wie Hydroxyacetylfuran abhängt (Mercadier et al., 1981; van Dam et al., 1986), die aber kaum nachgewiesen werden können. Eine deutlich schnellere Kinetik der Weiterreaktion dieser Substanzen als deren Bildung könnte dieses Phänomen erklären (Kuster, 1990).

Es wird angenommen, dass HMF für Polymerisationsreaktionen während der hydrothermalen Vergasung wegen seiner funktionellen Gruppen eine Schlüsselrolle spielt (Chuntanapum und Matsumura, 2009). Patil und Lund (2011) vermuten, dass HMF mit 2,5-dioxo-6-hydroxy-hexanal über eine Aldol Addition/Kondensation reagiert. Kürzlich konnte jedoch gezeigt werden, dass zur Bildung von Huminen weniger die Polymerisation der Einzelsubstanzen Furfural und HMF beiträgt als die Polymerisation dieser Stoffe untereinander und mit der Vielzahl der weiteren gelösten Komponenten (Chuntanapum und Matsumura, 2010).

Wang et al. (2001) stellten bereits 2001 Kohlenstoffkugeln aus Zuckerlösung her. Als Mechanismus für die Bildung der Kugeln wird hier die Emulsionspolymerisation vorgeschlagen (Wang et al., 2001, 2002). Dabei entstehen in einem ersten Schritt Oligomere durch eine Polykondensation (Dehydrierung), die wiederum eine Emulsion mit dem Wasser bilden. Durch eine weitere Dehydrierung kommt es anschließend zu einer Partikelbildung in der Mizelle. Die Kugeln wachsen dann bis zu einer Größe im Mikrometerbereich, bis die Oligomere aus der Flüssigphase verbraucht sind (ebd.).

Yao et al. (2007) schlagen zwei verschiedene Mechanismen bei der Bildung von Kohlenstoffsphären aus Glucose und Fructose vor. Nach diesem Modell kommt es im ersten Fall nach (Sun und Li, 2004; Wang et al., 2001) zu einer intermolekularen Kondensation von Glucosemolekülen, zu polaren Oligomeren, die anschließend durch weitere Kondensation glatte Kohlenstoffsphären mit homogenen Oberflächen bilden. Im zweiten Fall bildet sich über die bereits vorgestellte dreifache intramolekulare Dehydratisierung HMF aus Fructose, welches zu kleinen unpolaren Kugeln polymerisiert. Anschließend kommt es zu einer Emulsion der unpolaren Kugeln im Wasser. Hier könnte der Stofftransport in die Emulsion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Die unpolaren Kugeln wachsen wiederum unter Wasserabspaltung zu größeren strukturierten Kugeln zusammen (Yao et al., 2007; Zhang et al., 2012). Baccile et al. (2009) konnten nachweisen, dass die Kohlenstoffsphären aus D-Glucose zu einem überwiegenden Teil aus einem Furannetzwerk bestehen.

Hemicellulose

Als Reaktionsmechanismus für die Bildung von Kondensationsprodukten wird die Reaktion von Furfural mit Aldehyden und Ketonen angegeben (Oefner et al., 1992). Furfural ist unter sauren Bedingungen instabil und polymerisiert mit sich selbst oder mit Zwischenprodukten bei der Dehydratisierung von Xylose (Carrasco und Roy, 1992). Dabei werden zwei Hauptreaktionen beschrieben (Zeitsch, 2000b): Im ersten Fall reagiert ein Furfuralmolekül mit dem ersten Intermediat beim Abbau von Xylose zu Furfuralxylose in einer Reaktion zweiter Ordnung. Im zweiten Fall reagieren zwei Furfuralmoleküle mit einem Intermediat. Eine Ausbeute von über 90 % Furfural aus Xylose wird erreicht, wenn das im sauren Milieu gebildete Furfural kontinuierlich abgezogen wird (Oefner et al., 1992) (z.B. über Verdampfung oder Lösung in einem organischen Lösungsmittel (Weingarten et al., 2011)). Die Harzbildung verläuft über Etherbildung von zwei Phenolfurfurylmolekülen unter Abspaltung von Wasser. Dieser Reaktionsmechanismus trägt bei der Furfuralproduktion aber in geringerem Maße zur Huminbildung bei als die Kondensation mit Furfuralintermediaten (Zeitsch, 2000b).

Lignin

Die durch Hydrolyse entstehenden Phenole und Methoxyphenole sind sehr reaktiv. Sie reagieren sehr schnell weiter und bilden wasserunlösliche Polymere mit einem großen molekularen Gewicht (Niu et al., 2011). Dies wird durch quantitative Messungen des sich lösenden Lignins bestätigt. So lösen sich etwa 30 % des Lignins in Wasser bei 300 °C innerhalb der ersten Minuten, die Menge bleibt anschließend aber konstant (Bobleter und Concin, 1979). Wenn Lignin in einer Mischung aus Wasser und Aceton gelöst wird, nimmt die Menge an gelöstem Lignin bei gleicher Temperatur erst zu, dann aber wieder ab durch Rückkondensationen gelöster Produkte (ebd.).

2.3 Reaktionsordnung und Auswirkung der Konzentration

Die Reaktionskinetik von Polymerisationsreaktionen hat eine höhere Ordnung, wenn mehrere Substanzen an der Reaktion beteiligt sind. Durch die Notwendigkeit des Zusammentreffens mehrere Substanzen nimmt die Reaktionskinetik bei einer niedrigeren Konzentration somit sehr schnell ab bzw. bei einer höheren Konzentration dementsprechend schnell zu.

Es wurde gezeigt, dass die stattfindenden Polymerisationsreaktionen beim Abbau der Modellsubstanzen der Biomasse und deren Zwischenprodukte höherer Ordnung sind (Chen et al., 1991; Chuntanapum und Matsumura, 2009). So bewirkt eine höhere Konzentration der Ausgangssubstanz Fructose eine niedrigere Ausbeute an HMF, da mehr Feststoff gebildet wird (van Dam et al., 1986; Hu et al., 2011).

Kneževic (2009) veränderte bei hydrothermalen Bedingungen die Ausgangskonzentration von Glucose zwischen 40 und 160 g/L und konnte nachweisen, dass die Ausbeute von wasser- und acetonlöslichen Stoffen bei Erhöhung der Konzentration von Glucose abnimmt, während die unlöslichen Produkte vierfach auf eine Ausbeute von 45 % ansteigen. Bei Versuchen mit HMF konnte bei niedrigen Konzentrationen von 0,02 mol/L keine Polymerisation zu Feststoff festgestellt werden, während die Feststoffausbeute bei einer Ausgangskonzentration von 0.14 mol/L 20 % betrug (Chuntanapum und Matsumura, 2009). Aufgrund dieser Beobachtung wird davon ausgegangen, dass die Polymerisationsreaktionen höherer Ordnung sind als die Lösungsreaktionen (Kneževic, 2009).

Da bei der HTC der aus den Polymerisationsreaktionen erzeugte Feststoff das Zielprodukt ist, sollte somit die Konzentration so hoch wie möglich gewählt werden, um eine große Feststoffausbeute zu ermöglichen.

2.4 Abbau ganzer Biomasse

In Abbildung 2.5 sind die wichtigsten Reaktionspfade- und mechanismen sowie die wichtigsten Zwischenprodukte dargestellt, die auf den beschriebenen Erkenntnissen aus Untersuchungen mit Modellsubstanzen basieren.



produkten und Reaktionsmechanismen nach (Chuntanapum und Matsumura, 2010; Oefner et al., 1992; Funke, 2012; Toor et al., 2011; Zeitsch, 2000a) (Darstellung der HTC Kohle nach (Chuntanapum und Matsumura, 2009)). Durch den hydrothermalen Abbau ganzer Biomasse erhöht sich die Komplexität der Reaktionen beträchtlich. Aufgrund der reaktiven Natur der gelösten Substanzen ist bei der gemeinsamen Lösung der reaktiven Abbauprodukte aus den verschiedenen Biomassebestandteile von einer verstärkten Polymerisation auszugehen, was die Feststoffausbeute auf Kosten der Flüssigausbeute erhöht.

Es sind jedoch auch weitere Interaktionen zu erwarten. Beobachtet werden konnte bei der schnellen Aufheizung von Holz auf 350 °C, dass Holz auch bei kurzen Reaktionszeiten von 5 Minuten nicht komplett gelöst wird und die lösliche Fraktion bei längeren Reaktionszeiten darüber hinaus wieder abnimmt (Kneževic, 2009). In einer modellhaften Vorstellung wird dabei von einer Primärkohle ausgegangen, die aus ungelöster Biomasse besteht, sowie von einer Sekundärkohle, der gebildete Feststoff aus polymerisierten Zwischenprodukten. Dies wird erklärt durch die höhere Reaktionsordnung der Polymerisation und Polykondensation (ebd.).

In einem aus einer Diamantzelle bestehenden Reaktor kann die Lösung von Cellulose, Lingin und Holz auch visuell untersucht werden (Hashaikeh et al., 2007). Dabei kann die Lösung von Lingin bei ca. 200 °C und die von Cellulose bei 300 °C beobachtet werden. Holz geht jedoch auch bei 300 °C nicht komplett in Lösung. Daraus wird geschlossen, dass polymerisierende Intermediate der schnell in Lösung gehenden Hemicellulose und des Lignins auf noch nicht gelösten kristallinen Cellulosepartikeln kondensieren. Dadurch kann kein Wasser zur Cellulose vordringen, was die Hydrolyse der Cellulose verhindert (ebd.). Übertragen auf die HTC bedeutet dies, dass sich die Menge an gelösten Stoffen zwar verringert, gleichzeitig aber die gewünschte Dehydratisierung der Cellulose verhindert wird.

2.5 Eigenschaften der gebildeten Polymere

Die gebildeten Polymere wurden von Kuster (1975) und weiteren Autoren als Humine bezeichnet. Humine werden in der Terminologie der Bodenkunde und Ökologie als biologisch schwer abbaubare wasserunlösliche Polymere in Böden und Gewässern bezeichnet. Die Bildung von Huminstoffen kann nicht vollständig beschrieben werden. Es wird jedoch angenommen, dass diese Stoffe sich aus einem Pool reaktiver Monomere bilden, die aus dem enzymatischen Abbau von Mikroorganismen stammen (MacCarthy, 2001). Aufgrund ihrer Heterogenität, dem aromatischen Aufbau und der großen Zahl an funktionellen Gruppen sind die beim hydrothermalen Abbau von Biomasse gebildeten Polymere den Huminstoffen sehr ähnlich, weshalb eine eingehendere Beschreibung dieser sehr gut erforschten Stoffgruppe sinnvoll erscheint. Innerhalb der beim hydrothermalen Abbau gebildeten Polymere sind die wasserlöslichen und wasserunlöslichen Substanzen zu unterscheiden.

Im Rahmen der Entwicklung der hydrothermalen Vergasung lag der Forschungsschwerpunkt auf der Bildung der wasserunlöslichen Polymere, da diese neben der Reduktion der Ausbeute auch verfahrenstechnische Probleme bereiten können (Antal et al., 2000). Bei der hydrothermalen Carbonisierung ist die Wasserlöslichkeit von Polymeren von entscheidender Bedeutung. Während wasserunlösliche Stoffe die Produktausbeute erhöhen, verringert sich die energetische Ausbeute durch wasserlösliche Polymere. Anders als die gelösten organischen Säuren können sie auch in einem potentiellen zweiten Prozessschritt der Biogaserzeugung anaerob nicht zufriedenstellend in Biomethan umgewandelt werden. Im Gegenteil sind sie vermutlich in hohem Maße für den großen Anteil der schlecht abbaubaren organischen Fraktion im Abwasser verantwortlich und stellen damit ein Hauptproblem des Verfahrens dar.

Huminstoffe werden untereilt in die wasserunlöslichen Humine, die bei einem pH > 2 löslichen Huminsäuren und die auch bei pH Werten < 2 noch löslichen Fulvosäuren. Die Wasserlöslichkeit der Fulvo- und Huminsäuren wird durch einen höheren Gehalt an Carboxyl- und Hydroxylgruppen und eine geringere Molmasse hervorgerufen. Bei der Lösung im Wasser bilden sie ein Polyanion durch mehrfache Dissotiation, weshalb auch große Moleküle von rund 100.000 g/mol noch wasserlöslich sind.

Die spezifischen funktionellen Gruppen weisen jedoch unterschiedliche Säurekonstanten auf. Der pKs-Wert der Carboxylgruppe liegt bei etwa 4, der der Phenolgruppe bei 8. Bei steigendem pH Wert dissoziiert eine größere Anzahl an funktionellen Gruppen. Größere Huminsäuren haben durchschnittlich eine geringere Dichte an Carboxylgruppen. Somit nimmt bei höheren pH-Werten die Molekülgröße der gelösten Huminsäuren zu (Kipton et al., 1992).

Kneževic (2009) konnte bei Versuchen mit Holz und Glucose wasser- und acetonlösliche Substanzen mit einer durchschnittlichen Molmasse von 600 g/mol nachwei-
sen, aber auch kleine Fraktionen mit bis zu 10.000 g/mol. Da Moleküle mit einer solchen Molekülgröße biologisch relativ stabil sind, lässt sich der chemische Sauerstoffbedarf durch konventionelle Reinigungstechnologien nur bis zu einem gewissen Wert absenken. Die verbleibende organische Fraktion kann die Qualität des Abwassers insbesondere hinsichtlich Farbe und Geruch beeinträchtigen. Da die bei der HTC entstehenden Polymere vermutlich auch durch die Bildung von Polyanionen im Wasser gelöst sind, könnte durch eine weitere Absenkung des pH-Wertes die Menge der gelösten Polymere eventuell reduziert werden.

Asghari und Yoshida (2006) beschreiben die Bildung von gelösten Polymeren, die sich aber nach einer längeren Reaktionszeit in Feststoffe umwandeln. Eine längere Reaktionszeit könnte somit zu einer Reduktion gelöster Polymere führen. Grundsätzlich finden beim weiteren Reaktionsverlauf die bei der HTC vorherrschenden Prozesse - die Abspaltung von funktionellen Gruppen, die Aromatisierung und die weitere Polymerisation - auch bei gelösten Polymeren statt. Jeder dieser Reaktionsmechanismen verringert die Löslichkeit in Wasser. Durch eine längere Reaktionszeit bzw. durch die nochmalige Aufheizung der gelösten Substanzen bei Rückführung von Prozesswasser ist somit von einer weiteren Abnahme der gelösten Polymere und einer Zunahme von abfiltrierbarem Feststoff auszugehen.

Kuster (1990) vermutet, dass sich wasserlösliche Polymere aus Hexosen bilden, während die Bildung von wasserunlöslichen Huminen hier aus Furanen vermutet wird, was aufgrund der niedrigeren Anzahl an OH-Gruppen der Furane als plausible erscheint. Da die Dehydratationsreaktionen von Hexosen zu Furanen durch Säuren katalysiert werden, könnte eine Absenkung des pH-Werts zu einer niedrigeren Konzentration von Hexosen führen, wodurch dementsprechend weniger lösliche Polymere entstünden.

2.6 Erwartete Effekte durch Rückführung von Prozesswasser

Da 10-20 % des organischen Kohlenstoffs nach der HTC Reaktion im Prozesswasser gelöst sind, erhöht eine Rückführung des Prozesswassers und Substitution von Frischwasser die Konzentration dieser Substanzen während der Reaktion, was mit einer Reihe von Vorteilen für den HTC Prozess einhergeht. In der Vergangenheit wurde diese Maßnahme noch nicht im Detail untersucht und es liegen nur bruchstückhafte Erkenntnisse vor, die im Folgenden beschrieben werden: Bei der hydrothermalen Vergasung wird durch Rückführung von im Wasser gelösten Substanzen keine Zunahme der Gasbildung beobachtet (Matsumura et al., 2005). Für die HTC beobachten Kopinke et al. (2011) eine Zunahme des Kohlenstoffs im Feststoff und keinen Anstieg des gelösten Kohlenstoffs durch Prozesswasserrückführung, allerdings wurde hier ein sehr cellulosereiches Ausgangssubstrat verwendet. Altensen (2010) beschreibt für das Prozesswasser eine Zunahme des CSB von 18 % und eine Zunahme des BSB von 23 % durch Rückführung von Prozesswasser, wobei jedoch die Versuchsdurchführung nicht erläutert ist. Diese Zunahme ist deutlich geringer als die im Rahmen dieser Arbeit gefundene Größenordnung, was auf nur teilweise rückgeführtes Wasser hindeuten könnte. Eine für Biomasse realistischere Steigerung des TOC im Abwasser um den Faktor fünf sowie eine Zunahme des Gasbildungspotentials für das Abwasser wurde beobachtet (Blöhse, 2012), allerdings ohne Angabe der Prozessbedingungen.

In dieser Arbeit wird die Auswirkung der Rückführung auf die Fest-, Flüssig- und Gasphase im Detail untersucht. Aus theoretischen Überlegungen sind aufgrund der auf Basis der Literatur beschriebenen Zusammenhänge durch die Rückführung von Prozesswasser insgesamt folgende Phänomene zu erwarten (Stemann und Ziegler, 2011a):

- Reaktive Substanzen werden zurückgeführt, was zu einer ansteigenden Konzentration führt. Dies erhöht die Reaktionskinetik der Polymerisationsreaktionen, aus denen sich Feststoff bildet. In der Konsequenz ist somit für die reaktiven Stoffe trotz Rückführung mit nur einer leicht höheren Konzentration zu rechnen, dafür aber mit einer Steigerung der Feststoffausbeute.
- Organische Säuren stellen stabile Substanzen dar, die am Ende des Reaktionsnetzwerks stehen. Durch Rückführung von Prozesswasser ist für diese eine ideale Aufkonzentration auf eine Gleichgewichtskonzentration zu erwarten, die wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben, vom Verhältnis des ausgeschleusten und rückgeführten Wassers abhängt.
- Vor allem für die Dehydratationsreaktionen von Fructose, Glucose und Xylose sind in der Literatur katalytische Effekte von Hydroniumionen beschrieben. Desweiteren wurde eine höhere Reaktionsintensität bei der hydrothermalen Carbonisierung durch Zugabe von Essigsäure beobachtet (Lynam et al., 2011).

Durch die höhere Konzentration von organischen Säuren bei einer Rückführung von Prozesswasser ist somit von einer weiteren Abspaltung von Sauerstoff und funktionellen Gruppen auszugehen, was einen höheren Kohlenstoffgehalt, einen höheren Brennwert und eine bessere Entwässerbarkeit zur Folge hat.

2.6.1 Optimiertes HTC Verfahrensdesign

Abbildung 2.6 zeigt die Massenströme für den Fall, dass Prozesswasser in den HTC Prozess zurück geführt wird. Es kann jedoch nicht das gesamte Wasser rückgeführt werden, da stets Wasser mit der Biomasse in den Prozess eingetragen wird.



Abbildung 2.6: Massenströme beim HTC Verfahren bei Rückführung von Prozesswasser (Annahmen: Wassergehalt der Biomasse 55 %, Flüssigausbeute 30 %, Wassergehalt nach mechanischer Entwässerung 40 %).

Die Menge an rückgeführtem Wasser kann frei gewählt werden, sollte aber vermutlich so hoch wie möglich sein, wovon im Folgenden ausgegangen wird. In diesem Fall reduziert sich die Abwassermenge stark und kann berechnet werden durch die Addition der mit der Biomasse eingetragene Wassermenge und der bei der Reaktion gebildeten Flüssigphase, abzüglich der mit der Kohle ausgetragenen Wassermenge. Sie hängt somit vor allem vom Wassergehalt der eingetragenen Biomasse ab, aber auch vom Grad der mechanischen Entwässerung. Kann die Kohle nur unzureichend mechanisch entwässert werden, wird mehr Wasser mit der feuchten Kohle ausgetragen. Bei einer anschließenden Trocknung, verlässt das Wasser die Systemgrenzen in gasförmigem Zustand und es fällt weniger flüssiges Abwasser an. Wird jedoch feuchtere Biomasse verwendet, wird mehr Wasser in den Kreislauf eingetragen, weshalb auch die Menge an Abwasser ansteigt.



Abbildung 2.7: Kennfeld für Abwassermenge bezogen auf die Menge an Trockensubstanz der Biomasse in Abhängigkeit vom Wassergehalt der entwässerten Kohle für unterschiedliche Biomassefeuchten (Annahmen: Feststoffausbeute 60 % und Ausbeute der Flüssigphase 25 %).

Um die Größenordnung der Abwassermenge darzustellen, wurde sie auf die Trockensubstanz der Biomasse normiert. Dieses Verhältnis ist in Abbildung 2.7 dargestellt, wobei die beiden wichtigsten Eingangsparameter, mechanische Entwässerungsleistung und Biomassefeuchte, variiert wurden. Negative Verhältnisse bedeuten, dass Wasser verbraucht wird, allerdings nur bei relativ trockenen Ausgangsbiomassen und geringer Entwässerung. Für feuchte Biomassen mit einem typischen Wassergehalt von 55-70 % und einer Entwässerung der Kohle nach der Reaktion auf einen realistischen Wassergehalt von 30-50 % liegt das Verhältnis von Abwasser zu Biomasse zwischen 1 und 2,3 und ist damit deutlich geringer als ein Verhältnis von 8 ohne Rückführung (siehe Kapitel 1.2).

2.6.2 Modell für Aufkonzentration

Durch die Rückführung von Prozesswasser ist von einer Aufkonzentration bestimmter Substanzen in der Flüssigphase auszugehen. Diese Konzentration kann mit Hilfe eines idealen Modells berechnet werden, welches im Folgenden vorgestellt wird. Das Modell stellt die Basis für die in Kapitel 4 beschriebenen experimentellen Beobachtungen der Aufkonzentration bestimmter Stoffgruppen dar. Bei der hydrothermalen Carbonisierung löst sich ein großer Teil der Organik und Anorganik während der Reaktion im Prozesswasser. Wie zuvor beschrieben, kann in Abhängigkeit vom Wassergehalt der verwendeten Biomasse ein Großteil des Prozesswassers rückgeführt werden. Dabei teilt sich die Gesamtmenge des Prozesswassers nach der Reaktion $m_{W,g}$ in den Anteil des rückgeführten Wassers $m_{W,r}$ und den Anteil des ausgeschleusten Wassers $m_{W,a}$ auf nach

$$m_{W,g} = m_{W,r} + m_{W,a} \quad , \tag{2.1}$$

wobei der Rückführungsfaktor f definiert ist durch

$$f = m_{W,r}/m_{W,g}$$
 . (2.2)

Durch die Rückführung kommt es zu einer Aufkonzentration eines Stoffes oder eines Elements. Die Aufkonzentration hängt vom Rückführungsfaktor f ab und von $m_{l,i,n}$, der Masse der Komponente i, die im n-ten Rückführungsschritt in Lösung geht. Die Konzentration kann allgemein beschrieben werden durch

$$c_{i,n} = c_{i,n-1} \cdot f + \frac{m_{l,i,n}}{m_{W,g}} \quad , \tag{2.3}$$

wobei $c_{i,n}$ die Konzentration einer Komponente *i* im Rückführungsschritt *n* darstellt, $c_{i,n-1}$ der Konzentration der Komponente im rückgeführten Wasser entspricht und $m_{W,g}$ der Gesamtmenge an Prozesswasser nach der Reaktion entspricht.

Es kann dabei angenommen werden, dass die Konzentration nach einer genügend großen Anzahl von Rückführungen gegen einen konstanten Wert strebt. Diese Gleichgewichtskonzentration \bar{c}_i ist erreicht, wenn mit dem abgeführten Wasser $m_{W,a}$ die gleiche Masse einer Komponente ausgeschleust wird wie $\bar{m}_{l,i}$, die Masse dieser Komponente, die sich im Gleichgewichtsfall neu löst. Allgemein gilt dann

$$\bar{c}_i \cdot m_{W,a} = \bar{m}_{l,i} \quad . \tag{2.4}$$

Gleichung 2.4 lässt sich durch Umstellen und Einsetzen von Gleichungen 2.1 und 2.2 schreiben als

$$\bar{c}_i = \frac{\bar{m}_{l,i}}{m_{W,g} \cdot (1-f)} \quad .$$
(2.5)

Desweiteren kann noch ein Idealfall betrachtet werden. Hierbei wird angenommen, dass sich die Komponente i im rückgeführten Prozesswasser während der HTC Reaktion inert verhält und sich somit die gleiche Menge der Komponente im Prozesswasser löst wie im Referenzfall der Zugabe von destilliertem Wasser, bei dem sich die Konzentration $c_{i,ref}$ einstellt. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung 2.5 zu

$$\bar{c}_i = \frac{c_{i,ref}}{(1-f)} \quad . \tag{2.6}$$

Dieser Idealfall ist hilfreich für die Interpretation der Ergebnisse aus den Rückführungsexperimenten und kann als Basisfall betrachtet werden, wobei eine Abweichung vom idealen Verhalten jeweils als ein auftretendes Phänomen betrachtet und interpretiert werden muss.

Die Anzahl an Rückführungen, die nötig ist, bis sich der Gleichgewichtszustand nahezu eingestellt hat, ist abhängig vom Rückführungsfaktor. Dieser wiederum ist abhängig vom Verhältnis von Biomasse zu Wasser.



Abbildung 2.8: Verhältnis der Konzentration zur Referenzkonzentration einer Komponente bei Rückführung von Prozesswasser im Idealfall für Biomassen unterschiedlicher Wassergehalte.

In Abbildung 2.8 ist die Aufkonzentration für den oben beschriebenen idealen Fall für Biomassen unterschiedlicher Wassergehalte über die Anzahl der Rückführungen aufgetragen. Es wird deutlich, dass bei sehr trockenen Biomassen und daraus resultierend hohen Rückführungsfaktoren sehr viele Rückführungen nötig sind, bis sich eine Gleichgewichtskonzentration einstellt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten feuchten Biomassen mit typischen Wassergehalten von 50-70 % wird diese jedoch nach 5-10 Rückführungen nahezu erreicht.

Kapitel 3

Versuchsaufbau und -durchführung zur Rückführung von Prozesswasser

3.1 Untersuchte Materialien

Begründung für die Wahl der untersuchten Biomassen

Zur Untersuchung der Effekte der Prozesswasserrückführung auf den HTC Prozess wurden die Modellsubstanzen Cellulose und Lignin sowie fünf Biomassen verwendet. Versuche mit realer Biomasse sind notwendig, da sich diese bei Versuchen anders verhält als (die Summe von) Modellsubstanzen. Dies liegt einerseits am komplexen Reaktionsnetzwerk und andererseits am chemischen Aufbau von Biomasse. Durch die Extraktion von Modellsubstanzen aus Biomasse verändert sich deren chemischer Aufbau. So ist beispielsweise bei der Verwendung von Cellulose auf die Kristallinität dieser zu achten. Um der Kristallinität von Cellulose in Biomasse möglichst nahe zu kommen, wurde mit Baumwollflocken gearbeitet. Diese weisen einen Kristallinitätsindex von 0,5-0,6 auf (Gümüskaya et al., 2003) und sind deshalb relativ besser in Wasser löslich als die vielfach verwendete extrahierte mikrokristalline Cellulose mit einem Kristallinitätsindex von 0,7-0,8 (Terinte et al., 2011).

Die Notwendigkeit der Untersuchung verschiedener Biomassen ergibt sich aus ihrer Verschiedenheit hinsichtlich Zusammensetzung und Aufbau. Als reale Biomassen wurden Pappelholz, Bagasse, leere Palmölfruchtstände (LFS), Laub und Grasschnitt verwendet. Damit wird einerseits ein breiter Bereich existierender Abfallbiomassen abgedeckt. Andererseits stehen diese Biomassen aufgrund technoökonomischer Gegebenheiten grundsätzlich für die HTC zur Verfügung, sodass die erzielten Ergebnisse in konkrete Machbarkeitsstudien einfließen können. So sollten Biomassen für einen wirtschaftlichen Betrieb einer HTC Anlage in etwa einen Wassergehalt zwischen 0,5-0,8 aufweisen, einen Aschegehalt < 20 % und sollten räumlich zentral anfallen. Die typischen Wassergehalte der verwendeten Biomassen sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Typische Wassergehalte der verwendeten Biomassen (Kaltschmitt et al., 2009; Filho und Badr, 2004; Stichnothe und Schuchardt, 2010).

Biomasse	Wassergehalt (%)
Pappelholz	55
Bagasse	55
LFS	65
Pappellaub	70
Grasschnitt	73

Erste Abschätzungen hinsichtlich der Kosten von HTC Anlagen (Erlach et al., 2011; Stemann et al., 2012) kommen zu der Schlussfolgerung, dass für eine wirtschaftliche Umsetzung der HTC große Durchsätze zur Erzielung von Skaleneffekten unumgänglich sein werden. Ziel der Experimente mit Pappelholz war die Verwendung eines schnellwachsenden Weichholzes, mit welchem in Kurzumtriebsplantagen hohe Ausbeuten erzielt werden können. Bagasse und leere Fruchtstände stellen global sehr große Abfallströme der Nahrungs- bzw. Energieindustrie dar und fallen zentral in Größenordnungen von einigen 100 kt/a an. Während sich für Bagasse vielerorts die Kraftwärmekopplung etabliert hat, führt der meist anaerobe Abbau von leeren Palmölfruchtständen zu hohen Treibhausgasemissionen. Laub stellt in Städten einen Abfallstrom dar, für den aufgrund des hohen Lignin-, Asche- und Wassergehalts noch kein optimaler Entsorgungsweg gefunden wurde. Die bei der meist praktizierten offenen Kompostierung entstehenden Treibhausgasemissionen dürfen nicht vernachlässigt werden (Wiegel und Riesbeck, 2011).

Charakterisierung der verwendeten Biomassen

In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Biomassen aufgelistet. Bei dem untersuchten Holz handelt es sich um getrocknetes und zerkleinertes Pappelholz der Fa. Uwe Wagner, Seligstätt. Cellulose und Lignin wurde von Sigma-Aldrich bezogen.

Bei Laub und Grasschnitt wurde versucht, eine repräsentative Probe für städtische Abfallbiomassen in Berlin zu sammeln. Die untersuchte Bagasse stammt aus einer Zuckerrohrplantage in Maharaschtra, Indien. Die leeren Palmölfruchtstände

Biomasse	Trocknung	Zerkleinerung	Partikelgröße
Pappelholz	-	-	ca. 5x5x3 mm
Bagasse	$105 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	Messer- und Schneidmühle	ca. $10x2x2 \text{ mm}$
LFS	$105 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	$\operatorname{Schneidm}{}$	ca. $15x1x1 \text{ mm}$
Pappellaub	$105 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	-	ca. $15x5x1 \text{ mm}$
Grasschnitt	$105 \ ^{\circ}\mathrm{C}$	-	ca. $10x1x1 \text{ mm}$
Cellulose (faserig)	-	-	< ca. 1 mm
Lignin (alkali)	-	-	$< { m ca.} 0,3 { m mm}$

Tabelle 3.2: Untersuchte Biomassen, Aufbereitung und ungefähre Partikelgröße.

stammen von einer Palmölplantage im Landkreis Bengkulu Utara auf Sumatra, Indonesien. Die feuchten Biomassen wurden innerhalb von 48 h nach der Verarbeitung bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Eine Homogenisierung der Biomasse ist für reproduzierbare Versuche im Labormaßstab wichtig. Dies wurde bei Bagasse und LFS durch eine Zerkleinerung mit einer Schneidmühle und bei Bagasse zusätzlich durch eine Messermühle erreicht. Bei Grasschnitt wurde dies wegen anhaftenden Sandes nicht erreicht, sodass eine umfangreiche Versuchsreihe nicht sinnvoll ausgewertet werden konnte. Durch die unterschiedlichen Qualitäten der Biomassen schwanken die Partikelgrößen zwischen ca. 5 mm großen Holzstückchen und staubförmigem Lignin.

Tabelle 3.3: Aschegehalt und Elementaranalyse (Sauerstoff berechnet als Differenz) in Prozent auf Basis der Trockensubstanz sowie Faserzusammensetzung in Massenprozent bezogen auf die Originalsubstanz mit Gleichgewichtsfeuchte.

Biomasse	Asche	Elementaranalyse					Fasera	$\mathbf{analyse}^1$		
		\mathbf{C}	Η	Ν	\mathbf{S}	0	Lösl.	Cel.	Hem.	Lign.
Pappelholz	1,8	47,5	6,4	0,1	$0,\!05$	44,2	10	50	12	26
Bagasse	2,1	45,5	6,6	0,3	0,13	45.3	28	37	26	8
LFS	4,5	49,2	7,0	0,6	$0,\!07$	38,6	21	38	22	14
Laub	$15,\!9$	43,2	5,9	$1,\!0$	0,13	$33,\!8$	30	14	12	28
Cellulose	0,0	44,0	6,5	0,0	$_{0,17}$	49,4				
Lignin	4,3	63,7	4,7	0,2	1,26	$25,\!9$				

¹Charakterisierung der Fasern sowie der löslichen Bestandteile beschrieben in A.4

In Tabelle 3.3 sind die verwendeten Biomassen und Modellsubstanzen charakterisiert. Laub weist einen hohen Asche- und Ligningehalt auf, wobei auch eine große Menge an löslichen Stoffen auffällt. Der hohe Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von LFS kann durch Ölreste erkärt werden, während der hohe Sauerstoffgehalt von Bagasse auf Restzucker hinweist. Bagasse und LFS weisen einen großen Anteil an löslichen Substanzen und einen relativ hohen Hemicellulosegehalt auf. Holz ist durch einen hohen Cellulose- und Ligningehalt charakterisiert.

3.2 Laborreaktor

Als Reaktionsgefäß wurde ein Berghof BR-200 Laborreaktor mit einem Volumen von 200 mL gewählt. Er ist schematisch in Abbildung 3.1 abgebildet. Der Reaktor besteht aus einem druckfesten Edelstahlbehälter und einem den Reaktor komplett auskleidenden PTFE Liner. Somit können katalytische Effekte durch die Stahllegierung vermieden werden und das Gefäß kann einfach gereinigt werden, was entscheidend ist für eine geschlossene Massenbilanz.



Es wurde mit einer Reaktionstemperatur von 220 °C und einer Reaktionszeit von 4 h eine "mittlere Reaktionsintensität" gewählt, um möglichst repräsentative Reak-

tionsbedingungen zu erreichen. Die Auswahl wurde getroffen auf Basis einer grafischen Darstellung von Funke (2012). Dort wurde der Kohlenstoffgehalt einer Vielzahl von HTC Versuchen bei verschiedenen Reaktionsparametern über der nach dem Verkohlungsmodell von Ruyter (1982) parametrisierten Reaktionsintensität aufgetragen (hier nicht dargestellt). Dabei zeigt sich ein sigmoider Verlauf mit einem Wendepunkt bei einem Kohlenstoffgehalt von 60 %, welcher als Punkt mittlerer Reaktionsintensität gewählt wurde. Die Reaktionsintensität kann mit dem Verkohlungsmodell (Ruyter, 1982) berechnet werden

$$f = 50t^{0,2}e^{-\frac{3500}{T}} \quad , \tag{3.1}$$

wobei f die Reaktionsintensität, t die Zeit in Sekunden und T die Temperatur in Kelvin darstellt. Die Reaktionsintensität kann entweder mit einer sehr hohen Temperatur aber niedrigen Verweilzeit erreicht werden oder mit einer niedrigen Temperatur und einer sehr langen Verweilzeit. Die Reaktionszeit wurde auf 4 h festgelegt, da dies eine im industriellen Maßstab mit noch befriedigenden Durchsätzen einhergehende Zeitspanne ist. Die für die mittlere Reaktionsintensität notwendige Temperatur von 220 °C wurde anschließend nach Gleichung 3.1 berechnet. Interessanterweise nimmt bei dieser Temperatur auch die Intensität der Wasserstoffbindungen besonders stark ab (Watanabe et al., 2006). Vermutlich handelt es sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen um eine auch für eine industrielle Anwendung relevante Zeit-/Temperaturkombination (Buttmann, 2011). Nachteilig für reproduzierbare Versuchsergebnisse ist aber die große Sensitivität an diesem Punkt für Temperaturabweichungen.

Das Temperaturprofil eines typischen HTC Laborversuchs ist in Abbildung 3.2 abgebildet. Aufgrund der niedrigen Temperaturleitfähigkeit des PTFE Liners können keine sehr kurzen Aufheiz- und Abkühlzeiten realisiert werden. Je nach Biomasse und Regelung liegen die Aufheizzeiten zwischen 60 und 75 Minuten. Die Aufheiz- und Abkühlzeit im für die HTC relevanten Temperaturbereich von 180-220 °C beträgt 25 Minuten. Durch einen PID Regler kann die Temperatur während der Reaktionszeit bei 220+/-2 °C gehalten werden.



Abbildung 3.2: Typisches Temperaturprofil von HTC Laborversuch.

3.3 Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden 20 g Trockensubstanz der homogenisierten Biomasse in das Reaktionsgefäß gefüllt. Da die Biomasse nach der Trocknung bei Umgebungsbedingungen gelagert wurde, nahm die Feuchte in der Biomasse wieder zu und lag je nach Umgebungsbedingungen und Biomasse bei bis zu 10 %. Zur exakten Berechnung der verwendeten Biomassemenge wurde die Feuchte der Biomasse täglich bestimmt. Anschließend wurde destilliertes bzw. rückgeführtes Prozesswasser zur Biomasse gegeben, sodass insgesamt, mit der in der Biomasse enthaltenen Feuchte, 100 g Wasser vorlagen. Anschließend wurde der Reaktor verschlossen und eine Minute lang mit Stickstoff gespült. Schließlich wurde das Temperaturprogramm gestartet und der Reaktor nach Ablauf der Reaktionszeit über Nacht auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

3.3.1 Phasentrennung, -quantifizierung und Probenahme

Im Folgenden wird die Auswertungsmethode der HTC Versuche beschrieben. Dabei erfolgte zunächst eine Auftrennung der Reaktionsprodukte in Gas-, Flüssig- und Feststoffphase sowie die Quantifizierung der einzelnen Phasen. Anschließend wurden Proben genommen, konserviert und analysiert.

Gasphase

Nach der Abkühlung wurde das Gasventil für drei Minuten komplett geöffnet und das ausströmende Gas in einem Gas-Speicherbeutel (vgl. Anhang A.3) gesammelt. Nach dem Druckausgleich entspricht das Volumen der Gase im Gas-Speicherbeutel dem Gesamtvolumen der entstandenen Gase, da sich das Restgasvolumen im Reaktor während der Reaktion nicht verändert. Das Volumen der Gasphase wurde errechnet durch die Subtraktion des verdrängten Wasservolumens des vom Gas entleerten Gas-Speicherbeutels vom verdrängten Volumen des mit Gas gefüllten Gas-Speicherbeutels. Die Verwendung einer Gasuhr kommt bei den geringen Gasmengen nicht in Frage, da sich zu viel Kohlendioxid in den kommerziell erhältlichen Sperrflüssigkeiten löst.

Von den vorhandenen Partialgasen nach der Reaktion löst sich vor allem Kohlendioxid sehr gut in Wasser, einmal in neutralen und alkalischen Lösungen als Hydrogencarbonat sowie gasförmig. Da der pH Wert nach der HTC Reaktion unter 5 liegt, kann der Anteil an Hydrogencarbonat jedoch vernachlässigt werden. Nach der Reaktion sind aufgrund des hohen Partialdrucks von Kohlendioxid große Mengen im Wasser gelöst. Bei Prozesswasserrückführung im industriellen Maßstab ohne Zwischenentspannung würde dieses gelöste Kohlendioxid zurückgeführt. Bei Rückführung von entspanntem Prozesswassers würde nur ein Teil zurückgeführt. In den durchgeführten Laborexperimenten gast gelöstes Kohlendioxid vermutlich während der Saugfiltration aus. Durch die Gasentnahme kommt es schnell zu einem Druckausgleich, sodass weiteres Kohlendioxid ausgast, wobei die genaue Kinetik nicht bekannt ist. Zum Ende des Entgasungsvorgangs wird ein Partialdruck von 0,09 MPa angenommen. Bei diesem Partialdruck sind in reinem angesäuerten Wasser bei Umgebungstemperatur 1,32 g/L an CO₂ gelöst. Die Menge an gelöstem Kohlendioxid in der entstandenen Kohlesuspension ist sehr schwer abzuschätzen, sodass obiger Wert als bester Schätzwert verwendet und der Ubersicht halber zum im Gas-Speicherbeutel gesammelten Kohlendioxid hinzuaddiert wird.

Flüssigphase und Feststoffphase

Die Kohlesuspension wurde zunächst gewogen und anschließend in ein Filterpapier mit 8 µm Porenweite überführt. Die Entwässerung erfolgte dann zunächst über Vakuumfiltration. Aus dem Filtrat wurden Flüssigproben genommen und bei 4 °C (TOC, ICP) bzw. -15 °C (HPLC) gelagert. Die vorentwässerte Kohle wurde anschließend in einer Laborstempelpresse mechanisch entwässert. Bei Rückführungsexperimenten wurde bei Umgebungstemperatur entwässert. In diesem Fall war das Auffanggefäß gegen den Umgebungsdruck geöffnet. Über 5 Minuten wurde dabei ein Entwässerungsdruck von 100 bar aufrechtgehalten. Der Versuchsaufbau und die Durchführung der mechanischen Entwässerung ist in Kapitel 5 näher beschrieben.

Die mechanisch entwässerte Kohle wurde anschließend bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet und gewogen. Nach der Trocknung wurde die Kohle vom Filterpapier entfernt und für die weitere Analytik verwendet. Das trockene Filterpapier mit Kohleresten wurde gewogen und die Massenzunahme zur Feststoffausbeute hinzugerechnet. Der restliche Feststoff im Teflonbehälter wurde mit getrockneten Papiertüchern entfernt. Anschließend wurden die Papiertücher erneut getrocknet, die Massenzunahme wurde bestimmt und der Feststoffausbeute zugerechnet. Die Masse der Flüssigphase wurde durch Subtraktion der Trockensubstanz von der Gesamtmasse der Kohlesuspension errechnet. Eine genaue Beschreibung der Versuchsabläufe findet sich in Anhang E. Tabelle 3.4 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Analysemethoden. Eine ausführliche Beschreibung der angewandten Analyseverfahren ist in Anhang A zu finden.

 Tabelle 3.4:
 Durchgeführte
 Analysemethoden

Feststoffphase	Flüssigphase	Gasphase
Elementaranalyse	TOC, CSB, BSB	Gaschromatographie
Aschebestimmung	pH Wert	
Flüchtigenbestimmung	HPLC	
Aschanalytik	Gel-Permeations-	
IR-Spektroskopie	Chromatographie	

Berechnung von Zielgrößen

Im Rahmen der in Kapitel 4 folgenden Versuchsauswertung wird häufig der Terminus *Ausbeute* verwendet. Diese ist definiert als der Quotient aus der Masse eines Elements (oder der Gesamtmasse) in der jeweiligen Phase und der Masse eines Elements in der verwendeten Biomasse nach

$$x_{i,s/l/g} = \frac{m_{i,s/l/g}}{m_{i,BM}}$$
(3.2)

wobei x als Ausbeute und m als Masse definiert sind und die Indizes i das Element, und s, l, g die Feststoff-, Flüssig- und Gasphase und BM Biomasse bedeutet. Die Definitionen und Berechnungsschritte für alle weiteren Zielgrößen finden sich in Kapitel B. Die Schritte zur Berechnung der Messunsicherheiten und der Fehlerfortpflanzung sind in Kapitel C.2 aufgeführt.

Wiederfindungsrate

Zur Berechnung der Wiederfindungsrate wurden die Ausbeuten in der Fest-, Flüssig- und Gasphase addiert. Die Massenwiederfindungsrate beträgt bei der verwendeten Methodik etwa 99,5 % bezogen auf die Gesamtmasse (Biomasse und Wasser) bzw. 97 % bezogen auf die Biomasse. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei der verlorenen Masse zu einem großen Teil um Wasser handelt. Vermutlich entweicht dieses teilweise als Dampf während der Reaktion aufgrund des hohen Überdrucks im Reaktor bzw. verdampft während des Auswiegens der Proben.

Die Kohlenstoffwiederfindungsrate betrug 98-99 % mit Ausnahme der Versuchsreihe mit leeren Fruchtständen, wo sie nur 96 % betrug. Die Verluste lassen sich mit Verbleib von Feststoff an der Behälterwand des PTFE Gefäßes und mit Kleckerverlusten erklären. Eventuell entweicht auch Kohlendioxid während der Reaktion oder die im Wasser gelöste Menge wurde unterschätzt. Die Differenz zwischen den Versuchsreihen lässt sich auch durch einen personellen Wechsel bei der Versuchsdurchführung erklären.

Die Wiederfindungsraten der einzelnen aschebildenden Elemente schwankt bei LFS zwischen 80 % bei Phosphor und 105 % für Kalium. Bei Laub schwankt sie zwischen 95 % bei Phosphor und 115 % bei Calcium. Aufgrund der mechanischen Entwässerung in der Messingpresse konnten für Kupfer, Nickel und Eisen keine geschlossenen Massenbilanzen erzielt werden. Stickstoff konnte nicht in der Flüssigphase analysiert werden und bei Natrium weist eine deutlich zu hohe Wiederfindungsrate auf eine Kontamination während des Probenhandlings oder während der Analytik hin.

3.3.2 Übersicht über die durchgeführten Versuchsreihen

Rückführungsversuche

Tabelle 3.5 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen. Bei Versuchen mit Biomasse wurden jeweils 20 g Trockensubstanz (TS) verwendet. Der Cellulosegehalt in Pappelholz und Lignin beträgt 48 % und 22 % (Kaltschmitt et al., 2009). Deswegen wurden 9,6 g Cellulose und 4,3 g Lignin verwendet, um die gleiche Konzentration der Modellsubstanzen im Wasser wie bei Versuchen mit Pappelholz zu erreichen. Dadurch können Konzentrationen in der Flüssigphase direkt verglichen werden.

Tabelle 3.5: Durchgeführte Referenz- und Rückführungsversuche mit Angabe der Versuchsanzahl, der Menge des destillierten Wassers bzw. des rückgeführten Prozesswassers sowie des Rückführungsfaktors f.

Biomasse		Referen	zversuche	Rü	ickführun	igsversuche	
Тур	TS	Versuche	Dest.	Versuche	Dest.	Prozess-	f
			Wasser		Wasser	wasser	
(-)	(g)	(-)	(g)	(-)	(g)	(g)	(-)
Holz	$20,\!00$	6	100,00	19	22,45	75,55	0,72
Bagasse	$20,\!00$	4	$100,\!00$	9	$22,\!45$	$75,\!55$	0,72
LFS	$20,\!00$	4	$100,\!00$	11	$37,\!14$	$62,\!86$	$0,\!60$
Laub	$20,\!00$	5	$120,\!00$	11	$46,\!67$	$73,\!33$	$0,\!59$
Gras	$20,\!00$	3	$100,\!00$	14	$53,\!33$	$46,\!66$	$0,\!44$
Cellulose	9,60	5	100,00	7	24,45	75,55	0,74
Lignin	4,30	4	$100,\!00$	5	$24,\!45$	$75,\!55$	$0,\!73$

Es wurden stets 100 mL Wasser verwendet außer bei den Versuchen mit Pappellaub, da dieses eine geringere Schüttdichte aufweist und somit mehr Wasser für eine vollständige Bedeckung notwendig ist. Zur Untersuchung der Ausbildung einer Gleichgewichtskonzentration wurden bei Pappelholz zunächst 19 Rückführungsexperimente durchgeführt. Aufgrund der theoretischen Überlegungen in Kapitel 2.6.2 und der Beobachtungen dieser Versuchsreihe wurde die Anzahl der Rückführungsexperimente bei den anderen Biomassen reduziert. Das Verhältnis von rückgeführtem Prozesswasser zur Menge an Prozesswasser nach der Reaktion wurde wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben gewählt.

Datenaggregation

Um Effekte bei der Rückführung von Prozesswasser zu unterscheiden, wurden Mittelwerte aus Referenzexperimenten und aus den letzten Rückführungsexperimenten gebildet. Aufgrund von Beobachtungen und den in Kapitel 2.6.2 angestellten theoretischen Überlegungen wird angenommen, dass sich ab der fünften Rückführung ein Gleichgewicht einstellt und somit ein Mittelwert und eine Messunsicherheit berechnet werden kann. Zur Erhöhung der statistischen Aussagekraft wurden die Referenzexperimente mindestens drei Mal wiederholt. In Abbildungen ist die Standardunsicherheit in Form von Fehlerbalken angegeben und in Tabellen in Klammern hinter dem Mittelwert. Von einem signifikanten Effekt wird gesprochen, wenn das berechnete Signifikanzniveau > 95 % ist.

<u>Säureversuche</u>

Die Rückführung von Prozesswasser hat einen Einfluss auf die Qualität und Ausbeute der HTC Kohle. Dabei können im Prozesswasser insbesondere Essigsäure, Glycolsäure, und Ameisensäure in hohen Konzentration nachgewiesen werden. In der Literatur ist bekannt, dass die rückgeführten organischen Säuren bestimmte Reaktionen des HTC Prozesses katalysieren (Kuster, 1990; Xiang et al., 2004; Lynam et al., 2011). Zur Validierung dieser Vermutung und zur Quantifizierung der Effekte wurden Versuche durchgeführt, bei denen organische Säuren zur Biomasse und dem destillierten Wasser hinzugefügt wurden. Dabei wurde die Menge an Säure gewählt, die im rückgeführten Prozesswasser nach Ausbildung des Gleichgewichts vorhanden ist. In Tabelle 3.6 ist die Zusammensetzung des zugegebenen Wassers dargestellt.

Tabelle 3.6: Masse an trockener Biomasse, destilliertem Wasser, sowie Masse an organischen Säuren, die in Säureversuchen verwendet wurde.

Biomasse		Dest. Wasser	Essigsäure	Glycolsäure	Ameisensäure
(-)			(g)		
Holz	20,00	96,79	2,49	0,49	0,23
Bagasse	$20,\!00$	$97,\!23$	2,27	$0,\!32$	$0,\!18$

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion der Rückführungsversuche

In diesem Kapitel werden zunächst die Beobachtungen aus Laborversuchen vorgestellt, bei denen die nach einem HTC Versuch abgetrennte Flüssigphase mehrmals wiederverwendet wurde. Diese Versuche werden im Folgenden als Rückführungsversuche bezeichnet. Sie werden Versuchen gegenübergestellt, bei denen anstelle von Prozesswasser destilliertes Wasser verwendet wurde. Diese werden als Referenzversuche bezeichnet. Zunächst werden also die Beobachtungen von Referenz- und Rückführungsexperimenten dargestellt und erläutert, wobei der Schwerpunkt auf der Betrachtung der organischen Substanz liegt. Die Gliederung erfolgt dabei nach Flüssig-, Feststoff- und Gasphase.

Aufgrund von Beobachtungen (Lynam et al., 2011) und theoretischen Überlegungen wird eine katalytische Wirkung von während der Reaktion gebildeten organischen Säuren erwartet. Zur Verifizierung wurden daher Versuche durchgeführt, bei denen organische Säuren in gleicher Konzentration wie im Prozesswasser zugegeben wurden. Diese Versuche werden als Säureversuche bezeichnet und im Anschluss dargestellt. Schließlich werden die vorgestellten und erläuterten Effekte nochmals im Ganzen und hinsichtlich Ihrer Relevanz für das Verfahren diskutiert.

4.1 Flüssigphase

4.1.1 Gesamter gelöster Kohlenstoff

Die Konzentration des gesamten gelösten Kohlenstoffs (TOC) liefert als Summenparameter die Größenordnung der in der Flüssigphase gelösten Organik. Abbildung 4.1 zeigt den TOC in der Flüssigphase für die Referenz- und Rückführungsexperimente der vier untersuchten Biomassen. Die Messwerte bei 0 Rückführungen sind die Konzentrationen aus den Referenzexperimenten, bei denen destilliertes Wasser verwendet wurde.



Abbildung 4.1: Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in der Flüssigphase bei Rückführungsexperimenten mit verschiedenen Biomassen.

Der TOC bei Rückführungsexperimenten liegt bei Holz und Bagasse in der gleichen Größenordnung, bei leeren Fruchtständen jedoch etwas höher und bei Laub etwas niedriger. Die hohe Konzentration des TOC bei leeren Fruchtständen lässt sich vermutlich durch den Verbleib von in den Fruchtständen vorhandenen Ölresten in der Flüssigphase erklären. Der niedrige TOC bei Laub liegt vermutlich an der geringen Anteilen von Cellulose und Hemicellulose im Laub.

Basierend auf der durchschnittlichen Referenzkonzentration des TOC kann wie in Kapitel 2.6.2 beschrieben ein hypothetischer idealer Verlauf nach Gleichung 2.3 berechnet werden. Die bei der Berechnung verwendeten Rückführungsfaktoren sind in Tabelle 3.5 dargestellt. Dieser ideale Verlauf und die experimentell bestimmten Messwerte sind über die Anzahl der Rückführungen in Abbildung 4.1 aufgetragen. Aus dieser wird deutlich, dass der Verlauf der TOC Konzentration der verschiedenen Biomassen qualitativ ähnlich verläuft. Mit zunehmender Rückführung steigt die Konzentration an und strebt nach ca. fünf Rückführungen gegen eine Gleichgewichtskonzentration. Qualitativ entspricht der Verlauf der Kurven dem modellhaften Verlauf aus Kapitel 2.6.2. Es fällt jedoch auf, dass der Anstieg der gemessenen Konzentration flacher verläuft und sich eine niedrigere Gleichgewichtskonzentration einstellt als im hypothetischen Fall der stabilen Fraktion. Da der in der Flüssigphase gelöste Kohlenstoff weniger stark zunimmt als im idealen Fall, muss mehr Kohlenstoff in der Feststoff- bzw. Gasphase verbleiben. Wie in Kapitel 4.5 beschrieben, überwiegt dabei die Kohlenstoffzunahme in der Feststoffphase.



Abbildung 4.2: Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in der Flüssigphase bei Rückführungsexperimenten mit Lignin und Cellulose.

In Abbildung 4.2 ist die Gesamtkohlenstoffkonzentration von Referenz- und Rückführungsversuchen mit den Modellsubstanzen Cellulose und Lignin aufgetragen. Bezüglich der Lösung von Kohlenstoff sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff ist bei Cellulose relativ hoch und mit der von Referenzexperimenten mit Biomassen vergleichbar, obwohl das Verhältnis von Wasser zu Cellulose doppelt so hoch ist wie das Verhältnis von Wasser zu Pappelholz. Die Konzentration ist auch deutlich höher als bei Lignin, da gelöste Zwischenprodukte des Lignins sehr schnell polymerisieren und vermutlich nur ein geringer Teil des Lignins in Lösung geht. Bei beiden Substanzen kommt es ähnlich wie bei den Biomassen zu einer Aufkonzentration. Beide Substanzen zeigen aber ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Die Konzentration steigt bei Cellulose nur relativ schwach an. Bei Lignin verläuft der Anstieg ähnlich dem idealen Verhalten. Aufgrund der geringen Anzahl an Rückführungen ist aber zum Ende der Versuchsreihe noch kein Gleichgewicht erreicht.

Tabelle 4.1: Konzentrationen des gelösten Kohlenstoffs und das Verhältnis der Aufkonzentration (Standardunsicherheit).

Biomasse	f (-)	Konz. TOC (g/L)		Verhältn	Verhältnis Aufk	
		$\operatorname{Referenz}$	Aufkonz.	real	ideal	$\mathrm{real/ideal}$
Holz	0,72	14,52(0,31)	34,39(0,10)	$2,\!37\ (0.01)$	3,55	$0,\!66$
Bagasse	0,72	$15,29\ (0,26)$	$31,\!88\ (0,\!94)$	$2,\!08\ (0,\!06)$	3,37	$0,\!61$
LFS	$0,\!60$	$17,14\ (0,18)$	$33,\!22\ (0,\!26)$	$1,\!94\ (0.02)$	$2,\!48$	0,78
Laub	0,59	$12,57\ (0,35)$	$26,76\ (0,64)$	$2{,}13\ (0{,}08)$	$2,\!44$	$0,\!87$
Cellulose	0,74	9,79(0,20)	$13,42 \ (0,20)$	$1,\!37\ (0,\!02)$	3,37	$0,\!41$
Lignin	0,73	$2,\!81\ (0,\!06)$	$6,\!61$	$2,\!35$	3,13	0,75

In Tabelle 4.1 sind die Messergebnisse bezüglich der Konzentration des Kohlenstoffs in der Flüssigphase zusammengefasst. Der Rückführungsfaktor f von Laub und leeren Fruchtständen ist aufgrund des hohen Wassergehalts dieser Biomassen etwas niedriger als bei Holz und Bagasse, weshalb der erwartete ideale Anstieg der Kohlenstoffkonzentration auch geringer ausfällt. Die Abweichung des realen vom idealen Verlauf kann zudem ins Verhältnis gesetzt werden.

Die Verhältnisse liegen bei Biomassen und Modellsubstanzen deutlich unter eins. Dies bedeutet, dass gelöste Stoffe im Falle der Prozesswasserrückführung zu einem veränderten Reaktionsverhalten führen, was eine deutlich geringere Lösung von Kohlenstoff zur Folge hat. Allerdings gibt es innerhalb der Biomassen als auch zwischen den Modellsubstanzen deutliche Unterschiede. Da Cellulose und Hemicellulose beim hydrothermalen Abbau ein ähnliches Verhalten zeigen, wurden deren Gehalte an den gesamten bestimmten Fasern (Cell. + Hemicell. + Lignin) für einen Biomassevergleich zusammengefasst. Abbildung 4.3 zeigt die Konzentration des gelösten Kohlenstoffs bei Referenzversuchen und das Verhältnis realer zu idealer Aufkonzentration für die untersuchten Biomassen.



Abbildung 4.3: Kohlenstoffkonzentration von Referenzversuchen und das Aufkonzentrationsverhalten bei Rückführungsversuchen über der Summe der Anteile von Cellulose und Hemicellulose an der Faserfraktion der Biomasse (Cell. + Hemicell. + Lignin = 1).

Es fällt auf, dass sich die Konzentration von gelöstem Kohlenstoff bei höherem Anteil von Cellulose und Hemicellulose erhöht. Eine hohe Konzentration lässt sich durch Lösung von Monomeren durch Hydrolyse und durch Bildung organischer Säuren erklären. Das Verhältnis von realer zu idealer Aufkonzentration nimmt bei celluloseund hemicellulosereicher Biomasse dagegen ab. Grundsätzlich bestätigt die in Tabelle 4.1 dargestellte niedrige TOC Konzentration und das hohe Aufkonzentrationsverhältnis bei Lignin und das niedrige Aufkonzentrationsverhältnis bei Cellulose die Ergebnisse der Biomasseversuche. Ein Vergleich der absoluten Werte mit denen aus Biomasseversuchen ist jedoch nicht ohne Weiteres möglich, da die Versuche mit Cellulose und Lignin bei niedrigeren Ausgangskonzentrationen stattfanden.

Für die Interpretation kann ein sehr vereinfachendes Modell eingeführt werden, bei dem zwischen stabilen und reaktiven Substanzen unterschieden wird. Reaktive Substanzen polymerisieren verstärkt bei erhöhter Konzentration und bilden zusätzlichen Feststoff, während sich stabile Substanzen aufkonzentrieren. Ein hohes Verhältnis von realer zu idealer Aufkonzentration deutet nach diesem Modell auf stabile Substanzen hin, während ein niedriges Verhältnis auf reaktive Substanzen hindeutet. Nach diesem Modell löst sich aus Cellulose viel organische Substanz, die aber relativ reaktiv ist. Bei Lignin löst sich weniger Substanz, die aber relativ stabil ist und sich weiter aufkonzentriert.

Aus Abbildung 4.3 könnte noch ein weiterer Zusammenhang zwischen Kohlenstoffkonzentration bei Referenzversuchen und Aufkonzentrationsverhalten vermutet werden: Eine Abnahme des Aufkonzentrationsverhältnisses bei steigender TOC Konzentration im Referenzversuch. Dies kann nicht komplett ausgeschlossen werden. Allerdings ist das Verhältnis bei reiner Cellulose mit 0,4 (siehe Tabelle 4.1) auch sehr gering trotz niedriger TOC Konzentration von 9,8 g/L beim Referenzversuch, was gegen diesen Zusammenhang spricht.

4.1.2 Chemischer- und biologischer Sauerstoffbedarf

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Karoline Just (2011), die in Kooperation mit Anke Putschew vom Fachgebiet für Wasserreinhaltung betreut wurde, konnten auch der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) sowie der biologische Sauerstoffbedarf (BSB₁₀) bestimmt werden. Diese Größen dienen ähnlich wie der TOC als Summenparameter für die in der Flüssigphase gelösten organischen Substanzen. Bei den Größen TOC, CSB und BSB sind neben den absoluten Messwerten vor allem die Verhältnisse dieser Größen von Interesse. Über diese können in erster Näherung allgemeine Aussagen über gelöste Verbindungen getroffen werden und über die Verhältnisänderungen auch über relative Konzentrationsänderungen von Stoffgruppen.



In Abbildung 4.4 sind die Summenparameter zur Charakterisierung des Prozesswassers dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass durch die Prozesswasserrückfüh-

rung die Konzentration aller Summenparameter zunimmt. Allerdings erfolgt die Aufkonzentration in unterschiedlichem Maße. So nimmt sowohl das Verhältnis CSB/BSB als auch das Verhältnis CSB/TOC in der Tendenz ab. Niedrige CSB/TOC Verhältnisse treten bei Substanzen mit hohem O/C Verhältnis auf, da hier für eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs weniger Sauerstoff nötig ist. Die O/C Verhältnisse der bekannten gelösten Substanzen sind deutlich verschieden und betragen beispielsweise bei Essigsäure 1, bei HMF 0,5 und bei Phenol 0,17. Die tendenzielle Abnahme des CSB/TOC Verhältnisses weist somit auf eine stärkere Zunahme von relativ sauerstoffreichen Substanzen hin, wie beispielsweise den organischen Säuren.

Die Verringerung von CSB/BSB deutet darauf hin, dass ein größerer Anteil der organischen Substanz biologisch abbaubar ist. Eine relativ höhere Konzentration organischer Säuren ist auch hier die wahrscheinlichste Erklärung, da diese biologisch gut abbaubar sind. Bei der Bestimmung des BSB konnte allerdings vermutlich nicht die komplette biologisch abbaubare organische Substanz metabolisiert werden, da eventuell hemmende Substanzen in zu hoher Konzentration vorlagen. Dies zeigt sich in der Beobachtung, dass bei einer höheren Verdünnungsstufe der BSB bezogen auf die Originalkonzentration zunimmt. Dies ist insbesondere bei aufkonzentriertem Prozesswasser der Fall. In Tabelle 4.2 dargestellt sind die Messwerte und deren Unsicherheiten und die Messwerte des BSB bei der höchsten Verdünnungsstufe von 1:1000.

Tabelle 4.2: Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoff (TOC), des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) des Prozesswassers bei Rückführungsexperimenten mit Holz sowie deren Verhältnisse (Standardunsicherheit).

Anzahl	TOC	\mathbf{CSB}	$\mathbf{CSB}/\mathbf{DOC}$	\mathbf{BSB}	$\mathbf{CSB}/\mathbf{BSB}$
Rückführungen	${f g}/{f L}$	${f g}/{f L}$	(-)	\mathbf{g}/\mathbf{L}	(-)
0	17,4(0,1)	50,5(0,8)	2,91 (0,00)	24,3	2,04
1	25,1~(0.0)	$72,0\ (1,5)$	$2,\!86\ (0,\!00)$		
2	$33,\!0\;(0.1)$	$81,\!8\ (0,\!6)$	$2,\!48\ (0,\!00)$		
4	39,2~(0.1)	$101,0\ (1,4)$	$2,\!58\ (0,\!00)$	$55,\!9$	1,77

4.1.3 Konzentration der identifizierten Substanzen in der Flüssigphase

Die Zusammensetzung des Prozesswassers wurde mittels verschiedener chromatographischer Verfahren untersucht, wobei zunächst die Ergebnisse der HPLC-UV/Vis dargestellt werden. Mit dieser Methode konnten durch Standardlösungen insgesamt acht gelöste Verbindungen identifiziert und quantifiziert werden. Diese stammen aus zwei Stoffgruppen: Den niedermolekularen organischen Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Glycolsäure, Lävulinsäure) und den niedermolekularen neutralen Verbindungen (Glucose, Phenol, HMF und Furan-2-aldehyd [Furfural]). Da bekannt ist, dass die neutralen Substanzen an Polymerisationsreaktionen zu Feststoff teilnehmen, wird diese Stoffgruppe auch als Zwischenprodukte bezeichnet.

Bei beiden Stoffgruppen kommt es durch Rückführung von Prozesswasser zu Konzentrationsänderungen. Dabei können Muster bei beiden Stoffgruppen unterschieden werden, wobei diese Muster eine unterschiedliche Signifikanz aufweisen. Die Konzentration der organischen Säuren weist sowohl innerhalb einer Versuchsreihe als auch zwischen verschiedenen Biomassen ein konsistentes Muster auf. Die Konzentration der Zwischenprodukte zeigt auch Muster auf, allerdings auch Ausreißer und unterschiedliche Muster bei verschiedenen Biomassen.



Abbildung 4.5 zeigt die Konzentration von Analyten aus Rückführungsexperimenten mit Holz, aufgetragen über die Anzahl der Rückführungen. Die Konzentration der organischen Säuren nimmt während der ersten fünf Rückführungen zu, während die Konzentration von HMF sinkt. Auffällig ist die große Stoffmenge an gelöster Essigsäure mit über 30 g/L. Die Konzentration von Ameisensäure schwankt relativ stark. Qualitativ und quantitativ folgt die Konzentrationen der organischen Säuren



dem idealen Aufkonzentrationsmodell.

Abbildung 4.6: Konzentrationsmittelwerte von Essigsäure und Glycolsäure in der Flüssigphase von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit verschiedenen Biomassen. Die Prozentangaben beschreiben den Anteil, mit dem Essig-/ und Glycolsäure zum TOC im Prozesswasser beitragen (Fehlerbalken stellen die Standardunsicherheit dar).

Der Vergleich der Aufkonzentration von organischen Säuren bei den verschiedenen Biomassen ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Dabei wurden die Konzentration von jeweils zwei oder drei Referenzversuchen und die Konzentration der letzten zwei oder drei Rückführungsversuche zusammengefasst, wobei für leere Fruchtstände jeweils nur ein Messwert zur Verfügung stand.

Die Konzentration der Essigsäure und der Glycolsäure nimmt für alle untersuchten Biomassen zu, wobei der Anstieg bei Laub am geringsten ausfällt. Essigsäure ist der Analyt mit der höchsten Konzentration in der Flüssigphase und trägt im Rückführungsfall bis zu 40 % zum TOC bei. Es fällt darüber hinaus auf, dass der Anteil, den die organischen Säuren am TOC haben, durch die Rückführung weiter ansteigt. Dies bedeutet, dass deren Konzentration stärker ansteigt, als der gesamte organische gelöste Kohlenstoff in der Flüssigphase. Interessanterweise ist die Konzentration an Essigsäure bei den Versuchen mit Cellulose relativ klein, sodass angenommen werden kann, dass sie hauptsächlich beim Abbau von Hemicellulose durch Hydrolyse von Pentosan gebildet wird (Zeitsch, 2000a).

In Tabelle 4.3 sind die durchschnittlichen pH-Werte der Flüssigphase aus den Rückführungs- und Referenzversuchen angegeben. Der höhere pH-Wert bei Laub

Tabelle 4.3: pH-Werte in der Flüssigphase nach der HTC Reaktion für die untersuchten Biomassen und Modellsubstanzen (Mittelwerte der Rückführungs- und Referenzexperimente).

Biomasse	pH-Wert	Modellsubstanz	pH-Wert
Holz	3,4	Cellulose	2,5
Bagasse	3,3	Lignin	6
LFS	3,6		
Laub	4,5		
Grasschnitt	$5,\!3$		

und Gras kann durch die Lösung von Alkali- und Erdalkalimetallen und deren puffernde Wirkung auf die Flüssigphase erklärt werden. Interessanterweise konnte kein signifikantes Absinken des pH-Werts bei Rückführung von Prozesswasser bei den untersuchten Biomassen beobachtet werden, obwohl es dabei zu einer deutlichen Zunahme der Konzentration organischer Säuren kommt. Dies liegt vermutlich einerseits an der Tatsache, dass es sich bei den organischen Säuren um schwache Säuren handelt, die puffern. Die Säurekapazitäten liegen mit pKs-Werten von 3,8 (Ameisensäure und Glycolsäure) und 4,8 (Essigsäure) in der Größenordnung der gemessenen pH-Werte. Außerdem nehmen gelöste und puffernde Alkali- und Erdalkalimetalle in ähnlicher Größenordnung zu (vgl. Kapitel 4.8) wie die organischen Säuren.



Abbildung 4.7: Konzentrationsmittelwerte von HMF und von Furfural in der Flüssigphase von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit verschiedenen Biomassen. Die Prozentangaben beschreiben den Anteil, mit dem HMF und Furfural zum TOC im Prozesswasser beitragen (Fehlerbalken stellen die Standardunsicherheit dar).

Das Verhalten der Konzentration von HMF und Furfural ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Durch die Rückführung von Prozesswasser nimmt die Konzentration von HMF für die Biomassen Holz und Bagasse ab, während sie jedoch für Cellulose zunimmt. Die Konzentration von Furfural bleibt durch die Rückführung von Prozesswasser in etwa unverändert. Eine Zunahme durch Rückführung konnte bei einem weiteren Analyten beobachtet werden, von dem vermutet wird, dass es sich um Glucose handelt. Hier nimmt die Konzentration in etwa um den Faktor 2-5 zu, allerdings basierend auf einer geringeren Ausgangskonzentration. Phenol konnte nur für Holz bestimmt werden, wobei die Konzentration in etwa um den Faktor zwei steigt. Somit verhält sich die Gruppe der niedermolekularen neutralen Verbindungen deutlich verschieden vom idealen Fall.

4.1.4 Anteil der Stoffgruppen am TOC

Abbildung 4.8 zeigt den Anteil der beiden Stoffgruppen organische Säuren und Zwischenprodukte am TOC, die mit der HPLC-Methode identifiziert werden konnten, sowie den als Differenz berechneten Anteil der nicht identifizierten Substanzen. Dafür wurden die identifizierten organischen Säuren in der gleichnamigen Gruppe und die neutralen Monomere als Zwischenprodukte in einer Gruppe zusammengefasst. Der Anteil der organischen Säuren beträgt etwa 40 % und der Anteil der Zwischenprodukte liegt meist unter 10 %. Es wird deutlich, dass durch Rückführung der Anteil der organischen Säuren am TOC auf knapp 50 % zunimmt, während der Anteil der Zwischenprodukte und der Anteil der nicht identifizierten Substanzen sinken. Dies unterstützt die Annahme, dass die Abweichung des TOC vom idealen Verhalten durch eine Abnahme der neutralen Monomere verursacht wird, von der wiederum vermutet wird, dass sie durch eine verstärkte Polymerisation zu Feststoff hervorgerufen wird.

Der Reaktionspfad von Cellulose zu Lävulin- und Ameisensäure, wie in Abbildung 2.2 dargestellt, ist in der Literatur detailliert beschrieben (siehe z.B. Kuster (1990)). Abbildung 4.9 zeigt die gelösten Abbauprodukte der Versuche mit Cellulose. Im Referenzfall beträgt der Anteil der Lävulinsäure am gelösten organischen Kohlenstoff fast 30 %. Die Ausbeute an Lävulinsäure und Ameisensäure bezogen auf das Ausgangsmaterial Cellulose beträgt jedoch nur 5,4 und 2,8 %, was in etwa dem erwarteten stoichiometrischen Verhältnis entspricht. Die niedrige Ausbeute bezogen auf die Cellulose hängt vermutlich mit der hohen Ausgangskonzentration von 10 % der Cellulose im Wasser zusammen. In der Literatur wird bei erhöhter Ausgangskonzentration zwar eine höhere Lävulinsäurekonzentration aber eine geringere Ausbeute durch die parallele Bildung von Huminen beobachtet (van Dam et al., 1986).



Abbildung 4.8: Anteil der organischen Säuren, der Zwischenprodukte und der nicht identifizierten Substanzen am TOC in der Flüssigphase

Durch die Rückführung von Prozesswasser bei Cellulose nimmt die absolute Konzentration von Lävulinsäure und der Anteil am gelösten TOC ab. Die Abnahme wird teilweise ausgeglichen durch mehr Essig- und Glycolsäure, sodass sich der Anteil der gesamten organischen Säuren weniger reduziert als der der Lävulinsäure. Der Anteil von Glucose am TOC sinkt von 10 % auf 3 %, während der Anteil von HMF am TOC von 5 % auf 8 % ansteigt (nicht dargestellt). Insgesamt sinkt jedoch der Anteil der organischen Säuren und der Zwischenprodukte, wodurch der Anteil der nicht identifizierbaren Substanzen steigt. Da die Polymerisationsreaktionen von HMF und anderen Zwischenprodukten mit der Bildung von Lävulin- und Ameisensäure konkurrieren, könnte die Abnahme dieser Substanzen mit einer verstärkten Polymerisation durch Prozesswasserrückführung erklärt werden. Eine erste Vermutung ist, dass zusätzlich die Hydrolyse zu Beginn des Reaktionsnetzwerks unterdrückt wird. Hashaikeh et al. (2007) begründen den Unterschied in der Löslichkeit der Reinsubstanzen Cellulose und Lignin im Vergleich zu Holz durch Interaktion dieser Substanzen. Während der Lösung vermuten sie eine Polymerisation von gelösten Substanzen aus dem Lignin auf den Cellulosefasern. Die Abnahme der im Vergleich zur Biomasse besonders guten Löslichkeit der Reinsubstanz Cellulose könnte in Analogie erklärt werden: Eine Unterdrückung der Hydrolyse durch auf der Oberfläche der Cellulose polymerisierende Substanzen aus dem rückgeführten Prozesswasser (siehe Kapitel 4.2.2). Dadurch näherte sich die Löslichkeit der Cellulose der von Biomasse an und es würde als Folge weniger Glucose als Zwischenprodukt gebildet, was die geringere Konzentration der stabilen Endprodukte Lävulin- und Ameisensäure erklären könnte.



Tabelle 4.4 stellt das Verhältnis der gemessenen Konzentration der organischen Säuren zur vorhergesagten idealen Konzentration für die untersuchten Biomassen dar. Es ist erkennbar, dass die Konzentration der Essigsäure bei Versuchen mit Biomassen dem idealen Verlauf entspricht. Dieser Umstand legt den Schluss nahe, dass die Bildung bzw. der Verbrauch von Essigsäure nicht mit deren Konzentration korreliert ist. Bei Glycol- und Lävulinsäure kann kein eindeutiger Trend festgestellt werden. Die Konzentration von Ameisensäure ist in allen Fällen niedriger als im idealen Fall, allerdings schwanken auch hier die Werte relativ stark. Bei Cellulose

Biomasse	Verhältnis Konz. real/ideal (-)							
	Essigsäure	Glycols.	Lävulins.	Ameisens.	Summe org. S.			
Holz	1,10(0,06)	1,23(0,10)	1,11(0,00)	$0,40 \ (0,15)$	$1,00 \ (0,06)$			
Bagasse	$0,\!97\ (0,\!05)$	$2,21\ (0,12)$	$0,\!62\ (0,\!02)$	$0,\!69\ (0,\!04)$	$0,\!99\ (0,\!05)$			
LFS	$1,\!05$	0,88	$2,\!44$	$0,\!19$	$0,\!94$			
Laub	$0,\!94\ (0,\!10)$	$0,\!96\ (0,\!15)$	$1,\!08\ (0,\!15)$	$0,\!88\ (0,\!03)$	$0,\!93\ (0,\!09)$			
Cellulose	$1,58\ (0,05)$	$1,37\ (0,06)$	$0,24\ (0,00)$	$0,08\ (0,01)$	$0,32\ (0,01)$			

Tabelle 4.4: Verhältnis der Konzentration der organischen Säuren im rückgeführten Prozesswasser zur berechneten idealen Konzentration (Standardunsicherheit).

fällt das deutlich niedrigere Verhältnis für Lävulin- und Ameisensäure im Fall der Rückführung auf. Die Rückführung von Prozesswasser scheint den in Kapitel 2.2 beschriebenen Abbau von Cellulose in diese Substanzen teilweise zu verhindern.

Da Essigsäure bei Biomasse die höchste Konzentration im Prozesswasser aufweist, fallen Schwankungen der anderen organischen Säuren bei einer aggregierten Betrachtung weniger ins Gewicht bzw. gleichen sich aus. So entspricht das Verhältnis der Gewichtssumme der organischen Säuren, die beispielsweise für eine anschließende Biogaserzeugung aus dem Prozesswasser von Interesse ist, bei Biomassen sehr gut dem idealen Verlauf.

4.1.5 Zusammensetzung der nicht identifizierten Fraktion

Für ein bessere Charakterisierung der Flüssigphase und der ablaufenden Prozesse wäre die Identifikation weiterer in der Flüssigphase gelöster Substanzen sehr hilfreich. Während die Auftrennung der Matrix mit der verwendeten HPLC-Methode gut funktionierte, war die Bestimmung der Substanzen jedoch nur sehr eingeschränkt möglich. Durch Verwendung eines Massenspektrometers gekoppelt mit einer großen Stoffbibliothek könnte die Anzahl der identifizierbaren Stoffe deutlich erhöht werden. Allerdings sind auch hier Grenzen zu erwarten. Die Anzahl von in kleinen Konzentrationen vorkommenden Stoffen und damit die Komplexität der möglichen Reaktionsmechanismen ist so groß, dass diese auch bei genauerer Einordnung der Substanzen nicht vollständig beschrieben werden können. Zudem können gelöste Substanzen ab einem gewissen Polymerisationsgrad auch massenspektrometrische nicht mehr bestimmt werden.

Zur Charakterisierung gelöster Polymere (z.B. von Huminstoffen) sind chromatographische Verfahren etabliert, die gelöste Stoffe hinsichtlich ihrer Molekülgröße auftrennen. Neben der Molekülgröße spielt zudem die Ladung der Substanzen eine Rolle. Anionen organischer Säuren weisen eine kürzere Retentionszeit auf als ungeladene Monomere, da diese vom Säulenmaterial abgestoßen werden. Bei Proben aus Oberflächengewässern eluieren (1) Biopolymere vor (2) Huminsäuren vor (3) Fulvosäuren vor (4) Säuren mit kleinem Molukülgewicht vor (5) neutral geladenen Substanzen mit kleinem Moluekülgewicht vor (6) Substanzen, die hydrophobe Bindungen eingehen (Huber et al., 2011). Im Rahmen der Bachelorarbeit von Karoline Just (2011) wurden die Wasserproben von 5 Aufkonzentrationsversuchen mit Holz mittels der Größenausschlusschromatographie untersucht.



Abbildung 4.10: Größenausschlusschromatogramm von Flüssigproben aus Rückführungsexperimenten mit Holz mit Detektion des organischen Kohlenstoffs und der UV-Absorption.

Abbildung 4.10 zeigt das Chromatogramm von fünf Proben, wobei sowohl der organische Kohlenstoff (OCD) als auch die UV-Absorption (UVD) detektiert wurden. Hinsichtlich des Kohlenstoffs können drei gut aufgetrennte Peaks für alle Rückführungsversuche unterschieden werden. Dies bedeutet, dass es sich hinsichtlich der Größe der Moleküle bzw. deren Ladung um relativ eng begrenzte Stoffgruppen handelt. Bei der UVD-Spur sind die ersten zwei Peaks gut aufgelöst und innerhalb der Rückführungsexperimente qualitativ konsistent, ab Minute 65 zeigt sich ein etwas inkonsistenteres Bild insbesondere beim Referenzversuch ohne Prozesswasserrückführung. Die ersten zwei Peaks bei der UVD und der OCD Spur können einander zugeordnet werden.

Beim ersten Peak handelt es sich vermutlich um Polymere, die aufgrund ihrer Größe zuerst eluieren. Aufgrund ihrer Löslichkeit in der Flüssigphase kann es sich hierbei um huminsäureähnliche Substanzen handeln, da diese in ungepufferten Lösungen etwas vor den organischen Säuren eluieren (Huber et al., 2011). Die Peakfläche des organischen Kohlenstoffs der Probe 4 (das Prozesswasser wurde viermal rückgeführt) vergrößert sich im Vergleich zum Referenzversuch um den Faktor 3,2 während sich die Peakfläche des UV-Signals um den Faktor 2,3 vergrößert. Im in Kapitel 2.6.2 definierten idealen Fall wäre mit einer Aufkonzentration um den Faktor 2,9 zu rechnen.

Sowohl bei der Kohlenstoff- als auch der UV-Detektion ist ein klar abgegrenzter zweiter Peak zu erkennen. Ein großer Anteil des OCD Peaks kann dabei den in den Proben gelösten organischen Säuren zugeordnet werden. Dies konnte durch ein Chromatogramm mit einem Essigsäurestandard verifiziert werden. Die Essigsäure in einer Standardlösung eluierte im gleichen Zeitabschnitt und es ist zu erwarten, dass aufgrund der anionischen Abstoßung alle organischen Säuren in einem gemeinsamen "salt boundary peak" eluieren (Huber et al., 2011). Allerdings weisen die in der Flüssigphase identifizierten organischen Säuren keine UV-Licht absorbierenden delokalisierten Molekülorbitale auf. Es ist somit bei organischen Säuren nicht mit einem UVD Signal zu rechnen, was sich auch bei der Messung des Essigsäurestandards bestätigte. Somit muss zeitgleich zu den organischen Säuren eine weitere von UV-Licht anregbare Stoffgruppe eluieren. Hierbei könnte es sich um kleinere huminoder fulvosäureähnliche Substanzen handeln. Eine größere Peakfläche des zweiten UV-Peaks im Vergleich zum ersten Peak weist auf einen größeren Anteil delokalisierter Molekülorbitale hin, beispielsweise in Aromaten. Dies kann entweder durch eine höhere Stoffkonzentration oder durch eine höhere UV Aktivität der Verbindungen verursacht werden. Den größten Teil des detektierten Kohlenstoffs machen aber vermutlich die organischen Säuren aus. Die Peakfläche des organischen Kohlenstoffs der Probe 4 vergrößert sich im Vergleich zur Probe des Referenzversuchs um den Faktor 3,0. Die Konzentration von Essigsäure in dieser Probe liegt um den Faktor 3,3 über der des Referenzversuchs. Die Peakfläche des UV-Signals nimmt um den Faktor 1,8 zu.

Der vierte Peak konnte durch eine Standardlösung mit HMF identifiziert werden, das im gleichen Zeitabschnitt eluiert. Somit eluieren in diesem Zeitabschnitt neutral geladenen Substanzen mit kleinem Moluekülgewicht wie Alkohole, Aldehyde, Zucker und Ketone. Phenol in einer Standardlösung konnte während einer Eluationszeit von 120 Minuten nicht nachgewiesen werden. Die Stoffgruppe des dritten Peaks konnte leider nicht identifiziert werden. Während das Kohlenstoffsignal eine charakteristische Form und eine eindeutige Aufkonzentration aufweist, zeigt die UV-Spur ein verschobenes und inhomogeneres Signal. Insbesondere beim Referenzversuch ist ein langgezogenes Signal ohne eindeutigen Peak erkennbar. Die Stoffgruppe liegt bezüglich der Molekülgröße bzw. der Abstoßung vom Säulenmaterial zwischen HMF und den organischen Säuren.

Die Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie zeigen wie die Ergebnisse der HPLC, dass die Konzentration der organischen Säuren durch die Rückführung von Prozesswasser zunimmt und sie daher vermutlich Endprodukte der HTC Reaktion darstellen. Die Zunahme des ersten und zweiten UV Peaks lassen vermuten, dass sich auch huminsäureähnliche Substanzen aufkonzentrieren, allerdings in geringerem Maße als es dem idealen Verlauf entspricht. Wenn dies der Fall wäre, bedeutete dies eine nur leicht erhöhte Polymerisationsrate durch eine höhere Konzentration. Dadurch stiege durch Rückführung von Prozesswasser neben der Konzentration biologisch gut abbaubarer organischer Säuren auch die Konzentration von biologisch schwer abbaubaren Substanzen. Dies wäre hinsichtlich der Abwasserreinigung beispielsweise mittels Membrantechnologie von großer Relevanz und bedarf weiterer Untersuchung.

4.2 Feststoffphase

4.2.1 Ausbeute

In Abbildung 4.11 ist die Massenausbeute bei Referenz- und Rückführungsversuchen mit Cellulose und Lignin dargestellt. Die Feststoffausbeute liegt bei Lignin bei 90 %, obwohl eine niedrige Ausgangskonzentration von 4,3 % Lignin im Wasser gewählt wurde. Vermutlich löst sich bei den moderaten Temperaturen nur ein kleiner Teil des Lignins im Wasser und gelöste reaktive Substanzen polymerisieren schnell und bilden weiteren Feststoff. Durch Rückführung von Prozesswasser steigt die Ausbeute nicht an. Bei Cellulose beträgt die Feststoffausbeute bei einer Ausgangskonzentration von 9,6 % unter 50 %. Es löst sich ein großer Teil der Cellulose in der Flüssigphase.


Abbildung 4.11: Feststoffausbeute bei Referenz- und Aufkonzentrationsversuchen von Cellulose und Lignin.

Durch Rückführung von Prozesswasser steigt die Feststoffausbeute bei Cellulose jedoch deutlich an, wie in Abbildung 4.12 dargestellt. Interessant ist dabei auch der Verlauf des Anstiegs. Bereits bei der ersten Rückführung kann ein deutlicher Anstieg festgestellt werden, und schon nach der zweiten Rückführung scheint eine nahezu konstante Massenausbeute erreicht zu sein.



Abbildung 4.12: Verlauf der Massenausbeute von Cellulose bei Rückführung von Prozesswasser.

Abbildung 4.13 zeigt die Feststoffausbeute der Referenz- und Rückführungsversuche mit Biomasse. Dafür wurden Mittelwerte von 3 bis 5 Referenzversuchen gebildet. Bei den Rückführungsversuchen wurde angenommen, dass ab dem 6. Rückführungsversuch ein Gleichgewichtszustand erreicht ist und es wurde der Mittelwert zwischen dem 6. Rückführungsversuch und dem letzten Versuch der Versuchsreihe gebildet. Es zeigt sich, dass der Mittelwert der Feststoffausbeute bei allen untersuchten Bio-



Abbildung 4.13: Feststoffausbeuten bei Referenz- und Rückführungsversuchen mit Biomasse.

massen ansteigt. Die Zunahme der Feststoffausbeute ist allerdings in der gleichen Größenordnung wie die Messunsicherheit, weshalb eine statistische Untersuchung der Signifikanz der Massenzunahme notwendig ist. In Tabelle 4.5 ist neben den Mittelwerten und der Messunsicherheit das Signifikanzniveau hinsichtlich der Massenzunahme dargestellt. Dieses wurde nach Gleichung C.11 für den einseitigen Test aufgrund der Annahme berechnet, dass es durch Rückführung von Prozesswasser zu einer Erhöhung der Massenausbeute kommt. Es wird deutlich, dass es bei leeren Fruchtständen und Bagasse zu einer signifikanten Massenzunahme kommt und die Wahrscheinlichkeit bei Pappelholz noch über 90% liegt, während bei Laub von einer gleichbleibenden Feststoffausbeute auszugehen ist. Bei Laub kommt es offenbar nur in sehr geringem Maße zu einer weiteren Polymerisation gelöster Substanzen. Diese Beobachtung deckt sich auch mit dem hohen Verhältnis aus realer und idealer TOC Konzentration in Tabelle 4.1. Vermutlich liegt dies am geringen Anteil von Cellulose und Hemicellulose im Laub.

Biomasse	Feststoffausbeute		Signifikanzniveau	
	Referenz	Aufkonz.	für Massenzunahme (-)	
Holz	$0,601 \ (0,005)$	0,612(0,004)	>90~%	
Bagasse	$0,587\ (0,014)$	$0,\!647\ (0,\!004)$	> 99.9~%	
LFS	$0,566\ (0,004)$	$0,582\ (0,005)$	> 97.5~%	
Laub	0,605(0,010)	0,607(0,005)	<~50~%	

Tabelle 4.5: Durchschnittswerte der Feststoffausbeuten, Standardunsicherheiten und diestatistische Signifikanz der beobachteten Zunahme der Feststoffausbeute.

4.2.2 Zusammensetzung der HTC Kohle

Durch die hydrothermale Behandlung nimmt der Kohlenstoffgehalt im Feststoff zu, wodurch das H/C und O/C Verhältnis sinkt. Im van Krevelen Diagramm sind diese Verhältnisse gegeneinander aufgetragen. Zwei parallele Geraden in diesem Diagramm beschreiben einen Vorgang, bei dem

$$\frac{\Delta H/C}{\Delta O/C} = const. \tag{4.1}$$

gilt. Für die bei der HTC vorkommenden Dehydratisierungsreaktionen und Decarboxylierungsreaktionen sind die entsprechenden Geraden eingezeichnet, um bei der Interpretation der Beobachtung zu helfen (Krevelen, 1950), wobei bei der HTC scheinbar die Dehydratisierung überwiegt. Tatsächlich lösen sich jedoch während der HTC Reaktion neben der Abspaltung von Wasser und Kohlendioxid eine Vielzahl organischer Substanzen in der Flüssigphase, die bei diesem einfachen Reaktionsmodell unberücksichtigt bleiben. Interessanterweise zeigen Kohlen aus HTC Versuchen bei zunehmender Reaktionstemperatur dennoch einen linearen Verlauf bis zu einem O/C Verhältnis von 0,2 (Funke und Ziegler (2010), hier nicht dargestellt).

Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Elementarverhältnisse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Kohle aus Biomassen. Bei Holz kommt es durch Rückführung von Prozesswasser zu einer signifikanten Zunahme der Kohlenstoffkonzentration wobei die Veränderung der H/C und O/C Verhältnisse etwa gleich groß sind. Stets kommt es bei der HTC zu einer Erhöhung des H/O Verhältnisses. Die Rückführung von Prozesswasser scheint dabei also einen ähnlichen Effekt zu haben wie eine höhere Reaktionstemperatur. Scheinbar kommt es zu einer stärkeren Dehydratisierung der Kohle. Eine Ursache könnte hier in der Katalyse der Dehydratisierungsreaktionen durch rückgeführte organische Säuren liegen, da sich die Zugabe reiner Säure ähnlich auf die Veränderung der Verhältnisse auswirkt.

Unbehandelte leere Fruchtstände sowie Kohlen aus diesen weisen ein hohes H/O Verhältnis auf. Dieses wird durch Rückführung von Prozesswasser weiter erhöht und es kommt zu einem zusätzlichen signifikanten Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Dies kann seine Ursache in der vermehrten Abspaltung von Kohlendioxid haben oder in der zusätzlichen Polymerisation von Stoffen mit einem hohen H/C Verhältnis (gesättigte Verbindungen). Aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts weisen LFS einen hohen Brennwert auf. Auch bei den anderen untersuchten Biomassen erhöht



Abbildung 4.14: Van Krevelen Diagramm mit Ergebnissen von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit Pappelholz und Laub.



Abbildung 4.15: Van Krevelen Diagramm mit Ergebnissen von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit Bagasse und leeren Fruchtständen.

sich durch Rückführung das H/O Verhältnis, wenn auch nur auf einem niedrigen Signifikanzniveau. So ist zu vermuten, dass sich bei Bagasse Effekte überlagern. Für diese Biomasse wurde die Säurezugabe untersucht, die das H/C Verhältnis verringert (siehe Kapitel 4.4.2). Es wäre denkbar, dass sich durch verstärkte Polymerisation von gesättigten Substanzen dieses Verhältnis erhöht, sich bei Prozesswasserrückführung beide Effekte aufheben und es insgesamt zu einer geringen Veränderung kommt.

Abbildung 4.16 zeigt die Elementarverhältnisse der Kohle aus den Modellsubstanzen Cellulose und Lignin. Bei Lignin nimmt durch die HTC das H/O Verhältnis nur leicht zu. Eine Veränderung durch Rückführung ist bei der insgesamt nur kleinen Verhältnisänderung durch die HTC nicht feststellbar. Bei Cellulose kommt es im Referenzversuch scheinbar zu einer starken Dehydratisierung.



Abbildung 4.16: Van Krevelen Diagramm mit Ergebnissen von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit Cellulose und Lignin.

Durch Rückführung von Prozesswasser ist jedoch bei Cellulose interessanterweise ein gegenteiliger Effekt zu Holz zu beobachten. Der Kohlenstoffgehalt steigt durch die HTC deutlich weniger stark an als bei der Verwendung von destilliertem Wasser. Eine Möglichkeit wäre die Polymerisation von weniger stark dehydratisierten Zwischenprodukten mit rückgeführten Zwischenprodukten. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der teilweisen Unterdrückung der Polymerisation. Hashaikeh et al. (2007) vermuten, dass die Polymerisation von Zwischenprodukten von Lignin und Hemicellulose auf Cellulosefasern die Hydrolyse der Cellulose teilweise verhindern. In Analogie wäre folgende Erklärung zum hier beschriebenen Phänomen denkbar: Gelöste Zwischenprodukte polymerisieren zusammen mit sich aus der Cellulose lösenden Substanzen schnell auf noch nicht gelösten Cellulosepartikeln. Dadurch können keine Wassermoleküle zu den noch nicht gelösten Cellulosefasern vordringen und verhindern so teilweise die Hydrolyse zu Beginn des Reaktionsnetzwerks. Dies könnte auch den geringen Anstieg des TOC erklären.

Um die Auswirkung der HTC auf die verschiedenen Biomassen zu vergleichen, ist in Abbildung 4.17 als Maß für die Intensität der Dehydratisierung die absolute Abnahme des H/C Verhältnisses über der Biomassezusammensetzung für die Referenzversuche aufgetragen. Die größte Abnahme ist bei reiner Cellulose zu beobachten. In der Tendenz scheint bei Biomassen mit höherem Hemicellulose- und Cellulosegehalt eine intensivere Dehydratisierung stattzufinden, was angesichts der Versuche mit reiner Cellulose und Lignin plausibel erscheint. Leere Fruchtstände weichen allerdings von dieser Tendenz ab.



Abbildung 4.17: Abnahme des H/C Verhältnisses bei Referenzversuchen über der Summe der Anteile von Cellulose und Hemicellulose an der Faserfraktion der Biomasse (Cell. + Hemicell. + Lignin = 1)

4.2.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, Informationen zu erlangen über das Vorhandensein und die Konzentration funktioneller Gruppen in der HTC Kohle, die im Infrarotbereich angeregt werden können. Aus dem Intensitätsvergleich der Absorption in einem gewissen Wellenlängenbereich kann dann auf eine Zunahme oder Abnahme bestimmter funktioneller Gruppen geschlossen werden. Die heterogene Zusammensetzung von Biomasse und HTC Kohle, die große Anzahl der funktionellen Gruppen und die Überlagerung der Signale erschwert jedoch deren eindeutige Charakterisierung. Einige charakteristische Bereiche können jedoch mit spezifischen funktionellen Gruppen in Verbindung gebracht werden.



Abbildung 4.18: IR-Spektrogramm von Referenz-, Rückführungs, und Säureexperimenten mit Holz sowie von unbehandeltem Holz.

Die Abbildungen 4.18-4.21 zeigen Spektrogramme von Biomassen und HTC Kohlen, in denen die Absorption über der Wellenzahl, dem Kehrwert der Wellenlänge, dargestellt ist. Der Bereich zwischen 3200-3600 cm⁻¹ kann den OH-Bindungen zugeordnet werden. Bezüglich der Funktionalität der HTC Kohle deutet eine Abnahme der OH-Bindungen auf eine bessere Entwässerbarkeit hin, da weniger Wasserstoffbrücken zu Wassermolekülen aufgebaut werden. Die Wellenlängen 898 cm⁻¹ and 1050 cm⁻¹ können den glycosidischen Bindungen (Yuliansyah et al., 2010) und 1031 und 1236 cm⁻¹ den C_{alkyl}-O and C_{aryl}-O Etherbindungen (Collier et al., 1992) zugeordnet werden. Eine Abnahme dieser funktionellen Gruppen deutet auf einen vollständigeren Abbau der Makromoleküle in der Biomasse hin, was mit einer geringeren mechanischen Stabilität hinsichtlich Verformbarkeit und Vermahlbarkeit einhergeht. Dies bewirkt einen deutlich reduzierten Energieaufwand für die Vermahlung der HTC Kohle auf eine definierte Partikelgröße, wobei insbesondere der Abbau der Hemicellulose hier zum Tragen kommt (Bergman et al., 2005). Darüber hinaus entstehen bei der Vermahlung rundere Partikel. Hierfür wird eine Abnahme des Polymerisationsgrads der Cellulosefasern verantwortlich gemacht (ebd.).

Abbildung 4.18 zeigt das Spektrogramm von HTC Kohle aus Holz und vergleicht den Einfluss von Säurezugabe und Prozesswasserrückführung mit dem Referenzversuch. Dabei wird deutlich, dass die Intensität fast aller Peaks abnimmt, was generell auf die Abnahme funktioneller Gruppen hindeutet, was sich mit der in Kapitel 4.2.2 beschrieben Verringerung der Sauerstoffkonzentration deckt. Durch Rückführung von Prozesswasser nimmt die Intensität der OH-Bindungen und der OC-Bindungen weiter ab. Die Spektrogramme von HTC Kohle aus den Versuchen mit Prozesswasserrückführung und reiner Säurezugabe weisen eine große Übereinstimmung auf. Dies deutet darauf hin, dass vor allem die organischen Säuren für die auftretenden Effekte durch Prozesswasserrückführung verantwortlich sind. Als Mechanismus kommt hier eine durch die Säuren verstärkte Dehydratisierung von Zwischenprodukten in Frage.



Abbildung 4.19: IR-Spektrogramm von zwei Referenz- und zwei Rückführungsexperimenten mit Bagasse sowie von unbehandelter Bagasse.

Auch bei Bagasse reduziert der hydrothermale Abbau die funktionellen Gruppen (vgl. Abbildung 4.19). Die Intensität der OH-Bindung ist im Referenzfall etwas weniger stark ausgeprägt als bei Holz und nimmt im Rückführungsfall weiter ab. Trotzdem lassen sich HTC Kohlen aus Bagasse relativ schlecht mechanisch entwässern (siehe Kapitel 4.2.4).





Abbildung 4.20 zeigt die Spektrogramme von Referenz- und Säureexperimenten. Dabei wurden im Rahmen einer statistischen Versuchsplanung unterschiedliche Mengen an Säure hinzugegeben. Der Säurefaktor 0,8 entspricht dabei der Konzentration an Essigsäure, Ameisensäure und Glycolsäure, die mit rückgeführtem Prozesswasser nach Ausbildung eines Gleichgewichts hinzugefügt werden. Ein höherer Faktor entspricht einer proportional höheren Konzentration. Es ist zu bemerken, dass die Absorption sowohl der OH-Bindungen als auch der Etherbindungen durch die Zugabe von Säure deutlich abnimmt. Allerdings schwanken die Absorptionsintensitäten auch innerhalb zweier Referenzversuche etwas. Eine deutliche Zunahme von C=C Bindungen zwischen 1650-1590 cm⁻¹ ist ebenfalls nicht feststellbar.

Eine Abnahme der OH-Bindungen kann durch eine verstärkte Dehydratisierung erklärt werden, die durch eine höhere Säurekonzentration durch Rückführung gebildeter organischer Säuren katalysiert wird. Der Peak der C_{aryl}-O Etherbindung, der dem Ligninpolymer zugeordnet werden kann (Collier et al., 1992), ist in allen untersuchten HTC Proben verschwunden, was auf einen raschen Abbau dieser Bindung hindeutet. Jedoch nimmt auch die Intensität der anderen Etherbindungen durch die Zugabe von Säure und die Rückführung von Prozesswasser deutlich ab. Dies deutet auf einen geringeren Polymerisationsgrad und einen weiteren Abbau der Biomassepolymere hin. Diese Beobachtung deckt sich mit der Vermutung von Lynam et al. (2011), die eine erhöhte Reaktionsintensität durch Zugabe von Essigsäure vermuten, widerspricht aber der Beobachtung eines pH unabhängigen Bereichs von pH 3-7 bei der Hydrolyse von Cellobiose (Bobleter, 1994).

Abbildung 4.21 zeigt das IR-Spektrogramm von unbehandelter Cellulose sowie von Proben aus Referenz- und Rückführungsexperimenten mit Cellulose. Wie Bei Biomassen bereits ersichtlich nehmen die funktionellen Gruppen durch die HTC ab. Wie nach Abbildung 4.16 zu erwarten verhält sich Cellulose bei Rückführung jedoch anders als die untersuchten Biomassen. Bei einem steigenden O/C Verhältnis nimmt auch die Intensität der funktionellen Gruppen bei wieder zu. Eine Erklärung könnte wie in Kapitel 4.1.4 und 4.2.2 bereits beschrieben die Unterdrückung der Hydrolyse sein. Ein Indiz hierfür ist das leicht erhöhte Signal der glycosidischen Bindung bei Rückführungsexperimenten im Vergleich zu Referenzexperimenten.



Abbildung 4.21: IR-Spektrogramm von Kohlen aus Referenz- und Rückführungsexperimenten mit Cellulose sowie von unbehandelter Cellulose.

4.2.4 Mechanische Entwässerbarkeit

Die mechanische Entwässerbarkeit des Kohleschlamms im Anschluss an die Reaktion ist hinsichtlich der energetischen Umwandlung von großer Relevanz, da nicht



Abbildung 4.22: Erreichter Wassergehalt nach mechanischer Entwässerung bei Standardbedingungen.

mechanisch abgetrenntes Wasser den Heizwert der Kohle deutlich verringert. Abbildung 4.22 zeigt die Wassergehalte von HTC Kohlen aus Biomassen aus Referenz und Rückführungsversuchen nach der mechanischen Entwässerung mit der Laborpresse. Es zeigt sich, dass der Wassergehalt durch Rückführung abnimmt, bei verschiedenen Biomassen aber in unterschiedlichem Maße. Die Reproduzierbarkeit der mechanischen Entwässerung schwankt zwischen den Biomassen, sodass bei Bagasse und Laub kein signifikanter Unterschied festgestellt werden kann. Das bessere Entwässerungsverhalten bei Rückführung begründet sich vermutlich in einer relativen Verringerung der OH-Gruppen, wie in Abbildung 4.18 dargestellt. Ein weiteres Anzeichen für diesen Zusammenhang liefert Abbildung 4.23, in der die Korrelation des erreichten Wassergehalts und des Sauerstoffgehalts der Kohlen dargestellt ist.





Bei Holz und LFS kommt es durch Rückführung von Prozesswasser zu einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration. Für beide Biomassen kann eine Korrelation zwischen dem Sauerstoffgehalt und dem Entwässerungsverhalten hergestellt werden, wobei das lineare Bestimmtheitsmaß \mathbb{R}^2 von Holz bei 0,88 und von LFS bei 0,94 liegt.

Allerdings hat der Biomassetyp einen noch stärkeren Einfluss auf das Entwässerungsverhalten als der Sauerstoffgehalt. So sind Laub und Bagasse deutlich schlechter entwässerbar. Der Einfluss weiterer Parameter wie der Partikelgröße und der Verformbarkeit müssen hier näher untersucht werden.



4.3 Gasphase

Abbildung 4.24: Prozessgasvolumen von Referenz- und Rückführungsexperimenten mit verschiedenen Biomassen.

Die Menge an Prozessgas, die sich bei der HTC bildet, nimmt mit höherer Temperatur zu. Die genauen Reaktionen, die der Gasbildung vorausgehen, sind jedoch in der Literatur kaum beschrieben. Bei der hydrothermalen Vergasung bildet sich das entstehende Prozessgas aus kurzkettigen Aldehyden und organischen Säuren (Kruse und Gawlik, 2003), die in der Flüssigphase gelöst sind. Auch Kondensationsreaktionen werden für die Bildung von Kohlendioxid verantwortlich gemacht (Funke und Ziegler, 2010).



In Abbildung 4.24 ist das Gasvolumen bei Umgebungsbedingungen dargestellt, das während der Referenz- und Rückführungsexperimente gebildet wurde. Dabei liegt das durchschnittliche Gasvolumen im Referenzfall bei leeren Fruchtständen und Laub etwas höher als bei Bagasse und Holz. Durch Rückführung von Prozesswasser steigt das Gasvolumen bei allen Biomassen signifikant an. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Steigerung der Gasausbeute durch die Rückführung von Prozesswasser ist die höhere Konzentration der organischen Säuren. Eine weitere Möglichkeit ist die Abspaltung von zusätzlichem Kohlendioxid durch verstärkte Polymerisation. Bei

Versuchen mit Cellulose wurde im Referenzfall durchschnittlich 0,19 L Gas gebildet und im Rückführungsfall durchschnittlich 0,24 L. Bei Versuchen mit Lignin bildete sich kaum Gas, was auch in vorherigen Versuchen beobachtet wurde (Matsumura et al., 2005).

In Abbildung 4.25 ist die Gasausbeute dargestellt. Hauptbestandteil der Prozessgase ist Kohlendioxid, das bei den verwendeten Reaktionsbedingungen zu 5 - 10 Gew.% bezogen auf die eigensetzte Biomasse entsteht. Kohlenmonoxid und Wasserstoff entstehen in niedrigeren Konzentrationen. Durch Rückführung von Prozesswasser kommt es bei den untersuchten Biomassen zu einer deutlichen Steigerung der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidausbeute. Eine Steigerung der Kohlenmonoxidund Wasserstoffkonzentration wird sonst bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet (Funke und Ziegler, 2010). Eine andere Erklärung könnte die Dissoziation von Ameisensäure sein, deren Konzentration, wie in Tabelle 4.4 gezeigt, weniger ansteigt als im idealen Fall. Weitere Gase, die in niedrigen Konzentrationen nachgewiesen werden können, sind Propan, Propen und Buten.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff bei schwefelhaltigen Substanzen wird vermutet, konnte aber nicht analysiert werden. Desweiteren sind in der Gasphase flüchtige Substanzen wie Furane und organische Säuren vorhanden. Das Gas bedarf somit einer Behandlung, wobei sich technisch beispielsweise eine Mitverbrennung in einem Dampferzeuger anbietet. Das energetische Potential der Gasphase bei den verwendeten Reaktionsbedingungen ist jedoch vernachlässigbar. Der Brennwert des Prozessgases aus den Rückführungsversuchen mit Holz, bei denen der höchste Wasserstoffgehalt gemessen wurde, beträgt aufgrund der hohen Kohlendioxidkonzentration nur 1 MJ/kg. Der Energiegehalt der Gasphase entspricht etwa 0,5 % bezogen auf den der eingesetzten Biomasse. Wasserstoff und Kohlenmonoxid tragen in etwa gleicher Größenordnung zum Energiegehalt bei. Eine Abtrennung der energiereichen Gasfraktion erscheint bei den niedrigen Konzentrationen nicht wirtschaftlich darstellbar.

4.4 Nebenversuche

4.4.1 Wärmefreisetzung

Die HTC Reaktion ist in der Summe exotherm, wobei höhere Reaktionstemperaturen auch mit einer stärkeren Wärmefreisetzung einhergehen (Funke und Ziegler, 2011). Bei den für die Referenzversuche mit Holz gewählten Reaktionsbedingungen werden etwa 2-3 % der in der Biomasse gespeicherten chemischen Enthalpie in Form von Wärme während der Reaktion freigesetzt. Die Wärmefreisetzung kann mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt werden. Dabei wurden 4 mg Pappelholzstaub 20 mg Wasser zugegeben. Das Verhältnis zwischen Prozesswasser und destilliertem Wasser wurde wie bei den Laborexperimenten gewählt. Das Prozesswasser entstammte dem 19. Rückführungsversuch mit dem Laborreaktor. Die Reaktionswärme wurde jeweils für die ersten vier Stunden berechnet. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Anhang A.2 beschrieben. Aufgrund der nur geringen Einwaagen konnte nur fein aufgemahlene Biomasse verwendet werden. Effekte der Partikelgröße auf die Reaktionsenthalpie oder die Wärmetönung können hinsichtlich der Übertragbarkeit auf reale Biomasse nicht ausgeschlossen werden. Die Versuche wurden zudem in Edelstahlbehältern durchgeführt, sodass auch katalytische Effekte insbesondere aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen nicht ausgeschlossen werden können.





Aus Abbildung 4.26 ist ersichtlich, dass die Reaktionsenthalpie bei der Verwendung von Prozesswasser im Vergleich zu destilliertem Wasser deutlich ansteigt, wobei das Signifikanzniveau einer Zunahme bei 95 % liegt. Eine Erklärung für die erhöhte Reaktionsenthalpie könnten katalytische Effekte durch organische Säuren im Prozesswasser sein. Insgesamt steigt dadurch die Dehydratisierung und Decarboxylierung an und es wird mehr Kohlendioxid freigesetzt, sodass auch eine Erhöhung der Wärmefreisetzung plausibel erscheint. Andererseits nahm bei Experimenten mit Cellulose die Reaktionsenthalpie bei einem pH von 3 durch Zugabe von Essigsäure und Ameisensäure ab, während sie bei einem pH von 1,5 durch Zugabe von Zitronensäure zunahm (Funke und Ziegler, 2011). Die säurekatalysierte Dehydratisierung von Glucose zu HMF ist zudem endotherm, vor allem die Abspaltung des ersten Wassermoleküls, die vermutlich die Reaktionskinetik kontrolliert (Assary et al., 2010). Eventuell sind somit verstärkte Polykondensationsreaktionen für die höhere Reaktionsenthalpie verantwortlich.



4.4.2 Säureversuche

Abbildung 4.27: Van Krevelen Diagramm mit Referenz und Säureversuchen mit Pappelholz.

In der Literatur wird eine katalytische Wirkung von Säuren auf die Dehydratisierungsreaktionen von Pentosen und Hexosen zu Furfural und HMF beschrieben (Gosselink et al., 2006; Kuster, 1990; Xiang et al., 2004). Bei der HTC mit Holz kommt es zu einer Zunahme des Kohlenstoffgehalts und des Brennwerts durch die Zugabe von Essigsäure (Lynam et al., 2011). Da sich organische Säuren bei der Rückführung von Prozesswasser aufkonzentrieren, erscheint die Vermutung plausibel, dass diese für die veränderte Zusammensetzung der HTC Kohle bei Rückführungsversuchen verantwortlich sind. Um die vermutete Wirkung der organischen Säuren bei der Rückführung von Prozesswasser zu validieren und um den Einfluss auf die Reaktion zu quantifizieren, wurde die Konzentration an Essigsäure, Ameisensäure und Glycolsäure so gewählt, dass sie der Menge entspricht, die mit dem Prozesswasser nach Ausbildung eines Gleichgewichts im Rückführungsexperiment zugegeben wird. Eine Übersicht über die verwendeten Mengen ist in Tabelle 3.6 dargestellt.

In Abbildungen 4.27 und 4.28 sind die Elementarzusammensetzungen der HTC Kohlen von Referenz- und Säureexperimenten mit Holz und Bagasse im van Krevelen Diagramm dargestellt. Für beide Biomassen ist erkennbar, dass der Sauerstoffund Wasserstoffgehalt durch die Zugabe von Säure im Vergleich zum Kohlenstoffgehalt abnimmt. Insgesamt findet scheinbar eine weitergehende Dehydratisierung statt.



Abbildung 4.28: Van Krevelen Diagramm mit Referenz und Säureversuchen mit Bagasse.

Tabelle 4.6 zeigt zudem die Feststoffausbeute, den Kohlenstoffgehalt sowie die Kohlenstoffausbeute der Referenz- und Säureversuche mit Holz und Bagasse. Dabei fällt auf, dass der Kohlenstoffgehalt durch Säurezugabe signifikant ansteigt, die Feststoffausbeute jedoch zumindest bei Holz signifikant abnimmt. Somit bleibt die Kohlenstoffausbeute (die Menge Kohlenstoff in der HTC Kohle bezogen auf die Menge an Kohlenstoff in der Biomasse) durch Zugabe von Säure unverändert. Dies unterstützt zunächst die Vermutung, dass sich die organischen Säuren nicht an Polymerisationsreaktionen beteiligen und keinen Feststoff bilden.

Tabelle 4.6: Feststoffausbeuten, Kohlenstoffkonzentration sowie Kohlenstoffausbeute im Feststoff mit Mittelwerten und Unsicherheiten sowie das Signifikanzniveau für die beobachtete Abnahme der Feststoffausbeute und Zunahme der Kohlenstoffkonzentration.

Biomasse	Kohleausb. Ref.	Kohleausb. Säure	Signifikanzniveau
Holz	$0,\!655(0,\!005)$	$0,\!620\;(0,\!008)$	0,990
Bagasse	$0,582\ (0,010)$	$0,\!580^{1}$	
	C-Konz. Ref.	C-Konz. Säure	Signifikanzniveau
Holz	$0,588 \ (0,004)$	$0,\!622\ (0,\!004)$	0,998
Bagasse	$0,\!622\ (0,\!006)$	$0,\!635(0,\!006)$	$0,\!970$
	C-Ausbeute Ref.	C-Ausbeute Säure	
Holz	$0,812\ (0,010)$	$0,\!812\ (0,\!016)$	
Bagasse	$0,795\ (0,022)$	$0,800^{1}$	

¹wegen Methodenänderung nur ein Messwert

Sowohl bei Holz als auch bei Bagasse bildet sich durch die Zugabe von Säure mehr Flüssigphase. Eine Möglichkeit wäre, dass sich tatsächlich mehr Wasser bildet, wobei dies nur vermutet werden kann, da die genaue Zusammensetzung der Flüssigphase unbekannt ist. Darüber hinaus kommt es durch Zugabe von Säure zu einer Zunahme der Gasausbeute. Dies lässt sich auch bei der Rückführung von Prozesswasser beobachten. Eine Erklärungsmöglichkeit könnte auch hier die durch Rückführung steigende Konzentration organischer Säuren sein. Ein Vergleich der gebildeten Gasmengen zeigt sowohl für die Zugabe reiner Säure als auch für die Rückführung von Prozesswasser eine Steigerung der Gasausbeute in der gleichen Größenordnung: So steigt die Gasmenge bezogen auf Trockensubstanz an verwendeter Biomasse bei Bagasse im Fall von Prozesswasserrückführung von 31 mL/g auf 41 mL/g und auf 43 mL/g im Fall von Säurezugabe an. Durch Säurezugabe bei HTC Experimenten mit Holz kommt es ebenfalls zu einer kleinen Steigerung der Gasmenge auf einem Signifikanzniveau von 90 %, jedoch um durchschnittlich nur 10 % und somit deutlich weniger als bei der Rückführung von Prozesswasser. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es bei Zugabe von Säure zu einer

- Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in der HTC Kohle,
- zu einer Abnahme der Massenausbeute,
- zu einer Erhöhung der Gasausbeute,
- und zumindest bei der Rückführung von Prozesswasser auch zu einer Erhöhung der Reaktionsenthalpie kommt (siehe Kapitel 4.4.1).

In der Literatur wird neben der Bildung von Kohlenstoffsphären aus HMF (Zhang et al., 2012; Baccile et al., 2009) auch deren Bildung aus Polysacchariden vorgeschlagen (Yao et al., 2007; Shin et al., 2008). Aufgrund der vielen OH-Gruppen der Polysaccharide wäre es möglich, dass daraus gebildete Kohle mehr funktionale Gruppen und damit auch ein höheres O/C Verhältnis aufweist. Desweiteren kann angenommen werden, dass beide Mechanismen parallel ablaufen und beide zur Bildung von Feststoff beitragen. Somit könnte eine höhere Säurekonzentration durch eine Beschleunigung der Dehydratisierung (Kuster, 1990; Gosselink et al., 2006) die Feststoffbildung über HMF verstärken, wodurch weniger Feststoff über Polysaccharide gebildet würde. Eine solche Verschiebung könnte die beobachtete Abnahme der funktionellen Gruppen und die Abnahme des O/C Verhältnisses erklären.

4.4.3 Konzentrationsversuche

Aufgrund der höheren Reaktionsordnung der Polymerisationsreaktionen wird bei einer niedrigeren Biomassekonzentration auch eine geringere Feststoffausbeute erwartet. Zur Validierung und Quantifizierung der Auswirkung der Biomassekonzentration auf die HTC wurden Laborversuche mit Pappelholz in abnehmenden Konzentrationen durchgeführt. Abbildung 4.29 zeigt die Feststoffausbeute sowie die Kohlenstoffausbeute in Fest- und Flüssigphase im untersuchten Konzentrationsbereich. Wie erwartet sinkt dabei die Ausbeute an Kohlenstoff im Feststoff zugunsten der Flüssigphase, wo sie sich nahezu verdoppelt. Die Konzentration der Biomasse sollte somit für eine hohe Prozesseffizienz wie bereits vermutet so hoch wie möglich gewählt werden.



Abbildung 4.29: Massenausbeute des Feststoffs sowie Kohlenstoffausbeute in Festund Flüssigphase in Versuchen mit unterschiedlichen Wasser / Biomasse Verhältnissen.

4.5 Kohlenstoffverteilung in Fest-, Flüssig- und Gasphase

Die absolute Menge des Kohlenstoffs, der in die Flüssigphase übergeht, ist das Produkt aus Abwassermenge und Kohlenstoffkonzentration im aufkonzentrierten Prozesswasser. Wie in Abbildung 4.1 gezeigt, liegt die Kohlenstoffkonzentration im Gleichgewichtsfall für die untersuchten Biomassen in der gleichen Größenordnung. Die Abwassermenge variiert dagegen deutlich für die untersuchten Biomassen. Sie hängt bei Prozesswasserrückführung hauptsächlich vom Wassergehalt der eingesetzten Biomasse ab. Wie in Abbildung 4.30 gezeigt, nimmt die Abwassermenge ab einem erreichten Wassergehalt von 0,6 durch weitergehende mechanische Entwässerung nur noch geringfügig zu. Obwohl leere Fruchtstände beispielsweise deutlich besser entwässert werden können als Bagasse, ist die Abwassermenge fast doppelt so hoch.

Abbildung 4.31 zeigt den Verbleib des Kohlenstoffs der Ausgangsbiomasse in der entstandenen HTC Kohle, den drei Stoffgruppen im Prozesswasser und der Gasphase. Die Wiederfindungsrate des Kohlenstoffs liegt bei 98-99 % mit Ausnahme der Versuchsreihe mit leeren Fruchtständen, wo sie nur 96 % beträgt. Die Darstellung ist auf eine Kohlenstoffwiederfindungsrate von 100 % normiert. Die Menge an Kohlenstoff in der Flüssigphase berechnet sich dabei über das Produkt der Menge an ausgeschleustem Prozesswasser und der Kohlenstoffkonzentration in diesem. Der



Abbildung 4.30: Abwassermenge bezogen auf die Masse an Trockensubstanz der eingesetzten Biomasse in Abhängigkeit vom Wassergehalt der entwässerten Kohle für unterschiedliche Biomassefeuchten (Kreuze: Werte für die verwendeten Biomassen mit real produzierter Ausbeute an Feststoff- und Flüssigphase; Linien für allgemeinen Zusammenhang: Feststoffausbeute 60 % und Ausbeute der Flüssigphase 25 %).

Anteil innerhalb der Stoffgruppen berechnet sich dann weiter über deren Anteil am TOC wie in Abbildung 4.8 dargestellt. Bei der Berechnung des Kohlenstoffanteils in der Gasphase bei Versuchen mit Bagasse und Referenzversuchen mit Laub konnte die Gaszusammensetzung nicht bestimmt werden. Hier wurde die Gaszusammensetzung der Aufkonzentrationsversuche mit Laub verwendet. Die daraus entstehende Ungenauigkeit kann vernachlässigt werden, da die Gasphase stets zu einem überwiegenden Teil aus Kohlendioxid besteht.

Aus Abbildung 4.31 ist ersichtlich, dass der Anteil des Kohlenstoffs in der Flüssigphase durch Rückführung deutlich abnimmt. Die Kohlenstoffkonzentration in der Flüssigphase nimmt durch Rückführung zwar stark zu, jedoch geringer als im idealen Fall, wie in Kapitel 4.1 erläutert. Dies bedeutet, dass die Zunahme des TOC weniger stark ausgeprägt ist als die Abnahme der Abwassermenge. Dadurch kommt es im Rückführungsfall zu einer Verringerung der gelösten Kohlenstoffmenge. Die Abnahme wird durch einen Anstieg des Kohlenstoffs in der Gasphase und der HTC Kohle ausgeglichen. Relativ überwiegt die Zunahme in der Gasphase, absolut jedoch in der Feststoffphase. Innerhalb der Flüssigphase bleibt die Summe der organischen Säuren nahezu konstant, da deren Konzentration umgekehrt proportional zur ausgeschleusten Prozesswassermenge ansteigt. Die identifizierten Zwischenprodukte nehmen deutlich ab und tragen kaum mehr zum gelösten Kohlenstoff bei. Die nicht identifizierten Substanzen nehmen auch deutlich ab und tragen, Laub ausgenommen, zu einem ähnlich großen Teil wie die organischen Säuren zum TOC bei.



Abbildung 4.31: Verbleib des Kohlenstoffs nach Phasen bzw. Stoffgruppen bei Referenzund Rückführungsexperimenten mit Biomassen.

Bezüglich der Gesamtabnahme des in der Flüssigphase gelösten Kohlenstoffs sind Unterschiede zwischen den Biomassen zu beobachten. So nimmt der Anteil des gelösten Kohlenstoffs bei Bagasse deutlich stärker ab als bei LFS. Dies erklärt sich mit dem typischerweise geringeren Ausgangswassergehalt von Bagasse und der weniger guten Entwässerbarkeit. Dies führt wie in Abbildung 2.7 gezeigt zu einer deutlich niedrigeren Abwassermenge bei Bagasse im Vergleich zu LFS, weshalb die Gesamtmenge des ausgeschleusten Kohlenstoffs relativ gering ist. Insgesamt scheint damit der Wassergehalt einer Biomasse den größten Einfluss auf die Menge des in Lösung gehenden Kohlenstoffs und damit auch auf den Prozesswirkungsgrad zu haben.

4.6 Zusammenfassung der Beobachtungen

Abbildung 4.32 fasst für die Rückführungsversuche mit Biomasse die Interaktionen zusammen, für die vermutet wird, dass sie den beobachteten Effekten zugrunde liegen. So wird vermutet, dass die organischen Säuren die Dehydratisierungsreaktionen katalysieren. Dies könnte dazu führen, dass die Bildung von Feststoff aus dehydratisierten Zwischenprodukten wie beispielsweise HMF verstärkt wird und damit eine HTC Kohle mit höherem Kohlenstoffgehalt und niedrigerem Sauerstoffgehalt gebildet wird. Die organischen Säuren nehmen nicht an der Reaktion teil, sondern verbleiben im Prozesswasser.

Die gelösten Zwischenprodukte im rückgeführten Prozesswasser polymerisieren mit Zwischenprodukten, die beim Abbau der Biomasse gebildet werden und tragen so zu einer erhöhten Ausbeute an Kohlenstoff in der Feststoffphase bei.

Es wird vermutet, dass die nicht identifizierten Substanzen teilweise an Polymerisationsreaktionen teilnehmen und somit zu einer erhöhten Feststoffmenge beitragen. Vermutlich verbleibt aber auch ein gewisser Teil in der Flüssigphase, da eine Aufkonzentration von gelösten Substanzen mit großen Molmassen beobachtet werden kann.

4.7 Auswirkungen der Prozesswasserrückführung auf energetische Kenngrößen

Die Rückführung von Prozesswasser beim HTC Verfahren wirkt sich nicht nur auf die Phasenverteilung und -zusammensetzung aus. Im Folgenden sollen diese Veränderungen hinsichtlich weiterer wichtiger Prozesskenngrößen diskutiert werden. Dabei wird zunächst die Veränderung hinsichtlich des Brenn- bzw. Heizwerts und anschließend die Veränderung bezüglich der Kohlenstoffausbeute und der energetischen Ausbeute diskutiert.





4.7.1 Brenn- und Heizwert

Die in Tabelle 4.7 dargestellten Brenn- und Heizwerte der Edukte und Produkte zeigen einen Anstieg des Brennwerts zwischen 30-35 % durch die HTC (bei Laub 20 %). Der Heizwert H_i auf feuchter Basis (bezogen auf die Frischmasse bzw. auf die entwässerte aber nicht getrocknete Kohle) hängt in erster Linie vom erreichten Wassergehalt der HTC Kohle bzw. vom typischen Wassergehalt der unbehandelten Biomasse ab. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung B.8. Die Steigerung des Heizwerts auf feuchter Basis variiert daher stark und beträgt bei Bagasse 50 %, bei Laub und leeren Fruchtständen jedoch über 300 %.

Tabelle 4.7: Brenn- und Heizwerte von Rohbiomassen sowie von HTC Kohlen aus Referenz- und Rückführungsexperimenten.

	E	${\rm Brennwert}~({\rm MJ/kg_{TS}})$			${ m Heizwert}~{ m (MJ/kg_{FM})}$		
	ВM	Ref	Rück	ВM	Ref	Rück	
Holz	$19,\!5$	25,04(0,20)	26,19(0,10)	6,6	12,17(0,29)	14,93(0,07)	
Bagasse	19,0	$24,\!82\ (0,\!19)$	$25,\!04\ (0,\!13)$	6,3	$9,\!95\ (0,\!56)$	$9,\!30\ (0,\!32)$	
LFS	$21,\!3$	$27,43\ (0,13)$	$28,03\ (0,13)$	5,1	$15,\!22\ (0.04)$	$17,24\ (0,37)$	
Laub	$18,\! 1$	$21,\!80\ (0,\!16)$	$21,\!87\ (0,\!10)$	2,9	$9,59\ (0,37)$	$10,28\ (0,31)$	

Eine höhere Energiedichte verringert die Transportkosten der HTC Kohle im Vergleich zur feuchten Biomasse deutlich bzw. macht den Transport zu einem Kraftwerk überhaupt erst wirtschaftlich umsetzbar. Neben der massenspezifischen Verdichtung ist bezüglich des Transports jedoch auch eine volumetrische Verdichtung bzw. eine Verbesserung der Transporteigenschaften beispielsweise durch Erhöhung der Fließfähigkeit relevant. Dies kann durch Pelletierung erreicht werden, der jedoch eine energieaufwändige Vermahlung vorausgeht. Durch die HTC reduziert sich der Energieaufwand für die Vermahlung im Vergleich zur Biomasse in etwa um den Faktor fünf (Tremel et al., 2012).

4.7.2 Energetische Ausbeute

Abbildungen 4.33 - 4.36 zeigen die Kohlenstoffausbeuten und die energetischen Ausbeuten der Feststoffphase bezogen auf die eingesetzte Biomasse. Die energetischen Ausbeuten berechnen sich dabei über das Produkt der Feststoffausbeute und der Brenn- bzw. Heizwertsteigerung und ist in Anhang B im Detail aufgeführt. Die Berechnung der Standardunsicherheit erfolgt unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung und ist in Anhang C.4 beschrieben.

Bezüglich einer anschließenden energetischen Nutzung tragen dabei alle drei Ausbeuten einen wichtigen Informationsgehalt. Ein hoher Kohlenstoffgehalt ist dabei wie in Kapitel 1.1 dargestellt eine wichtige Größe in einem sehr ambitionierten Klimaschutzszenario, bei dem negative Kohlenstoffemissionen einen wichtigen Beitrag zur Verringerung der Kohlendioxidkonzentration leisten. In die Berechnung des Brennwerts nach Gleichung B.6 geht der Wassergehalt der entwässerten Kohle nicht ein. Mit Hilfe der energetischen Ausbeute bezogen auf den Brennwert kann die Effizienz des chemischen Umwandlungsprozesses abgeschätzt werden.

Die energetische Ausbeute bezogen auf den Heizwert dagegen berechnet sich unter Verwendung von Gleichung B.8. Hier wird vom wasserfreien Heizwert der Kohle (siehe Gleichung B.7) die Verdampfungsenthalpie abgezogen. Diese ist nötig, um das sich nach der mechanischen Entwässerung in der HTC Kohle befindende Wasser während des Verbrennungsprozesses zu verdampfen. Bei diesem Ansatz wird davon ausgegangen, dass eine Abkühlung des Rauchgases unter die Kondensationstemperatur nicht möglich ist und die Kondensationsenthalpie daher nicht genutzt werden kann. Die energetische Ausbeute bezogen auf den Heizwert stellt einen Vergleich zwischen zwei Szenarien her: Die direkte Verbrennung der feuchten Biomasse im Vergleich zur hydrothermalen Behandlung der Biomasse, anschließender mechanischer Entwässerung auf den mit der Laborpresse erreichten Wassergehalt und finale Verbrennung der HTC Kohle.



Abbildung 4.33: Ausbeuten von HTC Kohle aus Holz bezogen auf die Ausgangsbiomasse.

Wie in Abbildungen 4.33 für Holz dargestellt, liegt die Kohlenstoff- und Brennwertausbeute der Referenzversuche bei rund 80 % und bezogen auf den Heizwert bei 90 %. Durch die Rückführung von Prozesswasser steigt die Kohlenstoff- und Brennwertausbeute signifikant um 5 %, die Heizwertausbeute signifikant um 7 % an. Die größere Steigerung der Heizwertausbeute begründet sich im besseren Entwässerungsverhalten der Kohle in Rückführungsexperimenten.



Abbildung 4.34: Ausbeuten von HTC Kohle aus Bagasse bezogen auf die Ausgangsbiomasse.

Die Kohlenstoff-, Brennwert- und Heizwertausbeute der Referenzversuche mit Bagasse ist in der gleichen Größenordnung wie bei Holz (siehe Abbildung 4.34). Auch hier ist die Brennwertausbeute etwas geringer als die Kohlenstoffausbeute. Dies lässt sich durch die relativen Abnahmen der H/C und O/C Verhältnisse erklären. Durch eine Abnahme des O/C Verhältnisses erhöht sich der Brennwert und durch eine Abnahme des H/C Verhältnisses nimmt er ab. Durch Rückführung von Prozesswasser steigen die Ausbeuten um rund 9 % an. Dies erfolgt wie in 4.2.2 dargestellt nicht wie bei Holz über eine Zunahme der Kohlenstoffkonzentration im Feststoff, sondern über eine Massenzunahme. Der Heizwert nimmt nicht stärker zu als der Brennwert, da keine verbesserte Entwässerungscharakteristik feststellbar ist. Die relativ hohe Standardunsicherheit bei der Heizwertausbeute von Bagasse ist, wie auf Abbildung 4.23 dargestellt, auf das weniger gut reproduzierbare Entwässerungsverhalten im Vergleich zu den Experimenten mit anderen Biomassen zurückzuführen.

Die Kohlenstoff- und Brennwertausbeute von leeren Fruchtständen beträgt etwa 74 % und liegt damit etwas niedriger als bei anderen Biomassen (siehe Abbildung 4.35). Eine Erklärungsmöglichkeit könnte hier die Lösung von Ölresten in der Flüs-





sigphase sein. Die Brennwertausbeute ist hier anders als bei den anderen untersuchten Biomassen genauso hoch wie die Kohlenstoffausbeute. Dies bedeutet, dass der Wasserstoffgehalt durch die HTC weniger stark abnimmt (bei Rückführung von Prozesswasser eine noch geringere Abnahme). Die große Differenz zwischen der Brennund Heizwertausbeute erklärt sich durch den hohen Ausgangswassergehalt der Biomasse, der typischerweise 65 % beträgt (Stichnothe und Schuchardt, 2010).



Bei Laub mit einem angenommenen Wassergehalt von 70 % ist der Unterschied noch deutlicher, da der Referenzheizwert der Biomasse nur 2,9 MJ/kg auf feuchter Basis beträgt. Aus diesem Grund liegt die Heizwertausbeute über 100 %, da der Wassergehalt durch mechanische Entwässerung deutlich reduziert wird. Eine Heizwertausbeute von über 100 % würde nach dieser Berechnungsmethode aber auch bei rein mechanischer Entwässerung erreicht. Durch Rückführung von Prozesswasser ändert sich die Kohlenstoff- und Brennwertausbeute nicht, die Heizwertausbeute steigt aufgrund verbesserter Entwässerungseigenschaften aber auf einem Signifikanzniveau von 95 %.

4.8 Aufsalzung

Durch die große Wassermenge und die lange Prozessdauer kann beim HTC Verfahren ein Großteil der anorganischen Substanz in der Flüssigphase gelöst werden. Durch eine anschließende mechanische Entwässerung der HTC Kohle kann ein Teil der aschebildenden Elemente mit der Flüssigphase abgetrennt werden, was die Brennstoffeigenschaften der Kohle verbessert. Die Lösung im Prozesswasser ist jedoch nur in einem begrenzten Umfang möglich. So können aschebildende Elemente in der Biomasse sowohl organisch eingebunden sein als auch an organischen Strukturen adsorbiert sein. Darüber hinaus sind Ionen nur bis zu einer gewissen Konzentration im Wasser löslich. Schließlich kann nicht die komplette Flüssigphase von der HTC Kohle abgetrennt werden. Gelöste Elemente im Restwasser verbleiben bei einer anschließenden Trocknung im Feststoff und tragen so zum Aschegehalt der Kohle bei.

Aufgrund einer relativ langen Verfahrensdauer ist von der Ausbildung eines Gleichgewichts in der Flüssigphase während der HTC Reaktion auszugehen. Dabei liegt in der Flüssigphase ein komplexes Gemisch aus Kationen und Anionen vor. Wird dabei das Löslichkeitsprodukt eines Ionenpaars überschritten, fällt das Salz als Feststoff aus. Es ist somit von einer maximalen Löslichkeit in der Flüssigphase der einzelnen Kationen und Anionen auszugehen.

Aufgrund der großen Anzahl an funktionellen Gruppen fungiert die HTC Kohle ähnlich den Braunkohlen als Ionenaustauscher. Dabei kann die in den Feststoff eingebaute anionische Carboxylgruppe dissoziieren und es kommt zu einer Chemisorption mit metallischen Kationen. Aufgrund der damit hervorgerufenen Ladungsverteilungen können Ionen über eine monomolekulare Schicht hinaus in einer anschließenden diffusen Schicht adsorbiert sein (Wild, 2006). Die Carboxylgruppen sind schwach saure Ionenaustauscher und dissoziieren in einem pH Bereich von 2-5 bei einem höheren pH-Wert zunehmend (ebd.). Bei einer höheren Säurekonzentration ist deshalb grundsätzlich von geringerer Adsorption von Metallionen auszugehen. Während der Reaktion bildet sich eine große Menge an Kohlendioxid. Dieses löst sich proportional zum Partialdruck in der Gasphase. Im neutralen bis basischen Milieu bildet sich dabei in der Flüssigkeit auch zunehmend Hydrogencarbonat und Carbonat. Dieses kann beispielsweise mit Calcium schlecht lösliche Carbonate bilden.

Durch Rückführung von Prozesswasser werden auch gelöste Ionen rückgeführt, weshalb sich deren Konzentration bei einer ausreichenden Anzahl an Rückführungen auf einen neuen Gleichgewichtszustand erhöht. Gleichzeitig ist aufgrund der Konzentrationszunahme durch organische Säuren auch mit einer Konzentrationserhöhung von Metallionen zu rechnen. Durch den Verbleib von Restwasser in der Kohle ist somit von einer Konzentrationssteigerung aller aschebildenden Elemente auszugehen. Dabei kann jedoch auch das Löslichkeitsprodukt überschritten werden und kristallisiertes Salz zu einem weiteren Anstieg der Ascheausbeute im Feststoff beitragen und damit die Brennstoffeigenschaften der HTC Kohle verschlechtern.



Abbildung 4.37: Aschekonzentration in der Ausgangsbiomasse und in HTC Kohlen sowie die Ascheausbeute bezogen auf die Ausgangsbiomasse.

Abbildung 4.37 zeigt die Aschekonzentration in den untersuchten Biomassen und HTC Kohlen sowie die Ascheausbeute im Feststoff. Es wird deutlich, dass der Aschegehalt bei Biomassen mit niedrigem Aschegehalt durch die HTC abnimmt. Im Vergleich zu Referenzexperimenten nimmt der Aschegehalt bei Rückführung von Prozesswasser zu. Der Aschegehalt steigt bei Laub durch die HTC jedoch an. Dies kann mit der hohen Ascheausbeute von rund 80 % erklärt werden, verglichen mit einer Feststoffausbeute von 60 %. Insgesamt geht mit einem höheren Aschegehalt in der Biomasse auch eine Zunahme der Ascheausbeute in der HTC Kohle einher, was auf



eine Überschreitung des Löslichkeitsprodukts z.B. bei Calcium hindeutet.



Abbildung 4.38: Konzentration der aschebildenden Elemente in der Biomasse sowie in HTC Kohlen aus Referenz- und Rückführungsversuchen (Prozentangaben geben die Elementausbeute in der Kohle bezogen auf die Ausgangsbiomasse an).

Abbildung 4.38 zeigt die Konzentration der wichtigsten aschebildenden Elemente in der Biomasse und in HTC Kohlen und die elementaren Ausbeuten in der HTC Kohle bezogen auf die Biomasse. Es wird deutlich, dass die Ausbeute im Feststoff stark vom jeweiligen Element abhängt. Die Kaliumkonzentration nimmt durch die HTC etwa um eine Größenordnung ab; Kalium löst sich vollständig in der Flüssigphase. Dass trotzdem etwas Kalium im Feststoff verbleibt, lässt sich durch das Restwasser in der Kohle und darin gelöstem Kalium nach der mechanischen Entwässerung erklären. Magnesium ist auch überwiegend in der Flüssigphase gelöst.

Der Verbleib von Calcium hängt anscheinend von der Konzentration ab. Bei leeren Fruchtständen und Holz löst sich ein großer Teil des Calciums, bei Laub verbleibt das meiste Calcium jedoch im Feststoff. Dies lässt sich mit der sehr hohen Ausgangskonzentration von Calcium im Laub erklären. Zudem ist die Konzentration organischer Säuren wegen des geringen Gehalts an Cellulose und Hemicellulose im Laub deutlich niedriger und der pH-Wert damit höher als bei Holz und LFS. Der Verbleib von Phosphor als wichtigem Pflanzennährstoff zeigt ein inhomogenes Bild. Der Verbleib in der Feststoffphase bei Laub kann durch einen relativ hohen pH-Wert erklärt werden. Allerdings verbleibt auch bei Holz trotz niedrigerem pH-Wert der meiste Phosphor im Feststoff.

Für die Ausbeute an Stickstoff ist bei Holz offensichtlich ein zu hoher Wert gemessen worden, was an der geringen Ausgangskonzentration im Pappelholz liegen könnte. Bei Laub, Bagasse und LFS liegt sie jedoch sehr konstant bei ca. 70 % und ist damit etwas höher als die Feststoffausbeute und etwas niedriger als die Kohlenstoffausbeute. Durch Rückführung von Prozesswasser nimmt die Stickstoffausbeute jedoch etwas stärker zu als die Kohlenstoffausbeute. Versuche mit Biomassen mit einem Stickstoffgehalt von 0,5 und 3 % lieferten bei einer etwas höheren Feststoffbeladung und einer Temperatur von 250 °C über 20 h ebenfalls Stickstoffausbeuten von rund 70 % im Feststoff (Berge et al., 2011).

In mehreren Veröffentlichungen konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von Stickstoff in Form von Cyanobakterien (Falco et al., 2012), Glucosamin und Chitosan (Zhao et al., 2010) und Ovalbumin (White et al., 2011) HTC Kohlen mit einem hohen Stickstoffgehalt hergestellt werden können, mit dem Ziel, die Eigenschaften der HTC Kohle für Spezialapplikationen zu verändern. Als ein Reaktionsmechanismus zwischen Aminosäuren und Kohlehydraten werden dabei Maillardreaktionen vermutet. Der Stickstoff kann dabei fest in Form von Pyrrol oder Pyridin in das Kohlenstoffgerüst eingebaut werden (Zhao et al., 2010). Damit ist der vermutlich größte Teil des Stickstoffs nicht als Salz gelöst und somit nicht mechanisch mit der Flüssigphase abtrennbar.

Ascheschmelzverhalten

Für die thermische Nutzung ist neben dem Heizwert insbesondere das Ascheschmelzverhalten von Bedeutung. Der Ascheschmelzpunkt stellt in Feuerungen meist das Temperaturmaximum dar, wenn die Asche als Feststoff ausgetragen wird. Bei der Flugstromvergasung wird das Prozessgas jedoch meist über den Ascheschmelzpunkt erhitzt, um eine schnelle Umwandlung in ein teerarmes Synthesegas zu ermöglichen. Die Asche wird dann flüssig ausgetragen. Durch unterschiedliche Löslichkeit der aschebildenden Elemente in der Flüssigphase während der HTC verändert sich die Aschezusammensetzung und damit auch der Ascheschmelzpunkt. Tendenziell führt Kalium zu einer Erniedrigung und Calcium zu einer Erhöhung des Ascheschmelzpunkts (Kaltschmitt et al., 2009).

1560

1550

1560

	Deform	Deformationstemperatur (°C)			Fließtemperatur (°C)		
	BM	Ref	Rück	BM	Ref	Rück	
LFS	940	1090	1100	1050	1530	1410	

1520

Tabelle 4.8: Deformationstemperatur und Fließtemperatur von Rohbiomassen sowie von HTC Kohlen aus Referenz- und Rückführungsversuchen (Schmelzpunktbestimmung nach DIN 51730 nach Veraschung bei 550 °C).

Tabelle 4.8 zeigt die Deformations- und Fließtemperaturen von Asche aus Biomasse und HTC Kohlen. Bei leeren Fruchtständen kann eine Erhöhung der Deformationstemperatur beobachtet werden. Dies lässt sich vor allem durch die starke Abnahme der Kaliumkonzentration erklären. Bei Laub ist keine Veränderung feststellbar, vermutlich da Calcium vorwiegend in der Kohle verbleibt.

Generell ist für Biomassen mit einer hohen Alkalikonzentration in der Asche und deren Lösung in der Flüssigphase von einer Erhöhung des Ascheschmelztemperatur auszugehen. Bei einer anschließenden Nutzung der HTC Kohle in Feuerungen kann die HTC Kohle bei einer höheren Temperatur verbrannt werden als die Rohbiomasse, was anlagentechnisch von Vorteil wäre.

Bei einer Flugstromvergasung der HTC Kohle oberhalb des Ascheschmelzpunkts müsste jedoch ein größerer Anteil der HTC Kohle oxidiert werden, um eine vollständige Vergasung mit flüssigem Ascheabzug zu erreichen. Da das Prozessgas anschließend für die Wäsche wieder abgekühlt werden muss, verringerte sich damit der Wirkungsgrad. Eine Alternative wäre jedoch eine Vergasung unterhalb des Ascheschmelzpunkts (Tremel et al., 2012) und ein Abzug der Asche in fester Form. Aufgrund des relativ hohen Anteils an Flüchtigen in der HTC Kohle im Vergleich zu Braunkohle ist eine weitgehende Umwandlung bei relativ niedrigeren Temperaturen möglich. So kann 90 % der HTC Kohle bei einer Partikelgröße von 100 µm innerhalb einer Sekunde in Prozessgas umgewandelt werden (ebd.). Bei HTC Kohlen aus leeren Fruchtständen wäre aufgrund der Ascheschmelzpunkterhöhung durch die HTC vermutlich eine Flugstromvergasung auch unterhalb des Ascheschmelzpunkts möglich.

Laub

1550

1560

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen der Prozesswasserrückführung auf Phasenverteilung und -zusammensetzung der bei der HTC entstehenden Fest-, Flüssigund Gasphase untersucht. Die große Mehrzahl der durch Rückführung hervorgerufenen Effekte kann als vorteilhaft für das HTC Verfahren eingeschätzt werden. So kommt es bezogen auf den Heizwert zu einer energetischen Ausbeute von nahe bzw. sogar über 100 %. Es zeigt sich, dass insbesondere die durch die HTC verbesserte Entwässerbarkeit zu einer hohen Prozesseffizienz beiträgt. Im Folgenden wird nun dargestellt, inwieweit die mechanische Entwässerbarkeit durch Erhöhung der Entwässerungstemperatur noch weiter gesteigert werden kann.

Kapitel 5

Mechanische Entwässerung von HTC Kohle

Bei erhöhter Temperatur lassen sich Feststoffe auf niedrigere Wassergehalte entwässern (Mahmoud et al., 2008, 2011; Bergins, 2003; Wild, 2006). Dadurch kann der energieintensive Trocknungsaufwand reduziert werden. Für ein energetisch optimiertes HTC Verfahren ist somit eine möglichst hohe Temperatur für den Prozessschritt der mechanischen Entwässerung zu wählen. Die mechanische Entwässerung der HTC Kohleproben aus Rückführungsversuchen erfolgte bei Umgebungstemperatur. Um die Korrelation des erreichbaren Wassergehaltes bei der Entwässerung von Braunkohlen mit der Entwässerungstemperatur auch für HTC Kohlen zu validieren und um den Einfluss zu quantifizieren, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der HTC Kohlen bei verschiedenen Druck- und Temperaturstufen mechanisch entwässert wurden. Aufgrund der in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Beobachtungen sollte auch der Einfluss von Säurezugabe während der HTC Versuche auf das Entwässerungsverhalten der Kohle untersucht werden. Wegen der Vielzahl der Parameter wurde dabei der methodische Ansatz der statistischen Versuchsplanung gewählt.

In diesem Kapitel wird neben dem Wassergehalt w auch der Begriff der Wasserbeladung W verwendet. Sie gibt wie der Wassergehalt die Menge an Wasser bezogen auf die Kohlemenge an. Sie wird jedoch auf die trockene Kohlemenge bezogen $(W=m_W/m_K, siehe Gleichung A.2)$. Diese Angabe ist zwar in der Praxis weniger üblich, hilft aber bei der Interpretation der Messdaten.
5.1 Grundlagen der mechanischen Entwässerung

Es finden sich kaum veröffentlichte Ergebnisse zur mechanischen Entwässerung von HTC Kohlen. Wild (2006) untersuchte die Entwässerung von hydrothermal behandeltem Stroh, allerdings nur bis zu einer Temperatur von 160 °C. Die Entwässerung von Braunkohlen ist jedoch gut erforscht. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von HTC Kohlen zu Braunkohlen sind hier ähnliche Entwässerungscharakteristiken zu erwarten, weshalb im Folgenden die relevanten Mechanismen für die Entwässerung von Braunkohlen vorgestellt werden.

Bereits 1926 wurde von Fleissner (1926) eine Abnahme des Wassergehalts bei Braunkohlen durch eine Erhitzung in einer Dampfatmosphäre beobachtet. Dabei kann flüssiges Wasser aus der Kohle ausgetrieben und als heißes Kondensat energetisch günstiger als durch eine thermische Trocknung abgetrennt werden. Eine noch weitergehende Entwässerung kann erreicht werden, wenn die Kohle bei einer erhöhten Temperatur mechanisch ausgepresst wird. Dieses Konzept wurde 1994 an der Universität Dortmund unter dem Namen "Mechanisch/Thermische Entwässerung" vorgestellt und im darauffolgenden Jahrzehnt mit Industriepartnern bis zu einer Demonstrationsanlage mit 12 t/h Trockenkohleleistung weiterentwickelt (Birnbaum et al., 2010). Die theoretischen Grundlagen der Mechanisch/Thermischen Entwässerung wurden im Rahmen von Dissertationsprojekten (Bergins, 2000; Berger, 2002; Wild, 2006) gut aufgearbeitet und dienen als Orientierung für die folgenden Erläuterungen.

Der Entwässerungsvorgang

Der Entwässerungsvorgang von kolloidalen Medien wurde zunächst in der Bodenkunde untersucht, wobei der zeitlich verzögerte Verdichtungsvorgang auch als Konsolidierung bezeichnet wird. Presswasser wird durch aufgeprägte Druckkräfte abgepresst und das Pressvolumen somit verkleinert. Der aufgeprägte mechanische Druck wird sowohl von der Feststoffstruktur als auch vom Kapillarwasser aufgenommenen. Zu Beginn des Entwässerungsvorgangs wird der aufgebrachte Druck ausschließlich vom Kapillarwasser aufgenommen, wobei es zum Flüssigkeitstransport und zur Ausbildung eines Druckgradienten vom Ort der Krafteinleitung, dem Pressstempel, zum Sieb kommt. Entlang des Druckgradienten kommt es zu einem Flüssigkeitstransport, wodurch das Kapillarwasser ausgetrieben wird. Durch Abnahme des Wassergehalts wird der Druck zunehmend von der Feststoffphase aufgenommen. Dadurch sinkt das Porenvolumen, was die Durchströmbarkeit der Schüttung verschlechtert und somit zu einer Verlangsamung des Flüssigkeitstransports und der Entwässerungskinetik führt. Außerdem kommt es zunehmend zu einem Feststoffkriechen durch Umlagerung auf atomarer Ebene. Dieser Vorgang zeigt über der Zeit einen logarithmischen Verlauf und erst nach zwei Monaten ist experimentell keine weitere Verdichtung mehr feststellbar (Dulhunty, 1960), sodass dieses Phänomen für technische Prozesse von untergeordnetem Interesse ist (Bergins, 2000).

Bindungsform von Wasser in Kohle

Braunkohlen weisen einen Wassergehalt von etwa 50 % auf. Das Wasser ist in der Braunkohle durch unterschiedliche Effekte adsorbiert (Berger, 2002): Bis zu einem Wassergehalt von 7 % ist das Wasser in einer monomolekularen Schicht chemisorptiv gebunden. Mit zunehmender Feuchte bis zu einem Wassergehalt von 17 % ist Wasser in einer multimolekularen Schicht adsorbiert. Weiteres Wasser ist bis zu einem Wassergehalt von 44 % in Kapillaren zu finden, die einen Durchmesser von 20-120 nm aufweisen. Darüber hinaus wird sogenanntes Haftwasser an der Kohle angelagert. Dieses wird nicht mehr von den Kohlepartikeln beeinflusst und verhält sich thermodynamisch wie reines Wasser. Die Bindungsenergie von in der monound multimolekularen Schicht sorbiertem Wasser ist zu hoch, als dass es sinnvollerweise durch mechanischen Druck abgetrennt werden könnte. Somit kann durch eine mechanische Entwässerung nur Haftwasser und Kapillarwasser abgetrennt werden (Eraydin, 2009). Kapillarwasser wird durch Feststoff verdrängt, wenn der Druck auf das Kapillarwasser den Kapillardruck übertrifft. Der Kapillardruck hängt dabei proportional von der Oberflächenspannung und umgekehrt proportional vom Kapillardurchmesser ab.

Wie in Kapitel 4.2.3 erläutert, kommt es durch die HTC zu einer Abnahme von funktionellen Sauerstoffgruppen. Dadurch sinkt die Anzahl der in der mono- und multimolekularen Schicht sorbierten Wassermoleküle, die nicht durch Druck abgepresst werden können. Aus diesem Grund kann die HTC Kohle mit Druck auf einen niedrigeren Wassergehalt entwässert werden. Eine Destabilisierung der Gelstruktur durch abnehmende funktionelle Gruppen (Berger, 2002) und der Abbau von Makromolekülen könnten außerdem die Verformbarkeit erhöhen und damit die Entwässerbarkeit weiter verbessern. Darüber hinaus liegt der entstehende Kohleschlamm nach dem HTC Prozess auf erhöhter Prozesstemperatur vor. Bei Tonen ist eine reversible Veränderung der Gelstruktur bekannt, die bei einer erhöhten Temperatur zu einer Feststoffschrumpfung führt (Bergins, 2000). Vor allem verändern sich aber die physikalischen Eigenschaften des Wassers, wie in Abbildung 5.1 verdeutlicht, bei erhöhter



Temperatur, sodass dieses leichter abgetrennt werden kann. Folgende Eigenschaften sind dafür verantwortlich:

- <u>Temperaturabhängige Abnahme der Oberflächenspannung</u>: Durch eine reduzierte Oberflächenspannung sinkt der Kapillardruck proportional. Das nötige Druckgefälle zur Entfernung des Kapillarwassers sinkt somit, wodurch mehr Wasser entfernt werden kann. Neben einer höheren Temperatur könnten dabei theoretisch auch grenzflächenaktive Substanzen zur Absenkung der Oberflächenspannung und damit zur Verbesserung der Entwässerungscharakteristik eingesetzt werden (Eraydin, 2009).
- <u>Temperaturabhängige Abnahme der Viskosität</u>: Die Viskosität nimmt vor allem in einem Temperaturbereich zwischen 0-100 °C stark ab, weshalb der Flüssigkeitstransport in der Schüttung ansteigt und kürzere Entwässerungszeiten realisiert werden können.
- <u>Temperaturabhängige Abnahme der Dichte</u>: In Abhängigkeit des aufgeprägten Drucks und der Entwässerungszeit kann das mit Wasser gefüllte Porenvolumen der Kohle bis auf ein bestimmtes Volumen reduziert werden. Durch die abnehmende Dichte von Wasser bei steigender Temperatur nimmt somit bei konstantem Porenvolumen die Wassermasse und damit der Wassergehalt in der Kohle ab.

Insgesamt kann eine signifikant bessere Entwässerungsleistung bei steigender Entwässerungstemperatur erreicht werden. Abbildung 5.2 zeigt den Einfluss der Ent-



5.2: Abbildung Erreichte Wasserbeladungen durch die thermische Behandlung und anschließende Entwässerung bei Umgebungstemperatur und durch die kombinierte mechanisch/thermische Entwässerung von Braunkohle (nach Bergins (2000)).

wässerungstemperatur auf die durch Entwässerung erreichbaren Wasserbeladungen von Braunkohle. Im Fall der kombinierten mechanisch/thermischen Entwässerung wurde die Kohle bei der Behandlungstemperatur mechanisch entwässert. Im anderen Fall wurde die Kohle nach der thermischen Behandlung abgekühlt und bei 25 °C mechanisch entwässert. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass sich die Entwässerungsleistung ab einer Temperatur von 100 °C deutlich verbessert, darunter jedoch gleich bleibt. Bei 205 °C beträgt die Differenz an erreichbarer Wasserbeladung 30 %. Die konstante Entwässerbarkeit von Braunkohle im Temperaturbereich bis 100 °C kann nicht mit Stoffdaten von Wasser erklärt werden und steht im Widerspruch zu Entwässerungsversuchen mit Luzerne, bei denen im Temperaturbereich von 30-80 °C ein höherer Feststoffgehalt bei zunehmender Presstemperatur erzielt werden konnte (Mahmoud et al., 2011).

5.2 Versuchsaufbau- und durchführung

Aufgrund des hohen Dampfdrucks von Wasser bei einem hohen Temperaturniveau können auch kleine Undichtigkeiten in der Presse zu einer signifikanten Menge an verdampfendem und aus der Presse entweichendem Wasser führen. Dies stellt eine thermische Trocknung dar. Ziel war jedoch die Untersuchung der mechanischen Entwässerung. Ein paralleles Auftreten beider Effekte würde den zu bestimmenden Wassergehalt, auf den Kohle mechanisch entwässert werden kann, stark verfälschen. Deshalb bestand das Ziel, eine druckdichte Presse zu bauen.



Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Laborpresse zur mechanischen Entwässerung von HTC Kohleproben.

Die mechanische Entwässerung der Kohleproben erfolgte mittels einer Stempelpresse aus Messing. Die Abmessungen und der Aufbau der Presse sind schematisch in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Kohle wird in dem bei der Vakuumfiltration verwendeten Cellulosefilterpapier (Porendurchmesser 8 µm in den Zylinder der Presse überführt. Die Masse an trockener Kohle beträgt ca. 12 g, was einer Flächenbeladung von 10 kg/m² auf trockener Basis entspricht und einer Höhe des entwässerten Presslings von etwa 2 cm. Durch Verschiebung des Kolbens kann die Kohle zusammengepresst werden. Das Presswasser wird dabei durch Bohrungen im Sieb in das Auffanggefäß geleitet. Auffanggefäß, Sieb und Kolben sind über O-Ringdichtungen druckdicht verschlossen. Als Dichtungsmaterial wurde für die Anwendung höherer Temperaturen Viton verwerdet. Zur Temperaturmessung wurden in Schrauben (M4) eingeklebte Thermoelemente (Typ K) verwendet.

Mögliche systematische Fehlerquellen des verwendeten Versuchsaufbaus könnten Undichtigkeiten und Veränderungen des Wassergehalts während der Abkühlung sein. Die Dichtheit der Presse wurde durch Wägung vor Aufheizung und nach der Abkühlung überprüft. Der durchschnittliche Massenverlust entsprach 0,3 g, was etwa einer Differenz im Wassergehalt von 1,7 % entspricht. Eine Undichtigkeit der Presse würde bei höherer Presstemperatur und damit höherem Dampfdruck auch einen größeren Massenverlust zur Folge haben. Dadurch würde der Einfluss der Temperatur auf die Entwässerbarkeit systematisch überschätzt. Ein Zusammenhang zwischen Massenverlust und Presstemperatur konnte aber nicht festgestellt werden. Eine weitere Fehlerquelle könnte während des Abkühlvorgangs in einem Massentransport vom Bereich größeren zum Bereich kleineren Dampfdrucks liegen, also vom wärmeren zum kälteren Teil der Presse. Die Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterteil der Presse lag aufgrund nahezu identischer Wärmekapazitäten jedoch bei maximal 2 K. Außerdem ist der verdichtete Presskuchen kaum gasdurchlässig. Eine Trocknung des Presskuchens durch das Anlegen von Vakuum konnte nicht nachgewiesen werden.



Abbildung 5.4 zeigt schematisch den Versuchsaufbau während der Entwässerungsversuche bei hohem Temperaturniveau. Die befüllte Presse wird in ein Gestell eingespannt, welches den Kolben mit Flügelmuttern in einer Richtung fixiert. Die Presse wird anschließend im Ofen aufgeheizt. Die Ofentemperatur wurde stets 70 K höher als die gewünschte Entwässerungstemperatur gewählt, damit vergleichbare Aufheizzeiten erreicht werden. Aufgrund des zunehmenden Sattdampfdrucks von Wasser und den damit zunehmenden Anforderungen an Dichtigkeit und Stabilität der Presse wurde die experimentell maximal zu erreichende Entwässerungstemperatur auf 170 °C festgelegt.

Nach Erreichen der gewünschten Entwässerungstemperatur wird die Presse zügig in die Hydraulikpresse eingespannt. Die Presskraft wird über eine manuell bedienbare hydraulische Presse erzeugt und über eine bewegliche Stahlplatte auf den Kolben übertragen. Aufgrund der Bauweise der Hydraulikpresse kann eine Kraft nur waagerecht aufgebaut werden, sodass vor Beginn der Pressung die Presse um 90° gedreht wird. Während des Pressvorgangs muss aufgrund des fortschreitenden Kolbens die Presskraft kontinuierlich aufrecht erhalten werden. Dabei misst ein kalibrierter Kraftsensor die Kraft. Manuell lässt sich so der Druck auf ca. 2 bar genau regeln. Über Nachjustierung der Flügelmuttern wird die Stahlplatte fixiert. Die Temperatur in der Kohle wird während der Presszeit gemessen, wobei für die Auswertung der Mittelwert zwischen Start- und Endtemperatur gebildet wird. Die Abkühlung während des Pressvorgangs beträgt bei der höchsten Presstemperatur 10 K.

Nach der fünfminütigen Presszeit wird die Presse unter vollem Pressdruck in die Vertikale gedreht. Anschließend wird der Druck in der Presse verringert. Durch die fixierte Stahlplatte kann der Kolben nur wenig zurückfahren, jedoch etwas über die elastische Rückverformung der Kohle hinaus. Dadurch hält der Kolben den Druck in der Presse bei Sattdampfdruck aufrecht, sodass es zu keiner Verdampfung von Restwasser in der Kohle kommt. Anschließend wird die Presse auf Umgebungstemperatur abgekühlt und der Presskuchen entnommen. Das Filterpapier wird entfernt und der Presskuchen wird bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Der Wassergehalt wird über die Gewichtsdifferenz vor und nach der Trocknung bestimmt.

Versuchsdesign

Das Ziel der Entwässerungsversuche war die Untersuchung des Einflusses von Presstemperatur, Pressdruck sowie der Auswirkung von Säurezugabe während der HTC Versuche auf das Entwässerungsverhalten der Kohle. Aufgrund der Vielzahl der Parameter wurde der methodische Ansatz der statistischen Versuchsplanung gewählt. Dadurch kann die Anzahl der für eine Klärung der Zusammenhänge nötigen Versuche deutlich reduziert werden (Siebertz et al., 2010).



Abbildung 5.5: Versuchsdesign mit den drei veränderten Prozessparametern und die gewählten Prozessgrößen.

Abbildung 5.5 stellt das Versuchsdesign dar. Es wurde ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan gewählt. Dabei wurden vier Wiederholungsversuche bei mittleren Parameterwerten durchgeführt. Potentielle systematische Einflüsse der untersuchten Parameter auf die Reproduzierbarkeit werden somit bestmöglich erfasst. Desweiteren wurden 8 Eckpunktsversuche durchgeführt, um Zweifachwechselwirkungen zu untersuchen. Zusätzlich wurden 6 Extremwertversuche orthogonal zu den Seitenflächen des Würfels gewählt, um quadratische Wirkungen der Parameter auf den Endwassergehalt zu erkennen. Es wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan gewählt, um durch eine die Freiheitsgrade deutlich übertreffende Versuchsanzahl die statistische Signifikanz der gefundenen Korrelationen zu erhöhen. Die diskreten Werte der Versuchspunkte wurden für jeden Parameter innerhalb des interessierenden Bereichs im Verhältnis -1,68; -1; 0; 1; 1,68 angeordnet (Siebertz et al., 2010).

Für die veränderten Parameter ergibt sich eine quadratische Regressionsfunktion der Form

$$W = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot p + b_3 \cdot S + b_4 \cdot T \cdot p + b_5 \cdot p \cdot S + b_6 \cdot T \cdot S + b_7 \cdot T^2 + b_8 \cdot p^2 + b_9 \cdot S^2 , \quad (5.1)$$

wobei W die erreichte Wasserbeladung ist, b_n die gesuchten Koeffizienten sind und T, p, S die Parameter Entwässerungstemperatur (°C), Entwässerungsdruck (bar) und Säurezugabe (%, wie in Kapitel 4.4.2 definiert) sind. Die minimale Versuchsanzahl zur Lösung des Gleichungssystems beträgt 10. Mit 14 durchgeführten Versuchen plus zusätzlich 4 Wiederholungsversuchen im Zentralpunkt ist das System mehrfach

überbestimmt. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgte numerisch nach dem Ansatz der kleinsten Quadrate. Die Versuchsergebnisse wurden mit der Software Design Expert 8.0 ausgewertet.

5.3 Ergebnisse und Diskussion der Entwässerungsversuche

Die Wiederholungsversuche im Zentralpunkt bei einer Entwässerungstemperatur von 90 °C ergaben einen durchschnittlichen Wassergehalt von 0.32 ± 0.011 , was einer Wasserbeladung von 0.52 ± 0.021 entspricht. Somit ist der erreichte Wassergehalt um 7 Prozentpunkte geringer als bei Umgebungstemperatur.

Für die Beschreibung der Funktion der Wasserbeladung in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Säurezugabe wurden auf Basis von Gleichung 5.1 mehrere Varianten untersucht, mit dem Ziel, ein möglichst einfaches und stimmiges Modell zu finden. Neben der zugrunde liegenden Theorie bzw. empirischen Beobachtungen in der Literatur können bei der Modellfindung folgende statistische Größen helfen:

- Um die Anzahl der Freiheitsgrade im Modell korrigiertes Bestimmtheitsmaß R² (vgl. Kapitel C.3.3).
- Mangelnde Anpassung (lack of fit), die die Wahrscheinlichkeit angibt, dass Ausreißer durch die Messunsicherheit erklärt werden können.
- Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese, dass die im Modell enthaltenen Parameter keinen Einfluss auf die Zielgröße haben. Dies kann in der Gesamtheit für alle im Modell untersuchten Parameter geschehen sowie für jeden einzelnen Parameter.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese erfolgte durch Anwendung eines F-Tests für das Bestimmtheitsmaß des Regressionsansatzes. Bei diesem Hypothesentest wird die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese für das Bestimmtheitsmaß berechnet, also die Wahrscheinlichkeit dass die hervorgerufenen Beobachtungen rein zufälliger Natur sind und nicht vom veränderten Parameter oder Modell abhängen. In einem ersten Schritt wird dafür der F-Wert berechnet, der das Verhältnis der durch die Regression erklärten Varianz und der durch die Residuen verursachte Varianz darstellt. Je größer der F-Wert desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die gefundene Regression nicht durch zufällige Schwankungen hervorgerufen wurde. Die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese P_0 kann anschließend berechnet werden mit Hilfe des F-Werts und unter Berücksichtigung der Anzahl der Freiheitsgrade einerseits vom Modell und andererseits der Versuchsanzahl.

Es konnten durch Prüfung der oben beschriebenen statistischen Kenngrößen zwei hilfreiche Modelle identifiziert werden, die im Folgenden näher vorgestellt werden. Ein sehr einfaches "lineares Modell", bei dem die Wasserbeladung nur mit Hilfe linearer Abhängigkeit von Temperatur und Druck beschrieben wird. Desweiteren wird ein Modell betrachtet, bei dem außerdem die Koeffizienten $b_3, b_4, b_7 \neq 0$ gewählt wurden und das im Folgenden als "erweitertes Modell" bezeichnet wird.

Für beide Modelle sind F-Werte und P_0 in Tabelle 5.1 dargestellt. In beiden Modellen ist die Wahrscheinlichkeit nahezu Null, dass die Entwässerungstemperatur keinen Einfluss auf den Wassergehalt hat. Genauso verhält es sich mit dem Druck und der Gesamtheit der in den Modellen berücksichtigten Parametern. Bezüglich der Wirkung der Säure konnte eine verbesserte Entwässerung nachgewiesen werden, jedoch nur auf einem Signifikanzniveau von 80 %. Grundsätzlich ist der Effekt der Säurekonzentration auf den Wassergehalt vergleichsweise klein. Zur Erhöhung des Signifikanzniveaus ist somit eine größere Anzahl an Versuchen oder eine bessere Reproduzierbarkeit notwendig.

	Lineares Modell		Erweitertes Modell	
	F-Wert	\mathbf{P}_{0}	F-Wert	\mathbf{P}_{0}
Modell	56	< 0,0001	46	< 0,0001
b_1 (T)	89	$< 0,\!0001$	144	$< 0,\!0001$
b_2 (p)	21	$< 0,\!003$	42	$< 0,\!0001$
b_3 (S)	-	-	2	$0,\!16$
$b_4 \ (\mathrm{T} \cdot \mathrm{p})$	-	-	7	$0,\!02$
b_{7} (T ²)	-	-	5	$0,\!01$
mang. Anpass.	6	$0,\!15$	3	0,27
\mathbb{R}^2	0	,87		0,94
${ m R^2}_{ m korr}$	0	,85		$0,\!92$

Tabelle 5.1: Varianzanalyse des linearen und des erweiterten Modells (P_0 gibt dabei die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese an).

Interessanterweise kann das lineare Modell mit 3 Parametern den Versuchsraum relativ gut beschreiben. Das um den Einfluss der Säure, dem Produkt aus Temperatur und Druck und einen quadratischen Term für die Temperatur erweiterte Modell (Gleichung 5.1: $b_3, b_4, b_7 \neq 0$) erhöht jedoch sowohl das absolute Bestimmtheitsmaß R² als auch das korrigierte Bestimmtheitsmaß R^2_{korr} . Dies weist zusammen mit den hohen F-Werten der Parameter b₄ und b₇ auf einen signifikanten quadratischen Einfluss hin. Desweiteren nimmt die mangelnde Anpassung des Modells ab, also die Wahrscheinlichkeit, dass Ausreißer durch die Standardunsicherheit erklärt werden können. Sie ist bei beiden Modellen mit unter 30 % klein. Dies stellt einen kritischen Aspekt bei der Bewertung beider Modelle dar. Erklärt werden könnte diese geringe Wahrscheinlichkeit durch eine unterschätzte Messunsicherheit der Zentralpunktversuche oder durch einen Einfluss der untersuchten Parameter (bspw. der Temperatur) auf die Größe der Messunsicherheit.

Tabelle 5.2: Koeffizienten für Gleichung 5.1 beider untersuchten Modelle.

Parameter	Koeff. lineares Modell	Koeff. erweitertes Modell
b_0	$+0,\!94$	$+1,\!22$
b_1	$-2, 7 \cdot 10^{-3} \cdot C^{-1}$	$-7, 1 \cdot 10^{-3} \cdot C^{-1}$
b_2	$-1,8\cdot10^{-3}\cdot bar^{-1}$	$-3, 6 \cdot 10^{-3} \cdot bar^{-1}$
b_3	-	$-2,7\cdot 10^{-4}\cdot\%^{-1}$
b_4	-	$+2,0\cdot 10^{-5}\cdot C^{-1}\cdot bar^{-1}$
b_7	-	$+4,5\cdot 10^{-6}\cdot C^{-2}$

Tabelle 5.2 gibt die errechneten Koeffizienten beider Modelle an. Da die untersuchten Parameter näherungsweise auf die gleiche Dimension normiert wurden (siehe Abbildung 5.5), ist schon anhand der Koeffizienten ersichtlich, dass die Temperatur den größten Einfluss auf den erreichbaren Wassergehalt hat, während der Einfluss der Säure relativ zu den anderen Parametern beinahe vernachlässigt werden kann. Die linearen Parameter weisen ein negatives Vorzeichen auf, das heißt der Wassergehalt nimmt ab bei steigenden Parameterwerten. Eine Ausnahme bilden die quadratischen Parameter b₄ und b₇. Diese sind allerdings im Zusammenhang zu sehen mit dem deutlich niedrigeren linearen Temperaturkoeffizient (b₁) im erweiterten im Vergleich zum linearen Modell. Der quadratische Term stellt somit im untersuchten Bereich (siehe Abbildung 5.7) nur eine Abschwächung des mit der Temperatur weiter abnehmenden Wassergehalts dar. Dies unterstreicht, dass eine Extrapolation des gefundenen Zusammenhangs über den untersuchten Temperaturbereich hinaus nicht sinnvoll ist. Bereits ab einer Temperatur über 170 °C bei einem Druck über 170



bar würde der Wassergehalt mit steigender Temperatur physikalisch unsinnigerweise wieder ansteigen.

Abbildung 5.6: Darstellung der Abhängigkeit Wasder serbeladung vom Pressdruck der und Presstemperatur für das lineare Modell (für Säurezugabe gleich 100 %).

Die Abbildungen 5.6 und 5.7 zeigen den Einfluss von Presstemperatur und -druck auf die durch die mechanische Entwässerung erreichte Wasserbeladung bei einem konstanten Wert der Säurezugabe von 100 %. Die höchste Wasserbeladung bei geringem Entwässerungsdruck und -temperatur beträgt etwa 70 % und nimmt bei einer Temperatur von 140 °C und einem Druck von 140 bar auf etwa 30 % ab. Es zeigt sich, wie aus Tabelle 5.2 bereits ersichtlich, dass die Temperatur im experimentell untersuchten Bereich den größten Einfluss auf die Wasserbeladung hat.

Die Vorgänge, die bei der mechanischen Entwässerung vonstattengehen, sind zu komplex, um das Modell theoretisch zu validieren. So ist der Entwässerungsprozess im untersuchten Zeitraum im großen Maße instationär, die physikalischen Eigenschaften verändern sich unterschiedlich bei steigender Temperatur und es gibt gegenläufige Effekte wie eine Verringerung der Porenzahl bei zunehmender Verdichtung. Ein Teil des Kapillarwassers und das chemisorbierte Wasser lassen sich jedoch aus den oben genannten Gründen mechanisch nicht abtrennen, sodass erwartet wird, dass der Wassergehalt bei weiter steigenden Temperaturen und Drücken gegen einen Minimalwert strebt.





Der hier gefundene quadratische Einfluss der Temperatur erscheint daher plausibel. Die erreichten Wassergehalte bei hoher Temperatur sind schon sehr gering und wie oben bereits beschrieben, kann mit mechanischer Entwässerung nicht das gesamte Wasser abgepresst werden. Ähnlich kann auch die sich gegenseitig abschwächende Wirkung von Temperatur und Druck interpretiert werden. Bei hoher Temperatur bewirkt ein höherer Entwässerungsdruck nur noch eine geringe weitere Entwässerung.

Ein quadratischer Einfluss des Drucks konnte im untersuchten Bereich von 60-140 bar nicht festgestellt werden, weder bezogen auf den Wassergehalt noch auf die Wasserbeladung. In der Literatur ist eine Abnahme der Veränderung der Wasserbeladung bei einer Veränderung des Drucks (also ein asymptotischer Verlauf) vor allem im Bereich < 40 bar zu beobachten (Banks und Burton, 1989). In Versuchen mit thermisch behandelter Braunkohle konnte auch im Druckbereich von 60-140 bar eine asymptotisch verlaufende Wasserbeladung festgestellt werden (ebd.). Allerdings wurde hier die Vorschubgeschwindigkeit und nicht der Pressdruck als Konstante gewählt. Bei den hier dargestellten Ergebnissen, wurde der Druck über der Zeit konstant gehalten. Bei höherem Pressdruck wird das Wasser jedoch entsprechend schneller abgepresst. Da mit sinkendem Wassergehalt auch der von der Flüssigkeit aufgenommene Anteil am Gesamtdruck sinkt (vgl. Kapitel 5.1), wirkt der höhere Pressdruck schon früher auf den Feststoff. Somit wirkt der höhere Druck zudem über eine längere Zeit. Bei hohen Drücken könnte dies zu einem etwas niedrigeren Wassergehalt und bei geringen Drücken zu einem etwas höheren Wassergehalt führen. Die Überlagerung dieses Effektes mit einem möglichen asymptotischen Verlauf könnte sich im untersuchten Bereich zu dem beobachteten linearen Verhalten ausgleichen.

Aufgrund des quadratischen Verlaufs, des höheren korrigierten Bestimmtheitsmaßes und der hohen F-Werte für die Parameter b_4 und b_7 erscheint das erweiterte Modell innerhalb des untersuchten Bereichs plausibler. Es ist jedoch nicht extrapolierbar. Abbildung 5.8 zeigt, dass das erweiterte Modell den Wassergehalt sowohl bei kleinen als auch großen Werten etwas genauer vorhersagt, das lineare Modell aber insbesondere bei mittleren Temperaturen ausreichend ist.



Abbildung 5.8: Von den Modellen vorhergesagter und gemessener Wassergehalt (links: linear, rechts: erweitert).

Als weiteres Modell wurde das vollständige quadratische Modell untersucht (Gleichung 5.1: alle Koeffizienten $b_n \neq 0$). Dieses führt zu einer kleinen Erhöhung des Bestimmtheitsmaßes auf 0,95, vergrößert aber gleichzeitig auch die Anzahl der Freiheitsgrade im Modell. Das angepasste Bestimmtheitsmaß hat mit 0,90 einen geringeren Wert als das erweiterte Modell. Dies verdeutlicht, dass die zusätzlichen Freiheitsgrade die Qualität des Modells nicht erhöhen. Es konnten auch keine weiteren Parameter b₅-b₆ identifiziert werden, bei denen das Signifikanzniveau über 95 % liegt. Dies bedeutet, dass weitere Zweifachwechselwirkungen der Parameter, die mit den 8 Eckpunktsversuchen untersucht wurden, unwahrscheinlich sind.

5.4 Übertragbarkeit der Entwässerungsergebnisse

Bei langen Entwässerungszeiten strebt der Wassergehalt asymptotisch gegen einen Grenzwert. Bei einer industriellen Realisierung steigen die Anlagenkosten bei konstantem Durchsatz jedoch mit der Presszeit an. Es existiert daher eine ökonomisch optimale Presszeit. Für das MTE Verfahren wird geschätzt, dass bei dieser Zeit die Braunkohle nur auf einen Wassergehalt entwässert werden kann, der 5 % höher ist als der minimal erreichbare Wassergehalt (Berger, 2002).

Anhand des vorgestellten erweiterten Modells wird für eine Temperatur von 140 °C und einen Druck von 100 bar ein minimaler Wassergehalt von 28 % erreicht. Eine Extrapolation der ermittelten Zusammenhänge ist nicht möglich. Es kann jedoch erwartet werden, dass sich bei einer Entwässerung auf der Prozesstemperatur von 220 °C ein etwas geringerer minimaler Wassergehalt einstellt, der hier auf 25 % geschätzt wird. Aufgrund obiger Ausführung wird somit ein im industriellen Maßstab erreichbarer Wassergehalt von HTC Kohle von 30 % angenommen. Bei einem angenommenen Pressendurchmesser von 0,5 m, einer Beladung von 180 kg/m² auf trockener Basis und einer Entwässerungszeit von 180 Sekunden, kann ein Durchsatz von 1,4 t/h trockener Kohle erwartet werden. Dies entspricht einer HTC Anlage mit einem Durchsatz von rund 50 kt Frischmasse pro Jahr, was eine realistische Größenordnung für einen wirtschaftlichen Betrieb ist (Stemann et al., 2012).

Dass die mechanische Entwässerung von HTC Kohle bei erhöhter Temperatur auch im Technikumsmaßstab umsetzbar ist, wurde von der Fa. Hydrocarb demonstriert (Schlitt und Richarts, 2011). Als problematisch könnte sich bei sehr hohen Drücken jedoch die mechanische Stabilität der HTC Kohle herausstellen. Je weiter die Makromoleküle während des Prozesses abgebaut werden, desto mehr nimmt auch die mechanische Stabilität der Kohle ab. Bei einem sehr hohen Druck könnte dies dazu führen, dass Kohlepartikel durch Siebporen gedrückt werden. Zur Untersuchung wären beispielsweise Versuche von verschiedenen Biomassen und Prozesstemperaturen bei unterschiedlichen Pressdrücken und Siebporengrößen notwendig.

Kapitel 6

Optimierung der Energiebilanz unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse

6.1 Prozesskonzepte

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben, ist beim HTC Prozess insbesondere für den Aufheizund den Trocknungsvorgang eine große Wärmemenge notwendig. Die von Herstellern von HTC Anlagen angegebenen Wärmeverbräuche betragen bis zu 20 % bezogen auf die hergestellte Kohle. Es stellt sich die Frage, ob der Wärmeverbrauch reduziert werden kann und ob bei geschickter Verfahrensführung auch ein autothermer Betrieb erreichbar ist. Eine Möglichkeit ist dabei die in Kapitel 5 beschriebene Integration der mechanischen Entwässerung bei Reaktionstemperatur in den HTC Prozess. In diesem Kapitel wird ein Anlagenmodell nach diesem Konzept vorgestellt, welches hinsichtlich eines möglichst niedrigen Wärmebedarfs optimiert ist. Auf Basis der zuvor vorgestellten experimentellen Ergebnisse wird dabei auch die Effizienz des gesamten HTC Verfahrens bewertet.

Im Folgenden werden zunächst Literaturdaten zur Prozessführung von HTC Anlagen und deren Wärmeverbräuche vorgestellt. Anschließend werden die Verfahrensschritte mit dem größten Wärmebedarf analysiert und das dahingehend optimierte Anlagenmodell vorgestellt. Schließlich werden Simulationsergebnisse für die optimierte Anlage präsentiert und erläutert und es werden die damit berechneten Umwandlungswirkungsgrade für die betrachteten Biomassen angegeben.

Wärmeverbräuche der verfolgten Prozesskonzepte

Bei den hier vorgestellten Literaturdaten zum Energieverbrauch von HTC Anlagen handelt es sich um die Angaben von vier Unternehmen, die HTC Anlagen entwickeln und vertreiben, und einer Simulation.

Die Anlagensimulation, bei der Wärme über mehrere Flashstufen vom Kohlestrom auf den Biomassestrom übertragen wird, berechnet einen Wärmebedarf zwischen 4-13 % bezogen auf den Brennwert der produzierten HTC Kohle, wobei jedoch eine relativ hohe Wärmeentwicklung in Höhe von 6 % bezogen auf den Brennwert der Kohle während der Reaktion angenommen wurde (Erlach und Tsatsaronis, 2010).

Für das Verfahren der Firma Schlitt wird bis zu einem Wassergehalt der Eingangsbiomasse von 75 % keine Wärme zur Aufrechterhaltung des Prozesses benötigt (Schlitt und Richarts, 2011). Die genauen Annahmen, die dieser Abschätzung zugrunde liegen, werden jedoch nicht genannt und vermutlich handelt es sich um eine grobe Abschätzung basierend auf einer pauschal angenommenen "Rückwärmquote" (ebd.). Außerdem wird von einer sehr großen Reaktionswärme ausgegangen. Die Größenordnung der angenommenen Reaktionswärme entspricht etwa zu 90 % der Wärme, die für eine Aufheizung von Biomasse mit einem Wassergehalt von 75 % bis auf Reaktionstemperatur notwendig ist. Sie ist um den Faktor 3 größer als die experimentell bestimmte Reaktionswärme (Funke und Ziegler, 2011).

Der Wärmeverbrauch wird vom Unternehmen AVA-CO₂, das auch eine HTC Anlage im Industriemaßstab betreibt, mit 17 % bezogen auf den Brennwert der produzierten Kohle angegeben (Anderer, 2011). Der HTC Prozess wird hier als Batchprozess durchgeführt, wobei Wärme durch eine Flashdampfentnahme aus dem Reaktor und Einleitung in einen Vorwärmbehälter mit Biomasse übertragen wird. Der verbleibende Wärmebedarf soll durch die Verfeuerung von HTC Kohle gedeckt werden. Terranova betreibt in einer Demonstrationsanlage einen kontinuierlichen Prozess mit indirekter Wärmerückgewinnung und Thermoöl als Wärmeträgermedium und gibt einen Wärmeverbrauch von 19 % an (Serfass, 2011; Buttmann, 2011). Allerdings wird hier als Biomasse Klärschlamm mit einem hohen Wassergehalt von 77 % verwendet.

Im Anlagenentwurf von Suncoal wird HTC Kohle in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt. Der Gesamtenergiebedarf beträgt 8 % bezogen auf die produzierte Kohle (Wiegel und Riesbeck, 2011). Beim Anlagenentwurf von Suncoal übertrifft der Strombedarf den Wärmebedarf jedoch deutlich, während er beispielsweise bei AVA-CO₂ nur 20 % bezogen auf den Wärmebedarf ausmacht (auf Basis der angegebenen Stromkosten (Anderer, 2011) und einem geschätzten Strompreis von 50 \in /MWh). Beim Anlagenentwurf von Suncoal ist somit ein Gesamtprimärenergieverbrauch eine aussagekräftigere Größe. Bei Anwendung eines Primärenergiefaktors von 2,5 für elektrische Energie, was einem Wirkungsgrad von 40 % bei der Erzeugung von Strom aus Primärenergie entspricht, beträgt dieser 16 % bezogen die produzierte HTC Kohle.

6.2 Motivation für das verwendete Prozessmodell

6.2.1 Verfahrensschritte mit größtem Wärmebedarf

Im folgenden Abschnitt werden die Charakteristiken und Einschränkungen des HTC Verfahrens insbesondere hinsichtlich der Wärmerückgewinnung erläutert. Dafür werden zunächst die Verfahrensschritte vorgestellt, die mit dem größten Wärmebedarf einhergehen. Parallel dazu wird das im Modell verwendete Verfahrensdesign in Grundzügen vorgestellt, mit dem der Wärmebedarf verringert werden soll.

<u>Aufheizen der Biomasse</u>

Wie schon zu Beginn dieses Kapitel erläutert, müssen große Mengen an Wasser auf Reaktionstemperatur gebracht werden, damit die HTC Reaktion startet. Der Energieaufwand um dies zu bewerkstelligen, beträgt bei eimem Verhältnis von Wasser zu Biomasse von 5 rund 40 % der Verbrennungsenthalpie der Kohle. Falls dieser Energieaufwand durch die Verfeuerung von HTC Kohle oder durch extern bereitgestellte Energieträger gedeckt würde, nähme der Wirkungsgrad der HTC stark ab.

Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, steht mit dem Abwasser jedoch ein beträchtlicher Enthalpiestrom bereit. Dieser beträgt ca. die Hälfte des in der Kohle chemisch gespeicherten Enthalpiestroms und besteht neben der Verbrennungsenthalpie der gelösten organischen Stoffe im Abwasser zu zwei Dritteln aus sensibler Wärme. Um diese Wärme im Abwasserstrom zu nutzen, muss sie im Prozess zurückgewonnen werden. Dies kann entweder durch direkte oder indirekte Wärmeübertragung erreicht werden.

Bei der indirekten Wärmeübertragung würde der Kohleschlamm in einem Wärmeübertrager abgekühlt und der Frischwasserstrom oder die Biomasse aufgeheizt. Es wurde jedoch für das Modell angenommen, dass die indirekte Wärmeübertragung des Biomasse- und Kohleschlamms im Überdruckbereich wegen der benötigten großen Oberflächen und damit einhergehenden Problemen hinsichtlich Druckverlust, Verstopfung und Fouling (Hägglund, 1960) nicht effizient darstellbar ist. Dies stellt eine sehr bedeutsame Einschränkung hinsichtlich der Wärmerückgewinnung dar. Eine Möglichkeit oben genannte Problematiken zu umgehen, wäre die Steigerung des Wassergehalts zur Verbesserung der Fließfähigkeit, was aber die Menge an aufzuheizendem Wasser vergrößerte und außerdem, wie in Abbildung 4.29 dargestellt, mit einer geringeren Feststoffausbeute einherginge. Bei sehr feuchten Ausgangsbiomassen wie beispielsweise Klärschlamm wird eine indirekte Wärmeübertragung jedoch umgesetzt (Buttmann, 2011).

Bei einer direkten Wärmeübertragung könnte die Biomasse mit Flashdampf aufgeheizt werden. Die mehrstufige Erzeugung von Flashdampf aus dem Kohleschlamm wurde für die HTC modelliert (Erlach und Tsatsaronis, 2010) und im Rahmen der Torfveredelung im Demonstrationsmaßstab realisiert (Hägglund, 1960). Allerdings kann die Biomasse maximal bis zur gewählten Flashdampftemperatur aufgeheizt werden, weshalb es energetisch günstiger wäre, heißes Wasser direkt zurückzuführen (Stemann und Ziegler, 2011b). Dieses Konzept wird im vorgestellten Anlagenentwurf umgesetzt.

Prozessgasabführung

Bei einer kontinuierlichen HTC Anlage muss entstehendes Kohlendioxid aus dem Reaktor abgeführt werden. Im Reaktorraum herrscht aber ein hoher Partialdruck an Wasserdampf, der durch den Sattdampfdruck der gewählten Reaktionstemperatur vorgegeben ist. Bei der in den Versuchen und auch im folgenden Modell gewählten Reaktionstemperatur von 220 °C beträgt dieser 23 bar. Dadurch wird notwendigerweise bei der Gasentnahme auch ein großer Anteil an Wasserdampf mitgeführt, sodass flüssiges Wasser im Reaktor verdampft. Damit kühlt sich der Reaktor ab, was ausgeglichen werden muss.

Der Massenstrom an abgeführtem Dampf hängt vor allem vom Partialdruckverhältnis von Kohlendioxid und Wasserdampf ab. Der Partialdruck von Wasserdampf kann nicht variiert werden, da er über die gewählte Reaktionstemperatur festgelegt ist. Bei steigendem Partialdruck von Kohlendioxid in der Gasphase nimmt das für die Kohlendioxidableitung nötige Gasvolumen ab, wodurch auch weniger Dampf abgeführt wird. Abbildung 6.1 zeigt das Massenverhältnis zwischen abgeführtem



Abbildung 6.1: Verhältnis von abgeführtem Wasserdampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit des Kohlendioxidpartialdrucks im Reaktor (Annahmen: Partialdruck von Wasserdampf konstant gleich 23,2 bar, Temperatur gleich 220°C).

Dampf und Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Partialdruck der Prozessgase. Bei einer Kohlendioxidausbeute von 0,1 bezogen auf die trockene Biomasse und einem Verhältnis von Dampf zu Kohlendioxid von 2 beträgt die Enthalpie des ausgeschleusten Dampfes ca. 0,6 MJ pro Kilogramm trockener Biomasse, was etwa 3 % der Verbrennungsenthalpie der Biomasse und in etwa der Reaktionsenthalpie entspricht. Ein hoher Prozessgasdruck bei gleichbleibender Reaktionstemperatur wäre demnach vorteilhaft. Allerdings steigen damit auch die Materialanforderungen, sodass etwa 5 bar als ein sinnvoller Mindestdruck bei einer kontinuierlichen Prozessführung abgeschätzt werden kann.

Trocknung

Yan et al. (2009) bestimmen für HTC Kohle eine Gleichgewichtsfeuchte von etwa 10 %. Diese gibt den Wassergehalt an, der sich nach vorhergegangener Trocknung bei einer Lagerung bei hoher Luftfeuchte wieder einstellt. Eine Trocknung unter diesen Feuchtegehalt ist somit bei anschließendem Transport und Lagerung nicht sinnvoll. Der Energieaufwand, der für die Trocknung der HTC Kohle notwendig ist, hängt in erster Linie vom Wassergehalt ab, der durch die mechanische Entwässerung erreicht wird.

Abbildung 1.3 zeigt das Verhältnis der Wärme, die für die Trocknung der HTC Kohle bis auf einen Wassergehalt von 10 % aufgewendet werden muss, zur Verbrennungsenthalpie der trockenen HTC Kohle. Wie in Kapitel 5 gezeigt, nimmt der Wassergehalt bei höherer Entwässerungstemperatur stark ab. Ein weiterer Vorteil liegt dabei in der anschließenden Nachverdampfung von Wasser, da das Restwasser in der Kohle nach der Reduzierung des Pressdrucks überhitzt vorliegt. Um einen möglichst geringen Trocknungsaufwand zu erreichen, wird daher die Kohle im Modell bei Reaktionstemperatur entwässert.

Prozessführung

Um einen möglichst niedrigen Wärmeverbrauch zu erreichen, muss die bei der HTC freiwerdende Reaktionsenthalpie optimal genutzt werden. Für das HTC Verfahren ist sowohl eine kontinuierliche Verfahrensweise als auch eine Batchverfahrensweise anwendbar. Die bei der Reaktion freiwerdende Wärme kann bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung jedoch einfacher genutzt werden: Bei einer Biomasseaufgabe von oben in einen senkrechten Reaktor stellt die Verdampfung von Wasser in überhitzten Bereichen und die Kondensation an feuchter kalter Biomasse in einem anderen Bereich einen effizienten Wärmetranport dar. Außerdem kann die Anlagenperipherie effizienter genutzt werden und Druckwechsel im Reaktor werden vermieden. Andererseits ist die Förderung von Feststoffen gegen Druck anspruchsvoll. Hier sind neben Druckschleusen und Zellenradschleusen vor allem propfenbildende Beschickungssysteme (Andritz, 2012) und Dickstoffkolbenpumpen (Putzmeister, 2011) anwendbar (Bloeß, 2011).

Das für die Simulation verwendete Anlagenmodell arbeitet semikontinuierlich. Hier wird die Biomasse in einem als Schleuse genutzten Behälter mit heißem Wasser vermischt und dadurch aufgeheizt. Einerseits steigt damit der Druck im Vorlagebehälter, sodass der zu überwindende Druckunterschied sinkt und andererseits verbessert sich die Pumpfähigkeit der Biomasse. Ein ähnliches Anlagenmodell wurde von der Firma Schlitt im Technikumsmaßstab realisiert (Schlitt und Richarts, 2011). Dort findet jedoch die Reaktion in einem Siebkorb statt und die in einer Schleuse vorgeheizte Biomasse wird über Druckausgleich und Schwerkraft in den Reaktor eingetragen. Außerdem wird dort die Biomasse vor der mechanischen Entwässerung abgekühlt.

6.2.2 Detaillierte Beschreibung des Modells

Grundlagen

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Christopher Liedtke (2010) wurde ein erstes HTC Verfahrensdesign mit dem Programm Engineering Equation Solver (EES, V.8) modelliert. Bei EES handelt es sich um einen numerischen Gleichungslöser mit integrierter Stoffwertbibliothek. Ein vom Anwender eingegebenes Gleichungssystem wird in einem iterativen Verfahren gelöst. Für das verwendete Modell wurde als Abbruchkriterium für die Iteration eine relative Veränderung aller Parameters bei erneuter Iteration um weniger als ein Millionstel gewählt.

Massen- und Enthalpiebilanzen wurden für alle Anlagenkomponenten nach den Gleichungen D.1 und D.3 aufgestellt. Die Enthalpieströme berechnen sich mit den Gleichungen D.4 und D.5. Für die Enthalpien der Stoffströme Wasser, Dampf und Kohlendioxid wurde auf die internen Stoffwertbibliotheken der Software zurückgegriffen. Neben den Gleichungen für die Massen- und Enthalpiebilanzen definiert sich das etwa 400 Gleichungen umfassende Modell hauptsächlich durch Festlegung der Randbedingungen in Form der vorgegebenen Eingangsgrößen wie Druck, Temperatur, Aggregatzustand etc. Die Massenbilanzen wurden für einen Biomassestrom von 2000 kg_{TS}/h aufgestellt. Die Massen- und Enthalpiebilanz bei der chemischen Stoffumwandlung im Reaktor wurde mit den Gleichungen D.2 und D.6 berücksichtigt. Dabei wurden für die Massenausbeuten der Feststoff-, Flüssig- und Gasphase sowie für die Feststoffzusammensetzungen die experimentellen Ergebnisse der Rückführungsexperimente aus Kapitel 4 verwendet, wobei die entstehende Flüssigphase als reines Wasser modelliert wurde. Es wurde angenommen, dass als Prozessgas nur Kohlendioxid gebildet wird und der Partialdruck im Reaktor 15 bar beträgt. Der Prozess wurde stationär modelliert, obwohl Entwässerung und Vorwärmung diskontinuierlich ablaufen. Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte detailliert beschrieben. Das Fließbild des Prozesses ist schematisch in Abbildung 6.2 dargestellt.

<u>Aufheizen der Biomasse</u>

Die feuchte Biomasse liegt bei 15 °C vor und wird in einem Vorwärmbehälter indirekt mit Brüden und Abwasser auf 100 °C aufgewärmt. Nach der Aufwärmung bei Umgebungsdruck wird die Biomasse in einen druckfesten Schleusenbehälter überführt. Dort wird sie zunächst mit Flashdampf aus dem ersten Flashbehälter erwärmt. Es wird dabei angenommen, dass die maximal erreichbare Temperatur 5 K unter der Temperatur des Flashdampfes liegt. Anschließend wird das Prozessgas aus dem Reaktor in den Schleusenbehälter überführt und zusätzlicher Dampf aus dem Dampferzeuger zugegeben.

Im nächsten Schritt wird heißes Presswasser in den Behälter geleitet, bis ein Verhältnis von Wasser zu Biomasse von 5 erreicht ist. Nach der Vermischung ist nahezu Reaktionstemperatur erreicht. Die Biomasse wird anschließend mit einer Dickstoffpumpe (Putzmeister, 2011) in den Reaktor eingetragen. Schließlich werden die Prozessgase aus der Schleuse abgeführt. Es wurde näherungsweise angenommen, dass die Gaszusammensetzung und die Enthalpie hier dieselbe ist, wie bei der Entnahme aus dem Reaktor. Die Prozessgase werden anschließend zur Trocknung der Kohle verwendet.

Durch die Wärmefreisetzung im Reaktor heizt sich die Biomasse bis auf Reaktionstemperatur auf. Die Größe der Exothermie wurde auf -700 J/g trockener Biomasse geschätzt, was dem Mittelwert der DSC Experimente mit rückgeführtem Prozesswasser entspricht (siehe Kapitel 4.4.1). Falls die Exothermie nicht ausreicht, um die Reaktionstemperatur zu erreichen, wird Dampf aus einem Dampferzeuger zugegeben, bzw. falls die Reaktionstemperatur überschritten wird, wird Dampf abgezogen. Aufgrund der geringen Dauerleistung aber potentiell großen Anfahrleistung wurde von einem erdgasbetriebenen Dampferzeuger mit einer Effizienz von 0,9 ausgegangen, da hier die leistungsspezifischen Kosten deutlich geringer sind als bei einem mit HTC Kohle betriebenen Dampferzeuger. Der Brennwert des verbrauchten Erdgases wird im Folgenden als Hilfsenergie bezeichnet und ist eine Kenngröße zur Beschreibung der Verfahrenseffizienz.

In Abhängigkeit von der Isolationsdicke wurden für den Reaktor Wärmeverluste von 5-20 kW berechnet, was etwa 0,2 % der Verbrennungsenthalpie der Biomasse entspricht. Die Wärmeverluste spielen also bei einer großen HTC Anlage eine untergeordnete Rolle. Insgesamt wurden 20 kW Wärmeverlust angenommen und dem Reaktor zugeordnet. Als Inputgrößen wurden die experimentellen Ergebnisse der Rückführungsversuche mit Pappelholz verwendet. Der Wassergehalt der Eingangsbiomasse wurde auf 55 % und der Wassergehalt der HTC Kohle nach der Entwässerung auf 30 % festgelegt (siehe Kapitel 5.4).

Mechanische Entwässerung und Trocknung

Der Strombedarf für die mechanische Entwässerung wurde in zwei Schritten berechnet. Zunächst wird die Kohle bis zu einem Wassergehalt von 60 % bei einem Druck von 50 bar und anschließend bis zum Endwassergehalt bei einem Druck von 100 bar entwässert. Die Entwässerungsarbeit wird durch die Multiplikation des verdrängten Wasservolumens für die zwei Druckstufen bei jeweils konstantem Entwässerungsdruck berechnet unter der Annahme einer Effizienz von 90 %. Die Pumpleistung für den Biomasseeintrag wird unter der Annahme eines Differenzdrucks von 20 bar zwischen Schleuse und Reaktor ebenfalls nach dieser Methode berechnet. Der Primärenergiebedarf der Stromverbraucher wurde mit einem Primärenergiefaktor berechnet. Für diesen wurde ein Wert von 2,5 gewählt, was einem Umwandlungswirkungsgrad von HTC Kohle in Strom von 40 % entspricht. Die Berechnung erfolgte nach den Gleichungen D.8 und D.9. Die für Pumpe und Presse auf diese Weise berechnete Primärenergie entspricht einem Prozent der Verbrennungsenthalpie der hergestellten Kohle.

Im Modell wurde angenommen, dass die Entwässerung bei der Reaktionstemperatur von 220 °C stattfindet. Nach der mechanischen Entwässerung wird der Druck über der Kohle reduziert. Dabei kommt es unter Annahme adiabater Bedingungen zu einer Nachverdampfung von Restwassers in der Kohle was in einer weiteren Reduktion des Wassergehalts resultiert. Es wurde angenommen, dass sich die Kohle dabei auf 105 °C abkühlt. Die Abnahme des Wassergehalts beträgt bei dieser Nachverdampfung etwa 10 %. Anschließend wird die Kohle in einem Rotationstrockner nachgetrocknet, wobei Flashdampf aus dem zweiten Flashbehälter und der mit den Prozessgasen aus der Schleuse abgeführte Dampf als Wärmequelle genutzt wird. Bei niedrigen Wassergehalten steigt aufgrund von Sorption zunehmend die nötige Wärmemenge für die Verdampfung von Restwasser an. Die Berücksichtigung der steigenden spezifischen Desorptionsenthalpie ist in Anhang D näher beschrieben.

Zielgrößen

Für die Bewertung des gesamten HTC Prozesses muss der Verbrauch von Hilfsenergie berücksichtigt werden. Eine wichtige Größe ist hier das Verhältnis zwischen der Verbrennungsenthalpie des verbrauchten Methans und der produzierten Kohle (Berechnung nach Gleichung D.10). Der gesamte Hilfsenergiebedarf schließt neben dem verbrauchten Methan zusätzlich die von der Presse und der Pumpe geleistete und mit einem Primärenergiefaktor korrigierte Arbeit mit ein. Mit Hilfe dieser Größen kann mit folgender Beziehung ein Prozesswirkungsgrad

$$\eta_{H_{s/i}} = \frac{\dot{m}_{Kohle,TS/FM} \cdot H_{s/i,Kohle}}{\dot{m}_{BM,TS/FM} \cdot H_{s/i,BM} + \dot{m}_{CH_4} \cdot H_{s/i,CH_4} + \dot{W}_{PEF}}$$
(6.1)

berechnet werden, wobei $\eta_{H_{s/i}}$ der Wirkungsgrad bezogen auf den Brenn- bzw. Heizwert ist, $\dot{m}_{Kohle,TS/FM}$ und $\dot{m}_{BM,TS/FM}$ der Massenstrom an trockener bzw. feuchter HTC Kohle und Biomasse und \dot{m}_{CH_4} der Massenstrom an Methan ist, $H_{s/i,Kohle}$ und $H_{s/i,BM}$ dem Brennwert bzw. Heizwert von HTC Kohle und Biomasse und $H_{s/i,CH_4}$ dem Brenn- bzw. Heizwert von Methan entspricht und \dot{W}_{PEF} die um den Primärenergiefaktor korrigierte Press- und Pumpleistung ist.

6.3 Simulationsergebnisse

Ergebnisse für Holz

Das Gleichungssystem für das Anlagenmodell konnte numerisch gelöst werden mit verbleibenden relativen Residuen $< 10^{-14}$. Die berechneten Massenströme und Zustandsvariablen sind in Abbildung 6.2 dargestellt.



Abbildung 6.2: Anlagenentwurf mit Prozess- und Zustandsgrößen für den Basisfall mit Holz (Annahmen: Wassergehalt der Biomasse von 55 % und von Kohle nach mech. Entwässerung und vor Nachverdampfung 30 %.)

Im Folgenden werden die mit dem Modell berechneten Größen diskutiert: Die Reaktionsenthalpie reicht trotz Wärmeverlusten und abgeführten Prozessgasen aus, um die Biomasse und das damit eingetragene Wasser im Reaktor um 17 K aufzuheizen. Aus diesem Grund ist eine Aufheizung der Biomasse in der Schleuse nur auf 203 °C nötig. Hierfür ist neben zurückgeführtem heißem Prozesswasser und Flashdampf auch Prozessdampf aus dem Dampferzeuger nötig. Der Enthalpiestrom des Prozessdampfs ist jedoch um den Faktor 3 kleiner als der Enthalpiestrom des Flashdampfs und um den Faktor 20 kleiner als der Enthalpiestrom des rückgeführten heißen Prozesswassers (nicht in Abbildung dargestellt). Der Brennwert des für die Herstellung von Prozessdampf benötigten Erdgases beträgt damit nur 1 % bezogen auf den Brennwert der hergestellten HTC Kohle.

Bei einer größeren Reaktionsenthalpie müsste die Biomasse auf eine niedrigere Temperatur aufgeheizt werden. Ab einer Reaktionsenthalpie von -800 J/g wäre hierfür kein Prozessdampf mehr nötig und damit ein autothermer Betrieb möglich. Durch die Nachverdampfung reduziert sich der Wassergehalt der Kohle von 30 auf 21 %. Die Kohle kann anschließend durch Nutzung von Prozessgasen und Flashdampf auf einen Wassergehalt von 11 % getrocknet werden.

Sensitivitätsanalyse für Holz

Der Wassergehalt der verwendeten Biomasse hat den größten Einfluss auf den Heizwärmebedarf. Abbildung 6.3 zeigt die wichtigsten energetischen Kenngrößen (siehe Gleichung 6.1 und D.10) des mit dem vorgestellten Anlagenmodell simulierten HTC Prozesses.



Abbildung 6.3: Kenngrößen des HTC Prozesses aus dem Anlagenmodell für den Basisfall mit Holz bei Variation des Wassergehalts der eingesetzten Biomasse.

Wirkungsgrad (Brennwert) Wirkungsgrad (Heizwert)

Wassergehalt Kohle

Enth.strom CH4/Kohle

Das Verhältnis der Enthalpieströme von Methan und HTC Kohle ist bei Wassergehalten von 50 % nahe Null und der Prozess läuft beinahe autotherm. Bei ansteigendem Wassergehalt nimmt das Verhältnis zu; bei einem Wassergehalt von 0,75 ist es 6 Prozent, da mehr kaltes Wasser mit der Biomasse aufgeheizt werden muss und weniger heißes Prozesswasser bis zum Erreichen des Wasser zu Biomasse Verhältnisses von 5 direkt zurückgeführt werden kann.

Der steigende Wärmebedarf führt zu einer Abnahme des Wirkungsgrads bezogen auf den Brennwert. Der Wirkungsgrad bezogen auf den Heizwert steigt dagegen stark an. Dies liegt an dem sehr geringen Heizwert der Biomasse bei hohem Wassergehalt. Dass ein Wirkungsgrad von über 100 % bezogen auf den Heizwert für feuchte Biomassen erreicht wird, bedeutet, dass es energetisch günstiger ist, feuchte Biomassen mittels der HTC zu behandeln und anschließend zu verbrennen, als sie direkt zu verbrennen. Der Vorteil, dass anhaftendes Wasser zu einem großen Teil mechanisch in flüssiger Form abgetrennt werden kann, überwiegt dabei die Verluste im HTC Prozess, die sich vor allem aus der Lösung von organischer Substanz im Wasser und nicht nutzbaren Wärmeströmen bei Niedertemperatur zusammensetzen.

Im Anlagenmodell wird sowohl Prozessgas als auch Flashdampf für die Trocknung der HTC Kohle verwendet. Je größer der Wassergehalt der Eingangsbiomasse, desto größer ist auch der Abwasserstrom und damit auch die Menge an produziertem Flashdampf. Somit sinkt der Wassergehalt von HTC Kohle bei steigendem Eingangswassergehalt der verwendeten Biomasse (vgl. Abbildung 6.3).

Bei abnehmenden Wassergehalt nach der mechanischen Entwässerung nimmt das Verhältnis von in der HTC Kohle und im Wasser gespeicherter sensibler Wärme zu. Dadurch kann, relativ zu der Wassermenge in der Kohle, mehr Wasser nachverdampft werden. Bei einer angenommenen Entwässerung auf einen Wassergehalt von nur 60 % reduziert sich der Wassergehalt durch Nachverdampfung auf 52,4 % (nicht in Abbildung dargestellt). Bei einem Wassergehalt nach der Pressung von nur 20 % sinkt er durch Nachverdampfung auf 10,8 %. Die nominale Steigerung der Abnahme des Wassergehalts im vorgestellten Modell ist jedoch gering, da mit abnehmendem Wassergehalt auch die Wärmemenge für die Desorption des Wassers ansteigt (vgl. Kapitel D).

6.4 Umwandlungswirkungsgrade für die untersuchten Biomassen

Um den Wirkungsgrad des HTC Prozesses für andere Biomassen abzuschätzen, wurde die Simulation auch für die im Labor untersuchten Biomassen durchgeführt.

Annahmen

Es wurden für Massenbilanz und Elementarzusammensetzung die in Kapitel 4 vorgestellten experimentell bestimmten Daten verwendet. Für Holz wurde im Kapitel 5.4 erläutert, dass der industriell erreichbare Wassergehalt für die Entwässerung bei Reaktionstemperatur auf 5 % unter dem in der Laborpresse bei Umgebungstemperatur erreichten Wert geschätzt wird. Über diese Näherung wurden auch die Wassergehalte der anderen Biomassen abgeschätzt, sodass die angenommenen Wassergehalte für Bagasse 0,47, für LFS 0,26 und für Laub 0,39 betragen. Aufgrund der geringen Unterschiede bei der experimentell bestimmten Gasausbeute wurde hier reines Kohlendioxid und eine Ausbeute von 0,10 (g CO₂ pro g trockene Biomasse) für alle untersuchten Biomassen verwendet. Die Eingangswassergehalte der Biomassen wurden wie in Tabelle 3.1 gewählt.

Ergebnisse

Tabelle 6.1 zeigt die Simulationsergebnisse des HTC Prozesses für die untersuchten Biomassen. Zunächst sollen hier die erreichbaren Wassergehalte diskutiert werden, die sehr unterschiedlich sind. Die Kohlen aus Pappelholz und leeren Fruchtständen können durch den Prozess auf sehr niedrige Wassergehalte entwässert werden. LFS können neben der guten mechanischen Entwässerbarkeit durch die relativ große Flashdampfmenge aus dem Abwasserstrom, wie oben beschrieben, stärker nachgetrocknet werden, sodass ein Wassergehalt von nahe Null erreicht wird. Bei Bagasse ist der Flashdampfmassenstrom kleiner, sodass bei schlechterer mechanischen Entwässerbarkeit nur ein Wassergehalt von über 30 % erreicht wird.

Der Hilfsenergiebedarf, ausgedrückt im Verhältnis der Enthalpieströme von Methan zu Kohle, ist mit 1 - 6 % relativ klein im Vergleich zu den Verlusten durch Lösung von organischer Substanz im Abwasser (vgl. Kapitel 4.5). Die berechneten Verfahrenswirkungsgrade für die untersuchten Biomassen weichen deshalb nur wenig von den in Kapitel 4.7.2 präsentierten chemischen Umwandlungswirkungsgraden ab. Lediglich bei Laub ist aufgrund des hohen Feuchtegehalts das Verhältnis

Biomasse	η_{Hs}	η_{Hi}	\dot{H}_{CH_4} / \dot{H}_{Kohle}	w_{Kohle}
Pappelholz	$0,\!81$	$0,\!99$	0,010	$0,\!11$
Bagasse	$0,\!83$	$1,\!01$	0,014	$0,\!34$
LFS	0,74	$0,\!98$	0,027	$0,\!02$
Pappellaub	$0,\!68$	$1,\!18$	0,056	$0,\!20$

Tabelle 6.1: Kenngrößen des HTC Prozesses für die untersuchten Biomassen basierendauf dem Anlagenmodell und den Rückführungsexperimenten.

der Enthalpieströme von Methan zu Kohle mit 6 % etwas höher, sodass sich der Wirkungsgrad bezogen auf den Brennwert dementsprechend reduziert. Bezogen auf den Heizwert reduziert sich der Verfahrenswirkungsgrad für die untersuchten Biomassen im Vergleich zu Kapitel 4.7.2 jedoch kaum. Hier wird die Verwendung von Hilfsenergie für die Durchführung des Prozesses ausgeglichen durch eine weitere Abnahme des Wassergehalts bei Nachverdampfung und Trocknung. Bezogen auf den Heizwert weisen Pappelholz, Bagasse und LFS einen Wirkungsgrad von 100 % auf. Es kann somit ein veredelter Brennstoff energieneutral (bezogen auf den Heizwert und auf Basis der vorgestellten Annahmen) hergestellt werden. Bei einem Vergleich des HTC Prozesses mit anderen Umwandlungs- (Vergasung, Biomethan, Bioethanol) und Veredelungsprozessen (Torrefaction, Pelletierung) muss jedoch die gesamte Prozesskette berücksichtigt werden.

6.5 Zusammenfassung der Simulationsergebnisse

Es kann festgestellt werden, dass bei dem vorgestellten Prozessdesign ein wärmeautarker Betrieb der HTC bei Biomassen mit geringen Ausgangswassergehalten um 50 % möglich erscheint. Die Größenordnung des Wärmeverbrauchs bei feuchteren Biomassen ist mit 6 % immer noch gering und ist nur etwa halb so groß wie in der zu Beginn vorgestellten Anlagensimulation (Erlach und Tsatsaronis, 2010) und dreimal geringer als die von Herstellern angegebenen Werte (Anderer, 2011; Buttmann, 2011; Wiegel und Riesbeck, 2011).

Die Schwierigkeit der Wärmerückgewinnung bei der HTC liegt in der Notwendigkeit, die Biomasse erst auf Reaktionstemperatur aufheizen zu müssen, damit die Reaktionswärme freigesetzt wird. Gleichzeitig sollte die gewählte Reaktionstemperatur jedoch auch nicht überschritten werden, da die energetische Ausbeute bei zunehmender Reaktionstemperatur sinkt und die Materialanforderungen zunehmen. Durch die Vorgabe der nur durch direkte Wärmeübertragung möglichen Wärmerückgewinnung im Überdruckbereich erscheint die Hochtemperaturentwässerung und Wasserrückführung als die effizienteste Möglichkeit der Wärmerückgewinnung, da hiermit der größte Teil der Wärme auf dem höchsten Temperaturniveau nahezu verlustfrei zurückgeführt werden kann. Aus diesem Grund und wegen der gefundenen Korrelation von Entwässerungstemperatur und Wassergehalt (Kapitel 5) sollte die Hochtemperaturentwässerung nach der Erprobung im Technikumsmaßstab (Schlitt und Richarts, 2011) nun auch für den industriellen Maßstab entwickelt werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Für die hydrothermale Carbonisierung (HTC) können drei Mechanismen identifiziert werden, die die Energiebilanz maßgeblich beeinflussen: Eine große Wassermenge muss auf Reaktionstemperatur aufgeheizt werden, ein beträchtlicher Teil der organischen Substanz löst sich im Prozesswasser und die feuchte Kohle muss getrocknet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein verbessertes Prozessdesign untersucht, mit welchem die Prozesseffizienz in allen drei Punkten wesentlich gesteigert wird. Hierfür wird heißes Wasser bei Reaktionstemperatur abgepresst und in den Prozess zurückgeführt. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen im Wesentlichen die vermuteten Vorteile dieser Verfahrensweise.

Die experimentelle Untersuchung fand anhand von fünf Biomassen statt, um verallgemeinernde Aussagen über ein breites Biomassespektrum treffen zu können. Unterschiede im Verhalten der Biomassen können durch deren unterschiedliche Zusammensetzung teilweise erklärt werden, was durch Versuche mit den Modellsubstanzen Cellulose und Lignin verifiziert wurde. Hauptziel war die Untersuchung der stofflichen Kreislaufführung, aber auf Basis der Experimente mit leeren Palmölfruchtständen, Bagasse und Laub kann außerdem das Potential dieser Reststoffströme für die HTC abgeschätzt werden. Es zeigt sich jedoch, dass eine gute Homogenisierung der Biomassen für reproduzierbare Versuche notwendig ist.

Die Reaktion wurde in einer Batch-Verfahrensweise im Labormaßstab umgesetzt. Ein experimenteller Schwerpunkt lag dabei auf der Erzielung vollständiger Massenund Kohlenstoffbilanzen. Dadurch konnten auch durch die Rückführung hervorgerufene kleine Zunahmen der Feststoffausbeute im niedrigen einstelligen Prozentbereich nachgewiesen werden. Mit UV- und Leitfähigkeitsdetektion konnten nach einer flüssigchromatographischen Auftrennung maximal die Hälfte der organischen Verbindungen bezogen auf den gesamten gelösten Kohlenstoff in der Flüssigphase nachgewiesen werden, sodass sich für vollständigere Analysen die Massenspektrometrie empfiehlt. Erste Analysen mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie verliefen vielversprechend.

Die Abwasserreinigung stellt sich als kritischer Verfahrensschritt für den HTC Prozess heraus. Sowohl die große Abwassermenge als auch gelöste und biologisch schwer abbaubare reaktive Zwischenprodukte und Polymere erhöhen den Aufwand. Die Rückführung von Prozesswasser stellt sich in diesem Kontext als sehr vorteilhaft heraus. Gelöste organische Substanzen konzentrieren sich zwar auf, aber die Abwassermenge reduziert sich etwa um den Faktor vier. Somit verringert sich die Gesamtmenge des gelösten Kohlenstoffs zwischen 30 und 60 %. Innerhalb der gelösten organischen Substanzen nimmt die Konzentration von reaktiven Zwischenprodukten ab, während die Konzentration organischer Säuren deutlich auf bis zu 50 % bezogen auf den gesamten gelösten Kohlenstoff ansteigt. Da sie biologisch gut abbaubar sind, verringert sich die Abwasserproblematik und es bietet sich darüber hinaus potentiell die Möglichkeit, die organischen Säuren über anaerobe Abwasserreinigung in Biogas umzuwandeln und so neben der HTC Kohle einen weiteren hochwertigen Energieträger zu erzeugen.

Im Reaktionsnetzwerk können die organischen Säuren als Endprodukte eingestuft werden. Dass sich insgesamt weniger organische Verbindungen im Abwasser befinden, lässt sich mit verstärkten Polymerisationsreaktionen erklären. Gelöste reaktive Verbindungen polymerisieren vermutlich sowohl untereinander als auch mit sich aus der Biomasse lösenden reaktiven Verbindungen und bilden zusätzlichen Feststoff. Dadurch kommt es zu einer Zunahme der energetischen Ausbeute. Erste Ergebnisse deuten bei Rückführung auf eine nur geringe Aufkonzentration biologisch tendenziell schwer abbaubarer gelöster Polymere hin. Für diese Stoffe bietet sich somit eine Abtrennung aus dem Abwasser mittels eines Membranverfahrens an. Das Konzentrat könnte anschließend in den Prozess zurückgeführt werden und dort bei Ausbildung einer nur leicht erhöhten Gleichgewichtskonzentration weiteren Feststoff bilden.

Durch die Rückführung wurde eine verstärkte Gas- und Wärmeentwicklung während der Reaktion beobachtet. Außerdem erhöht sich die Konzentration aschebildender Elemente in der HTC Kohle, was sich nachteilig auf die Brennstoffeigenschaften auswirkt. Es steigt jedoch auch der Kohlenstoffgehalt und damit der Brennwert der HTC Kohle. Zudem nimmt die Anzahl funktioneller Gruppen ab, wodurch sich die Entwässerbarkeit verbessert. Dies wird durch die hohe Konzentration der organischen Säuren verursacht und durch Versuche mit Säurezugabe bestätigt. Rückgeführtes Prozesswasser scheint zu ähnlich positiven Effekten zu führen, wie die für das HTC Verfahren zunächst propagierte Zugabe von Zitronensäure. Die Veränderung der Zusammensetzung kann durch die Katalyse der bei der HTC stattfindenden Dehydratisierungsreaktionen erklärt werden.

Die Erklärung der beobachteten Phänomene Feststoffzunahme durch verstärkte Polymerisation und höherer Kohlenstoffgehalt durch säurekatalysierte Dehydratisierung beruht zwar auf plausiblen Annahmen, konnte jedoch mit der verwendeten Methodik nicht abschließend nachgewiesen werden. Der Grund hierfür liegt in dem komplexen Reaktionsnetzwerk. Insbesondere bei den Polymerisationsreaktionen besteht ein großer Forschungsbedarf. Eine Möglichkeit, den Einbau von gelösten Substanzen in das Kohlenstoffgerüst genauer zu untersuchen, könnte die Verwendung von isotopenmarkierten Modellsubstanzen sein.

Im Rahmen der Arbeit wurde für HTC Kohle der Zusammenhang zwischen Entwässerungstemperatur, Druck und erreichbarem Wassergehalt untersucht. Bei erhöhter Temperatur kann eine deutlich verbesserte Entwässerung mit Wassergehalten unter 30 % beobachtet werden. Während die relative Verbesserung der Entwässerbarkeit bei höherer Temperatur auch im industriellen Maßstab zu erwarten ist, sind die absolut in der Laborpresse erreichten Wassergehalte nicht ohne Weiteres übertragbar. Nach der mechanischen Entwässerung liegt die HTC Kohle bei erhöhter Temperatur vor, wodurch es zur Nachverdampfung und einer weiteren Abnahme des Wassergehalts kommt. Insgesamt wird somit der für die Trocknung aufzubringende Wärmebedarf deutlich reduziert. Je nach Anforderung bezüglich der Brennstofffeuchte kann eventuell sogar ganz auf den Verfahrensschritt der Trocknung verzichtet werden.

Soll das Wasser im Prozess rezykliert werden und wird es bei Reaktionstemperatur abgepresst, kann durch die Rückführung von heißem Prozesswasser ein überwiegender Teil der Wärme in den Prozess zurückgeführt werden. Zur Untersuchung der Wärmerückgewinnung wurde ein quasikontinuierlicher HTC Prozess modelliert. Dabei wurden die wichtigsten Prozessschritte Aufheizung, Reaktion, mechanische Entwässerung und Trocknung abgebildet und eine Prozessführung gesucht, die eine möglichst weitgehende Wärmerückgewinnung ermöglicht. Als Eingangsparameter wurden die experimentell bestimmten Daten verwendet. Hauptzielgröße war die Bestimmung des externen Wärmebedarfs, der für die Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Anlagenbetriebs notwendig ist. Es zeigt sich, dass mit der verwendeten Prozessführung der größte Teil der für die Aufheizung und Trocknung benötigten Wärme zurückgewonnen werden kann und sich damit der externe Energiebedarf auf einen niedrigen einstelligen Prozentbereich im Vergleich zum Energiegehalt der hergestellten Kohle reduziert.

Auf Basis der berechneten und experimentell bestimmten Ergebnisse kann ein Verfahrenswirkungsgrad bestimmt werden, der auf der einen Seite den Brennwert der produzierten Kohle und auf der anderen Seite den Brennwert der eingesetzten Biomasse und die benötigte Hilfsenergie mit einschließt. Die Größenordnung der Effizienzsteigerung durch Wasserrückführung, weitergehende mechanische Entwässerung und Wärmerückgewinnung entspricht einer Steigerung dieses Wirkungsgrads von unter 60 % auf etwa 80 %.

Aus energetischer Sicht scheint die Prozessführung sehr vorteilhaft. Die Hauptschwierigkeit liegt nun in der verfahrenstechnischen Realisierung. Hohe Temperatur und Feststoffgehalt stellen große Anforderungen an den Reaktoreintrag. Eine passende Hochtemperaturpresse muss für den industriellen Maßstab noch entwickelt werden. Im Rahmen eines Verbundprojektes konnten bei der Firma Suncoal Industries GmbH kontinuierliche Versuche mit Prozesswasserrückführung im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Hierbei konnte die grundsätzliche Durchführbarkeit erfolgreich nachgewiesen werden, allerdings wurden noch keine reproduzierbaren Versuchsbedingungen erreicht.

Die Summe der identifizierten Verfahrensvorteile der Kreislaufführung von Prozesswasser ist als sehr groß einzuschätzen. Vermutlich wird diese Prozessführung deshalb in zukünftigen HTC Anlagen im industriellen Maßstab umgesetzt und sollte somit bei der Weiterentwicklung und Bewertung des Prozesses sowie bei der Anlagenauslegung berücksichtigt werden. Beispielsweise sollten die Entwicklung von Abwasserreinigungsverfahren und die Untersuchung der Biogasproduktion auf Basis von rezykliertem Abwasser stattfinden. Die Anlagenauslegung sollte zudem die größere Gas- und Wärmeentwicklung und bessere Entwässerbarkeit berücksichtigen. Schließlich sollte eine energetische Bewertung des Verfahrens beispielsweise im Rahmen eines Technologievergleichs die Erhöhung des Wirkungsgrads berücksichtigen.

Anhang A

Analytik

A.1 Feststoffphase

Massebestimmung

Für die die Massebestimmung wurde eine Feinwaage genutzt: Mettler AE 260 Delta Range. Die Waage wurde mit Hilfe eines Referenzgewichts kalibriert. Die Anzeigegenauigkeit der Waage beträgt 0,1 mg. Die Wiegenauigkeit wird auf das zehnfache der Anzeigegenauigkeit, also auf 1 mg geschätzt.

Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte nach DIN EN 14774-1 durch Trocknung von mindestens 3 g Trockensubstanz bei 105 °C. Nach einer Trocknung über 24 h hinaus konnte bei den verwendeten Proben im Rahmen der Messgenauigkeit kein weiterer Massenverlust mehr festgestellt werden, weshalb die Mindesttrocknungsdauer auf 24 h festgelegt wurde. Der Wassergehalt errechnet sich mit

$$w = \frac{m_W}{m_{FM}},\tag{A.1}$$

wobei w den Wassergehalt beschreibt, m_W die Masse an Wasser in der Frischmasse und m_{FM} die Masse der Frischmasse angibt. In Kapitel 5 wird auch der Begriff Wasserbeladung verwendet, der durch

$$W = \frac{m_W}{m_{K_{TS}}},\tag{A.2}$$

definiert ist, wobei W die Wasserbeladung ist, m_W die Masse an Wasser in der Frischmasse und $m_{K_{TS}}$ die Masse der trockenen Kohle angibt.
Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde durch vollständige Oxidation der Biomasse und Kohleproben über zwei Stunden bei 550 °C nach DIN EN 14775 bestimmt.

Gehalt an Flüchtigen

Die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der fein vermahlenen Biomasse und Kohleproben erfolgte durch Erhitzen der getrockneten Proben in genormten Gefäßen unter Luftabschluss in einem Ofen bei 900 °C für 7 Minuten. Die genaue Verfahrensbeschreibung und Berechnung findet sich in DIN 51720.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse der getrockneten und aufgemahlenen Biomasse und Kohleproben erfolgte für die Elemente C, H, N, und S mit Hilfe eines Elementaranalysegerätes (Vario EL III, elementar analysensysteme GmbH). Die Quantifizierung des Sauerstoffs erfolgte durch Subtraktion der nachgewiesenen Elemente und der Asche vom Gesamtgewicht der trockenen Probe.

Ascheanalytik

Die Elementanalytik erfolgte mittels Atomemissionsspektroskopie mit Hilfe von ICP-OES (Varian, Mod. 720-EF, axiale Flamme). Dafür wurden 0,2 g Feststoffprobe mit 5 mL 65 % Salpetersäure und 2 mL 30 % Wasserstoffperoxid über 60 Minuten bei 220 °C aufgeschlossen. Zur Analytik der gelösten Elemente im Prozesswasser wurden 4 mL Flüssigprobe mit 3 mL 65 % Salpetersäure für eine Stunde aufgeschlossen.

IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektroskopie wurde die Transmission von Infrarotlicht durch $< 250 \ \mu m$ aufgemahlene Biomasse- und Kohleproben im Wellenzahlenbereich von 3200-650 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen (PerkinElmer, Spectrum one, 16 Scans).

A.2 Flüssigphase

Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)

Der TOC wurde nach EN 1484-H3 bestimmt, wobei die Probe vor der Analyse mit Stickstoff gespült wurde, um gelöstes Kohlendioxid auszutreiben.

pH Wert

Der pH Wert wurde mit einer digitalen Sonde (EPH 014, Greisinger electronic) gemessen, die für den Bereich pH 3 und 7 mit Referenzlösungen kalibriert wurde.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Einzelsubstanzen in der Flüssigphase wurden mit Hilfe von HPLC bestimmt. Dafür wurden 20 μL Flüssigprobe in 0,01 N Schwefelsäure injiziert, die mit einem Volumenstrom von 0,6 mL/min bei 80 °C auf eine Nucleogel Zuckersäule gegeben wurde (Macherey Nagel 810h, 300mm x 78mm).

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die Flüssigproben wurden in einem Verhältnis von 1:5000 mit destilliertem Wasser verdünnt. Von der verdünnten Lösung wurde 1 mL auf die Säule gegeben. Nach dem Passieren der Säule durchläuft die Probe zunächst den UV-Detektor (254 nm) für die Ermittlung der UV Lichtabsorption. Anschließend wird der Kohlenstoff zu Kohlendioxid oxidiert und mittels eines Infrarotdetektors bestimmt.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB wurde mittels des Lange Küvettentests durch Chromatumschlag photometrisch bestimmt.

Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Der BSB wurde nach DIN EN 1899-2 für unverdünnte Proben über einem Zeitraum von 10 Tagen bestimmt.

Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Reaktionswärme wurde mittels der Differenzkalorimetrie (PerkinElmer DSC-7) nach ISO 11357-1:1997 and ISO 11357-5:1999 gemessen. Dafür wurden 4 mg gemahlenes Pappelholz mit 20 mg destilliertem Wasser für 10 h in Hochdruckedelstahlkapseln mit einer Heizrate von 5 K/min auf 220 °C aufgeheizt. In die Referenzkapsel wurden 20 mg destilliertes Wasser gegeben.

A.3 Gasphase

Die Gasprobe wurde in einem Gas-Speicherbeutel (V-NPB-2/OO, Ritter Apparatebau GmbH) bei -15 °C über einige Tage bis zur Bestimmung der Gaszusammensetzung gelagert. Da der verwendete Gas-Speicherbeutel nicht diffusionsdicht für Wasserstoff ist, kann eine Unterschätzung der gebildeten Wasserstoffmenge nicht ausgeschlossen werden. Die Volumenkonzentration der Gase wurde durch Gaschromatographie (HP 5890) bestimmt, wobei die Gastrennung mit gepackten Säulen (Molsieb und Porapak QS Säule, 2m x 1/8") erreicht wird und die Gase über Wärmeleitfähigkeitsmessung quantifiziert werden. Wegen der Spülung des Reaktortotvolumens mit Stickstoff ist im aufgefangenen Prozessgas Stickstoff vorhanden und durch die Handhabung der Proben tritt zudem Sauerstoff in kleinen Mengen hinzu. Da die Entstehung beider Gase während der HTC ausgeschlossen werden kann, wird die Gaszusammensetzung um beide Anteile korrigiert. Das Volumen der einzelnen entstandenen Partialgase wird berechnet über

$$V_i = V_{ges} \cdot \frac{c_i}{1 - c_N - c_O},\tag{A.3}$$

wobei V_i dem Volumen des Partialgases *i* entspricht, V_{ges} dem Gesamtvolumen der entstandenen Prozessgase bei Raumtemperatur entspricht und c_i , c_N und c_O der Konzentrationen des Prozessgases *i*, sowie der Konzentration von Stickstoff und Sauerstoff entsprechen.

A.4 Faseranalytik

Die Analyse der Biomassefasern erfolgte durch die Detergentienanalyse nach van Soest mittels eines Faseranalysators (Ankom A 2000). Dabei wird der Gehalt an Asche, der Anteil der neutralen Detergentienfaser (NDF), der sauren Detergentienfaser (ADF) und des sauren Detergentienlignins (ADL) bestimmt. Darüber hinaus wird noch der Anteil der Rohfaser bestimmt (nach AOCS Approved Procedure Ba 6a-05). Die Ergebnisse der Faseranalyse sind in Tabelle A.1 dargestellt.

Tabelle A.1: Messergebnisse der Faseranalyse in Prozent bezogen auf die Originalsubstanz

 mit Gleichgewichtsfeuchte.

Biomasse	Rohfaser	NDF	ADF	ADL	Asche
Pappelholz	67,5	88,7	$76,\!9$	26, 4	$1,\!8$
Bagasse	36,7	70,2	$44,\! 6$	7,0	2,1
LFS	$45,\! 6$	74,4	52,2	$14,\! 0$	4,5
Pappellaub	26,8	$53,\!8$	42,1	$28,\!0$	$15,\!9$

Aus der Faseranalyse wurden die Anteile der Makromoleküle in der Biomasse nach DIN EN ISO 13906 abgeschätzt. Dafür wurde die Menge der löslichen Stoffe in Prozent berechnet durch 100 - Asche - NDF. Der Anteil der Hemicellulose berechnete sich durch NDF - ADF. Der Anteil der Cellulose berechnete sich durch ADF -ADL. Der Anteil des Lignins wurde durch ADL charakterisiert.

Anhang B Berechnung von Zielgrößen

Eine Hauptgröße für die Bewertung der HTC ist die energetische Ausbeute, wobei ϵ_s die Brennwertausbeute und ϵ_i die Heizwertausbeute darstellt. Sie kann sowohl mit Hilfe der Trockensubstanzausbeute x_{TS} und der Brennwertsteigerung φ_s , als auch auf feuchter Basis ϵ_i mit Hilfe der Frischmasseausbeute x_{FM} und der Heizwertsteigerung φ_i berechnet werden:

$$\epsilon_s = x_{TS} \cdot \varphi_s \qquad ; \qquad \epsilon_i = x_{FM} \cdot \varphi_i \tag{B.1}$$

Die Berechnung der Feststoffmassenausbeute $x_{TS/FM}$ wird bezogen auf die Trockensubstanz und auf die Frischmasse berechnet, wobei die Frischmasse um den Wassergehalt w in der Biomasse korrigiert wird:

$$x_{TS} = \frac{m_{K,TS}}{m_{BM,TS}}$$
; $x_{FM} = \frac{\frac{m_{K,TS}}{1-w_K}}{\frac{m_{BM,TS}}{1-w_{BM}}}$ (B.2)

Die Brennwert- und Heizwertsteigerung wird berechnet durch

$$\varphi_s = \frac{H_{s,K}}{H_{s,BM}} \qquad ; \qquad \varphi_i = \frac{H_{i,K}}{H_{i,BM}} \tag{B.3}$$

wobe
i H_s den Brennwert und H_i den Heizwert bezeichnen und die Indize
sKund BM für HTC Kohle bzw. Biomasse stehen.

Der für die Berechnung des Brennwerts verwendete Zusammenhang (Channiwala und Parikh, 2002) basiert auf den Masseanteilen g_i der wichtigsten Elemente i (A steht hier für den Anteil der Asche) bezogen auf die Trockensubstanz und zeigt für eine Vielzahl von Brennstoffen eine gute Korrelation (ebd.):

$$H_s = 34,91g_C + 117,83g_H + 10,05g_S - 10,34g_O - 1,51g_N - 2,11g_A \qquad (MJ/kg)$$
(B.4)

Mit dem verwendeten Analytikverfahren zur Bestimmung der Elementaranalyse konnte der Sauerstoffgehalt nicht direkt gemessen werden, sodass dieser wie in der Brennstoffanalytik üblich als Massendifferenz über

$$g_O = g_C - g_H - g_N - g_S - g_A \tag{B.5}$$

berechnet wurde. Aus Gleichung B.4 und B.5 folgt daher für die Berechnung des Brennwerts:

$$H_s = 45, 25g_C + 128, 17g_H + 8, 83g_N + 20, 39g_S + 8, 23g_A - 10, 34$$
 (*MJ/kg*) (B.6)

Für die Berechnung des Heizwerts für wasserfreie Biomasse $H_{i,WF}$ wurde ein allgemeinerer Zusammenhang verwendet (Kaltschmitt et al., 2009; Boie, 1957):

$$H_{i,WF} = 34, 8g_C + 93, 9g_H + 10, 5g_S + 6, 3g_N - 10, 8g_O$$
 (*MJ/kg*) . (B.7)

Da auch hier kein gemessener Sauerstoffgehalt bekannt ist, wurde analog wie bei der Berechnung des Brennwerts verfahren. Die Berechnung des Heizwerts H_i unter Berücksichtigung des Wassergehalts w erfolgt durch Subtraktion der Verdampfungsenthalpie nach folgender Näherung (Kaltschmitt et al., 2009):

$$H_i = H_{i,wf} \cdot (1 - w) - 2,433 \cdot w \qquad (MJ/kg) \tag{B.8}$$

Anhang C

Messunsicherheit

C.1 Allgemeine Überlegungen zur Messunsicherheit und Übertragbarkeit

Ziel einer Messung ist die Bestimmung einer Messgröße. Durch die Unvollkommenheiten einer Messung wird eine Messabweichung im Messergebnis hervorgerufen, sodass das Messergebnis mit einer Messunsicherheit behaftet ist. Die Messabweichung schließt sowohl die zufällige Abweichung als auch die systematische Abweichung ein. Die Berechung von Messunsicherheiten und die Angabe dieser wurde analog zur ENV 13005:1999 durchgeführt: "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" (DIN ENV 13005). Die folgenden Ausführungen sind an die Norm angelehnt, die Nomenklatur wurde übernommen.

Die zufällige Messabweichung hat ihren Ursprung in kleinen und zufällig hervorgerufenen Veränderungen im experimentellen Ablauf. Diese führen zu Veränderungen von Messwerten. Durch die Wiederholung von Messungen kann die zufällige Messabweichung verringert werden. Bei systematischen Messabweichungen können nicht erfassbare systematische Messabweichungen nicht korrigiert werden. Sie sollten jedoch abgeschätzt werden und in die Unsicherheit des Messergebnisses einfließen. Erfassbare systematische Messabweichungen können dagegen korrigiert werden, wenn die Wirkung der Einflussgröße auf das Messergebnis bekannt ist und wenn der systematische Einfluss quantifizierbar ist.

Bei der Interpretation von Messwerten können zwei Fälle unterschieden werden. Einmal interessiert der absolute Wert einer Messgröße oder einer daraus abgeleiteten Größe. Dieser absolute Wert dient der Übertragbarkeit und Vergleichbarkeit und kann beispielsweise mit Experimenten einer anderen Forschergruppe verglichen werden. Hier sollten auch unbekannte systematische Einflüsse abgeschätzt werden und bei der Angebe der Messunsicherheit berücksichtigt werden.

Der Fokus der Laborversuche war die Validierung und Quantifizierung von beobachteten Effekten, sodass die relativen Abweichungen von Messergebnissen als wichtiger einzustufen sind als der absolute Messwert. In diesem Fall kann die Unsicherheit nach Korrektur der bekannten systematischen Abweichung auf Basis der zufälligen Einflüsse berechnet werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Effekte der Rückführung von Prozesswasser auf die Flüssigphase und Gasphase übersteigen die Messgenauigkeit um ein Vielfaches. Die beobachteten relativen Effekte auf die Feststoffphase sind jedoch geringer und sind in der gleichen Größenordnung wie die Messunsicherheit. Dies erfordert hinsichtlich der Interpretation der Messergebnisse eine detaillierte Fehlerbetrachtung auf Basis der statistischen Grundlagen. Im Folgenden werden die angewendeten Regeln und Annahmen erläutert.

In der vorliegenden Arbeit bestehen Wiederholungsmessungen in erster Linie aus Carbonisierungsexperimenten, die unter gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt wurden. Darüber hinaus wurden Proben analytisch mehrfach bestimmt. Die dargestellten Messwerte wurden berechnet durch Mittelwertbildung und durch die Anwendung der vorgestellten Schritte für die Berechnung von Zielgrößen (vgl. Anhang B). Die Berechnung der Standardunsicherheit erfolgte in mehreren Schritten.

Bei Messgrößen bei denen mehrere Analysenergebnisse durch Mehrfachbestimmung vorlagen wurde durch Anwendung des F-Test (siehe Anhang C.3) die Unabhängigkeit der Stichproben untersucht und bei der Berechnung der Standardunsicherheit berücksichtigt. Für berechnete Zielgrößen wurden anschließend die Regeln der Fehlerfortpflanzung angewendet (vgl. Anhang C.4). Die Bewertung von Hypothesen wurde durch Anwendung des t-Tests (vgl. Anhang C.3.2) und durch die Berechnung der des Bestimmtheitsmaßes (vgl.Anhang C.3.3) durchgeführt. Im Folgenden werden die Berechnungsschritte und Annahmen detailliert beschrieben. Schließlich werden noch Überlegungen zur Übertragbarkeit vorgestellt.

C.2 Berechnung von Mittelwert und Standardunsicherheit

Der Schätzwert \bar{q} einer normalverteilt streuenden Messgröße aus einem Versuch kann durch Bildung des arithmetischen Mittelwerts der einzelnen Messwerte q_k berechnet werden

$$\bar{q} = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K} q_k$$
 , (C.1)

wobei K die Anzahl an Messungen angibt. Die Anzahl der Freiheitsgrade v beträgt bei Mittelwertbildung aus K Messungen gleich K-1 (bei gegebenem Mittelwert sind die Werte von nur noch K-1 Messungen variabel; ein Messwert kann aus dem gegebenen Mittelwert und den K-1 Messwerten berechnet werden). Die einzelnen Messwerte q_k streuen zufällig um den Mittelwert. Die empirische Standardabweichung des Mittelwerts $s(\bar{q})$ ist ein Maß für die Unsicherheit, wie gut \bar{q} den Erwartungswert schätzt. Sie wird auch als Standardunsicherheit bezeichnet und kann berechnet werden mit:

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{K(K-1)} \sum_{k=1}^{K} (q_k - \bar{q})^2} \quad .$$
 (C.2)

C.3 Statistische Testverfahren

C.3.1 F-Test

Im Rahmen der Arbeit wurden jeweils J Wiederholungsversuche durchgeführt. Eine Mischprobe aus einem Versuch wurde anschließend K-fach analysiert. Der Mittelwert berechnet sich in diesem Fall nach

$$\bar{q} = \frac{1}{JK} \sum_{j=0}^{J} \sum_{k=0}^{K} q_{j,k}$$
 , (C.3)

wobei J die Anzahl an Versuchen mit gleichen Reaktionsparametern ist und K die Anzahl an Messungen einer Eigenschaft einer Probe aus einem Versuch j.

Für die Berechnung der Standardunsicherheit können theoretisch zwei Fälle unterschieden werden. Im Fall a) in Abb. C.1 streuen die Ergebnisse innerhalb einer Probe stärker als zwischen zwei Proben. In diesem Fall liegt die größte Ungenauigkeit bei der Analyse. Im Fall b) streuen die Ergebnisse innerhalb einer Probe kaum, aber deutlich zwischen den verschiedenen Versuchen. In diesem Fall liegt die größte Ungenauigkeit an Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen.



Abbildung C.1: Charakteristische Werteverteilung der gleichen Messwerte ohne signifikanten Einfluss der Versuche (a) und mit signifikantem Einfluss (b).

Quantitativ können die einzelnen Zufallseinflüsse mit Hilfe der Varianzanalyse beschrieben und bei der Berechnung der Standardunsicherheit berücksichtigt werden (DIN ENV 13005). Die J Mittelwerte der K einzelnen Proben der J Versuche berechnen sich mit Gleichung

$$\bar{q}_j = \frac{1}{K} \sum_{k=0}^{K} q_{j,k}$$
 (C.4)

Die Varianz zum Mittelwert \bar{q}_j bei K-1 Freiheitsgraden $v_{a,j}$ berechnet sich mit

$$s_{a,j}^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^{K} (\bar{q}_{j,k} - \bar{q}_j)^2$$
 (C.5)

Die durchschnittliche Abweichung s_a für alle Versuche J berechnet sich anschließend durch Mittelwertbildung

$$s_a^2 = \frac{1}{J(K-1)} \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^K (\bar{q}_{jk} - \bar{q}_j)^2 \quad . \tag{C.6}$$

Die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt dann $v_a = J \cdot (K-1)$.

Die Varianz der Mittelwerte der einzelnen Versuche um den Mittelwert der J Versuche kann berechnet werden mit

$$s_b^2 = \frac{K}{J-1} \sum_{j=1}^{J} (\bar{q}_j - \bar{q})^2$$
 (C.7)

Die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt $v_b = J - 1$.

Die F-Verteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Verhältnisses zweier unabhängiger Varianzen und überprüft dabei die Hypothese, dass die Varianz s_b^2 signifikant größer ist als die Varianz s_a^2 . Dies geschieht über die Bestimmung des F-Werts, der die Varianzen folgendermaßen ins Verhältnis setzt:

$$F = \frac{s_b^2}{s_a^2} . \tag{C.8}$$

Der F-Wert liegt zwischen null und unendlich. Ein errechneter F-Wert kann mit tabellierten F-Werten für die unterschiedlichen Signifikanzniveaus und Freiheitsgrade verglichen werden. Ist die Bedingung erfüllt (der errechnete F-Wert ist größer als der tabellierte F-Wert) kann von einer signifikant größeren Varianz s_b^2 als s_a^2 ausgegangen werden. Das heißt, es muss von einem statistisch signifikanten Einfluss der unterschiedlichen Versuche ausgegangen werden. Für die konkrete Fragestellung mit drei Versuchen und drei Analysen pro Probe hat s_b^2 zwei Freiheitsgrade und s_a^2 6 Freiheitsgrade. Der tabellierte F-Wert für ein Signifikanzniveau von 95 % liegt bei 5,14. Liegt der errechnete F-Wert darüber (dies ist der Fall in Abbildung C.1.b), kann die Unsicherheit nur mit Hilfe von zwei Freiheitsgraden berechnet werden, da nicht 9 Messwerte sondern nur 3 Versuche für die Abschätzung des Mittelwerts relevant sind. Die Unsicherheit ist damit größer und errechnet sich mit

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{s^2(\bar{q}_j)}{J}} \quad . \tag{C.9}$$

Falls ein signifikanter Einfluss der Versuchsführung nicht vorhanden ist, kann die Unsicherheit zum Mittelwert \bar{q} durch Bildung des gewichteten Mittelwerts von s_a^2 und s_b^2 berechnet werden:

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{(J-1)s_b^2 + J(K-1)s_a^2}{JK(JK-1)}} \quad . \tag{C.10}$$

C.3.2 t-Test:

Bezüglich der Massenausbeute, des Brennwerts und der energetischen Ausbeute sind die Effekte durch die Rückführung von Prozesswasser relativ gering und die Mittelwerte zweier Stichproben liegen dementsprechend nahe beieinander. Hier ist ein statistisches Verfahren sehr hilfreich, mit dem die Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann, dass der Unterschied der Mittelwerte zweier Stichproben signifikant ist. Aufgrund der kleinen Stichprobe (J<30) muss von einer modifizierten Normalverteilung, der t-Verteilung, ausgegangen werden. Für den statistischen Hypothesentest, dass beide Mittelwerte signifikant unterschiedlich sind, kann der doppelte Gaußtest für unverbundene Stichproben angewandt werden (Rüger, 2002):

$$T = \frac{\bar{q}_1 - \bar{q}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{J_1} + \frac{s_2^2}{J_2}}},\tag{C.11}$$

wobei T der sogenannte t-Wert eine statistische Größe ist und die Differenz der Mittelwerte zu den Messunsicherheiten der Mittelwerte ins Verhältnis setzt: \bar{q} ist der Mittelwert der Versuchsgruppe, *s* die Standardabweichung der Versuchsgruppe und *J* die Anzahl der jeweiligen Versuche der Versuchsgruppe. Wenn durch Vorwissen bzw. durch eine theoretische Erklärung eine Zunahme oder Abnahme eines Parameters erwartet wird, z.B. $\bar{q}_1 > \bar{q}_2$, so ist für ein bestimmtes Signifikanzniveau ein einseitiger Test ausreichend. Für den Test ob zwei Mittelwerte verschieden voneinander sind $\bar{q}_1 \neq \bar{q}_2$, ist ein zweiseitiger Test erforderlich. T-Werte sind für verschiedene Freiheitsgrade und Signifikanznivaus tabellarisch aufgelistet. Wird ein t-Wert errechnet, der den jeweiligen tabellarischen Wert übertrifft, liegt ein signifikanter Unterschied vor.

C.3.3 Bestimmtheitsmaß

Das Bestimmtheitsmaß \mathbb{R}^2 errechnet sich nach Gleichung

$$R^{2} = \frac{(q_{j} - \hat{q}_{j})^{2}}{(q_{j} - \bar{q})^{2}},$$
(C.12)

wobei q_j die einzelnen Messwerte darstellen, \hat{q} den über das Modell berechneten Wert für einen Messwert angibt und \bar{q} den Mittelwert über alle Messwerte angibt. Es ist damit ein Maß für die Abweichung von einer rein zufälligen Streuung bzw. für die Übereinstimmung der Messwerte mit einem definierten Modell.

Das korrigierte Bestimmtheitsmaß R_{korr}^2 errechnet sich über

$$R_{korr}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{J - 1}{J - 1 - P},$$
(C.13)

wobei J die Anzahl der Versuche darstellt und P die Anzahl der unabhängigen Variablen im Modell angibt.

C.4 Fehlerfortpflanzung und Korrelation

Die Berechnung nicht direkt bestimmbarer Größen erfolgt wie in Anhang B beschrieben. Die Ergebnisgrößen werden durch das Einsetzen der Mittelwerte berechnet. Die kombinierte Unsicherheit u_c^2 zum Schätzwert y muss dabei mit Hilfe des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes berechnet werden:

$$u_{c}^{2}(y) = \sum_{i=1}^{N} (\frac{\delta f}{\delta x_{i}})^{2} u^{2}(x_{i}) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \frac{\delta f}{\delta x_{i}} \frac{\delta f}{\delta x_{j}} u(x_{i}) u(x_{j}) r(x_{i}, x_{j}) \quad .$$
(C.14)

Im ersten Summand wird dabei die Unsicherheit einer Messgröße $u(x_i)$ mit dem Einfluss df/dx_i dieser Messgröße auf das Endergebnis multipliziert (berechnet durch die partielle Ableitung der Gleichung f nach der Variablen x_i). Im zweiten Summanden wird dann die Korrelation der Einflussgrößen berücksichtigt. Der Korrelationskoeffizient $r(x_i, x_j)$ berechnet sich durch die Division der Kovarianz der Größen x_i, x_j durch das Produkt der einzelnen Varianzen von x_i und x_j :

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})(r_k - \bar{r})}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2 \sum_{k=1}^n (r_k - \bar{r})^2}} \quad .$$
(C.15)

C.4.1 Berechnung der Elementarzusammensetzung

Für die Fehlerbestimmung des Brennwerts aus der Elementarzusammensetzung muss das allgemeine Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet werden. Da die Elementarbestimmung aus der Probe eines Versuchs jeweils in einer Messung erfolgt, kann nicht von einer unabhängigen Bestimmung der verschiedenen Elemente ausgegangen werden. Deshalb müssen korrelierte Eingangsgrößen angenommen werden. Da die Summe der Elemente jedoch konstant gleich eins ist, kann für alle Korrelationen von einem negativen Korrelationskoeffizienten ausgegangen werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen von Stickstoff, Schwefel und Asche ist ihr Einfluss auf das Kovarianzglied gering, weshalb sie vernachlässigt werden können. Eine Korrelation der Wasserstoff- und Kohlenstoffkonzentration in der Kohle muss jedoch untersucht werden. Für leere Fruchtstände beträgt der Korrelationskoeffizient jedoch nur -0.004 für die Referenzversuche und 0.008 für die Aufkonzentrationsversuche (nicht dargestellt), sodass der Einfluss auf den kombinierten Fehler gering ist und vernachlässigt wird.

C.4.2 Energetische Ausbeute bezogen auf den Brennwert

Tabelle C.1 gibt die kombinierten Standardunsicherheiten bei der Berechnung der energetischen Ausbeute bezogen auf den Brennwert sowohl allgemein als auch exemplarisch in abgeleiteter Form an. Bei unabhängigen Messgrößen ist der Korrelationskoeffizient gleich null. Ist dies der Fall, vereinfacht sich Gleichung C.14 um den zweiten Summanden. So ist beispielsweise keine Korrelation von Eingangsgrößen zur Berechnung der Feststoffausbeute und zur Berechnung der Brennwertsteigerung zu erwarten, da die Masse an eingesetzter Biomasse und der Brennwert dieser bei den Versuchen konstant war. Bei der Berechnung der energetischen Ausbeute, die das Produkt aus Feststoffausbeute und Brennwertsteigerung ist, muss eine Korrelation jedoch aufgrund theoretischer Überlegung und experimenteller Beobachtung berücksichtigt werden, da die Reaktionsintensität leicht von Versuch zu Versuch schwankt.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wurde für die HTC Experimente eine Reaktionstemperatur gewählt, bei der sich auch kleine Temperaturschwankungen sehr stark auf den Kohlenstoffgehalt der HTC Kohle und damit auch auf die Massenausbeute und die Brennwertsteigerung auswirken. Um eine möglichst stabile PID Temperaturregelung ohne anfängliches Überschwingen zu erreichen, wurden längere Aufheizzeiten in Kauf genommen. Trotz stabiler Regelung lassen sich die HTC Versuche hinsichtlich der Reaktionsintensität offensichtlich nicht vollständig reproduzieren. Bei leicht höherer Reaktionstemperatur ist von einer Zunahme der Brennwertsteigerung bei gleichzeitiger Abnahme der Massenausbeute der Kohle auszugehen. Bei der Berechnung der energetischen Ausbeute bezogen auf den Brennwert ist somit eine negative Korrelation von Masse und Brennwert mit einem Korrelationskoeffizienten von -1 zu erwarten. Die für die energetische Ausbeute der Laborversuche berechneten Korrelationskoeffizienten sind (bis auf bei den Referenzexperimenten mit Pappelholz) negativ und liegen bei ca. -0,9. Durch die negative Korrelation verringert sich die kombinierte Messunsicherheit für die energetische Ausbeute und ist kleiner als die für sich betrachteten Unsicherheiten für Massenausbeute und Brennwertsteigerung.

Tabelle C.1: Berechnung der kombinierten Standardunsicherheiten bei der Berechnung der Massenausbeute, Brennwertsteigerung und energetischen Ausbeute bezogen auf die Trockensubstanz.

Kombinierte Unsicherheit allgemein	Kombinierte Unsicherheit abgeleitet
$u_{x_{TS}}^2 = u_{m,K}^2 \left(\frac{\partial x_{TS}}{\partial m_K}\right)^2 + u_{m,BM}^2 \left(\frac{\partial x_{TS}}{\partial m_{BM}}\right)^2$	$u_{x_{TS}}^{2} = u_{m,K}^{2} \left(\frac{1}{\bar{m}_{BM}}\right)^{2} + u_{m,BM}^{2} \left(\frac{\bar{m}_{K}}{\bar{m}_{BM}^{2}}\right)^{2}$
$u_{\varphi_s}^2 = u_{H_{s,K}}^2 \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial H_{s,K}}\right)^2 + u_{H_{s,BM}}^2 \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial H_{s,BM}^2}\right)^2$	$u_{\varphi_{s}}^{2} = u_{H_{s,K}}^{2} \left(\frac{1}{\bar{H}_{s,BM}}\right)^{2} + u_{H_{s,BM}}^{2} \left(\frac{\bar{H}_{s,K}}{\bar{H}_{s,BM}^{2}}\right)^{2}$
$u_{\epsilon_s}^2 = u_{x_{TS}}^2 \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial x_{TS}}\right)^2 + u_{\varphi_s}^2 \left(\frac{\partial \epsilon_s}{\partial \varphi_s}\right)^2$	$u_{\epsilon_s}^2 = u_{x_{TS}}^2 \varphi_s^2 + u_{\varphi_s}^2 x_{TS}^2$
$+2\left(\frac{\partial\epsilon_s}{\partial x_{TS}}\frac{\partial\epsilon_s}{\partial\varphi_s}u_{x_{TS}}u_{\varphi_s}r(x_{TS},\varphi_s)\right)$	$+2\varphi_s x_{TS} u_{x_{TS}} u_{\varphi_s}$
	$\cdot \underline{\sum_{k=1}^{N} (x_{TS,j} - \bar{x}_{TS})(\varphi_{s,j} - \bar{\varphi}_s)}$
	$\sqrt{\sum_{k=1}^{n} (x_{TS,j} - \bar{x}_{TS})^2 \sum_{k=1}^{n} (\varphi_{s,j} - \bar{\varphi}_s)^2}$

C.4.3 Energetische Ausbeute bezogen auf den Heizwert

Bei der Berechnung der energetischen Ausbeute bezogen auf den Heizwert muss auch der Wassergehalt der entwässerten HTC Kohle berücksichtigt werden, der bei niedrigerer Reaktionsintensität ansteigt. Wie in Abbildung 4.23 dargestellt, ist eine positive Korrelation von Wassergehalt und Sauerstoffgehalt in der Kohle feststellbar. Da mit höherem Sauerstoffgehalt der wasserfreie Heizwert abnimmt, ist eine negative Korrelation zwischen dem Wassergehalt und dem wasserfreien Heizwert zu erwarten.

Die auf die Frischmasse bezogene Massenausbeute ist positiv mit dem Wassergehalt korreliert. Für die energetische Ausbeute bezogen auf den Heizwert ist offensichtlicherweise eine stark negative Korrelation mit dem Wassergehalt der HTC **Tabelle C.2:** Berechnung der kombinierten Standardunsicherheiten bei der Berechnung der Frischmasse sowie der Massenausbeute, des Heizwerts, der Brennwertsteigerung und der energetischen Ausbeute bezogen auf die Frischmasse.

$ u_{m_{K,FM}}^2 = u_{m_{TS}}^2 \left(\frac{\partial m_{K,FM}}{\partial m_{TS}}\right)^2 + u_w^2 \left(\frac{\partial m_{K,FM}}{\partial w}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial m_{K,FM}}{\partial m_{TS}}\frac{\partial m_{K,FM}}{\partial w}u_{m_{TS}}u_w r(m_{TS},w)\right) $
$u_{x_{FM}}^2 = u_{m_{K,FM}}^2 \left(\frac{\partial x_{K,FM}}{\partial m_{K,FM}}\right)^2 + u_{m_{BM,FM}}^2 \left(\frac{\partial x_{FM}}{\partial m_{BM,FM}}\right)^2$
$u_{H_i}^2 = u_{H_{i,wf}}^2 \left(\frac{\partial H_i}{\partial H_{i,wf}}\right)^2 + u_w^2 \left(\frac{\partial H_i}{\partial w}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial H_i}{\partial H_{i,wf}}\frac{\partial H_i}{\partial w}u_{H_{i,wf}}u_w r(H_{i,wf},w)\right)$
$u_{\varphi_i}^2 = u_{H_{i,K}}^2 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial H_{i,K}}\right)^2 + u_{H_{i,BM}}^2 \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial H_{i,BM}^2}\right)^2$
$u_{\epsilon_i}^2 = u_{x_{FM}}^2 \left(\frac{\partial u_{\epsilon_{FM}}}{\partial x_{FM}}\right)^2 + u_{\varphi_i}^2 \left(\frac{\partial \epsilon_{FM}}{\partial \varphi_i}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_{FM}}\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \varphi_i}u_{x_{FM}}u_{\varphi_i}r(x_{FM},\varphi_i)\right)$

Kohle zu erwarten. Die auf Basis der Laborversuche berechneten Korrelationskoeffizienten für Heizwertsteigerung φ_i und Frischmasseausbeute x_{FM} sind (bis auf die Aufkonzentrationsexperimente mit LFS) negativ und liegen bei ca. -0,99. Tabelle C.2 gibt die Berechnung der kombinierten Standardunsicherheiten bei der Berechnung der energetischen Ausbeute bezogen auf den Heizwert an.

C.5 Übertragbarkeit der Messgrößen und systematische Fehler

C.5.1 Systematische Messabweichungen

Bekannte systematische Abweichungen wurden korrigiert. Bei der analytischen Bestimmung von Inhaltsstoffen in Proben wird jeweils ein Tagesfaktor durch die Bestimmung der Inhaltsstoffe eines bekannten Standards bestimmt. Das Messergebnis wird dann entsprechend der internen Geräteroutine korrigiert. Bekannte systematische Fehler werden dadurch vermieden. Rechteckverteilte Fehler durch die Auflösung von Messergebnissen sind bei den vorhandenen Messgeräten sehr klein und werden vernachlässigt.

Brenn- und Heizwert wurden nicht experimentell bestimmt, sondern basierend auf der elementaren Zusammensetzungen der Proben berechnet. Die Unsicherheit für die Berechnung des Brennwerts (Gleichung B.4) ist mit 1,5 % vom Endwert angegeben (Channiwala und Parikh, 2002). Diese Unsicherheit wird bei der folgenden Fehlerbetrachtung nicht weiter berücksichtigt. Ziel dieser Arbeit ist weniger die Untersuchung der absoluten Brennwerte der erzeugten HTC Kohle als die relativen Veränderungen der Proben zueinander. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Unsicherheit durch die Anwendung der Korrelation auf alle Proben gleich auswirkt und deswegen beim relativen Vergleich vernachlässigt werden kann. Für die Berechnung des Heizwerts wurde der absolute Fehler aus den gleichen Gründen nicht weiter berücksichtigt.

C.5.2 Massenbilanzen

Die Aufstellung von Massen-, Stoff- und Elementbilanzen ist ein wichtiger Bestandteil bei der Bewertung eines Messergebnisses. Die Wiederfindungsrate ist definiert als

$$WFR_i = \frac{m_{i,ist}}{m_{i,soll}} \quad . \tag{C.16}$$

Für Massen- und Elementbilanzen wird eine Wiederfindungsrate von 100 % angestrebt. In der Realität kommt es meist zu Verlusten, sodass reale Wiederfindungsraten von knapp unter 100 % erwartet werden. Wenn der Verbleib des fehlenden Stoffes bekannt ist, kann das Messergebnis korrigiert werden. Für Kohlenstoff wurde eine Wiederfindungsrate von 0,96-0,99 erreicht.

Bei den vorliegenden Experimenten kommt es zu Verlusten durch den Verbleib von Feststoff an den Reaktorwänden. Die aufgrund der Messungenauigkeit der Feinwaage berechnete Standardunsicherheit der Feststoffausbeute beträgt 0,00024. Die durch Schwankungen der Biomassefeuchte verursachte Standardunsicherheit der Feststoffausbeute wurde mit 0,00095 berechnet. Die experimentell berechnete Standardunsicherheit der Massenausbeute ist mit 0,005 jedoch deutlich höher, was durch eine Schwankung der im Reaktor verbleibenden Kohlemenge erklärt werden kann. Obwohl das Inlay des Reaktors aus PTFE besteht und somit gut gereinigt werden kann, wird nicht die gesamte Menge erfasst, was zu einer Unterschätzung der Feststoffmenge führt.

Während der Trocknung der HTC Kohle verbleiben die im Wasser gelösten organischen Substanzen mit hohem Siedepunkt vermutlich in der HTC Kohle. Leicht flüchtige Substanzen wie die organischen Säuren verdampfen jedoch und werden somit nicht mitbestimmt. Außerdem ist durch den Überdruck ein Entweichen von Kohlendioxid aus dem Reaktor nicht auszuschließen und schließlich ist die Menge an gelöstem Kohlendioxid in der Flüssigphase schwer abzuschätzen. Insgesamt ist es nicht möglich, sinnvoll abzuschätzen, welche Phase hinsichtlich des Verbleibs des Kohlenstoffs am ehesten unterschätzt wird. Aufgrund dieser Unsicherheiten wurde von einer Korrektur der Kohlenstoffwiederfindung zugunsten einer Phase abgesehen.

Anhang D Gleichungen für das Anlagenmodell

Die Massenbilanz wurde nach dem Ansatz

$$\Sigma \dot{m}_{i.aus} = \Sigma \dot{m}_{i.ein} \tag{D.1}$$

aufgestellt, wobei $\dot{m}_{i,aus}$ und $\dot{m}_{i,ein}$ für die Substanzen *i* die aus dem Bilanzraum herausströmenden bzw. hineinströmenden Stoffströme darstellen. Die Bilanzräume wurden jeweils um die einzelnen Anlagenkomponenten gelegt. Die Massenströme wurden wo nötig in Teilströme (für feuchte Kohle z.B. Wasser plus trockene Kohle) zerlegt. Für den Reaktor wurde die chemische Stoffumwandlung näherungsweise durch die Bedingung

$$\dot{m}_{Biomasse} = \dot{m}_{Kohle} + \dot{m}_{Wasser} + \dot{m}_{CO2} \tag{D.2}$$

berücksichtigt, wobei die experimentell bestimmten Massenausbeuten von Fest-, Flüssig- und Gasphase verwendet wurden.

Die Enthalpiebilanz wurde nach dem Ansatz

$$\dot{Q}_{Verlust} = \Sigma \dot{H}_{i,aus} - \Sigma \dot{H}_{i,ein} \tag{D.3}$$

aufgestellt, wobei $\dot{Q}_{Verlust}$ der Wärmeverluststrom ist und $\dot{H}_{i,aus}$ und $\dot{H}_{i,ein}$ die ein- und ausströmenden Enthalpieströme sind. Der Wärmeverluststrom wurde außer für den Reaktor immer gleich Null angenommen. Die Enthalpieströme H_i berechnen sich nach

$$\dot{H}_i = \dot{m}_i \cdot h_i , \qquad (D.4)$$

wobe
i $\dot{m_i}$ ein Massenstrom des Stoffsiund
 h_i die Enthalpie dieses Massenstroms ist.

Die Enthalpie eines Stoffs ist hier angenähert als

$$h_i = h_{0,i} + c_i \cdot \Delta T , \qquad (D.5)$$

wobei $h_{0,i}$ die Enthalpie im Referenzpunkt ist. Die Druckabhängigkeit wurde vernachlässigt. Dieser Punkt wurde für Wasser und Kohlendioxid bei 0 °C gleich Null definiert. c_i ist die spezifische Wärmekapazität des Stoffs *i* und *T* die Temperatur in K. Für die Enthalpien von Wasser und Kohlendioxid wurden die Stoffwertbibliotheken von EES genutzt. Die spezifische Wärmekapazität von Biomasse wurde gleich 1,6 ^{kJ}/_{kgK} und für Kohle gleich 1,45 ^{kJ}/_{kgK} angenommen.

Für alle Anlagenkomponenten außer dem Reaktor kommt es zu keinen chemischen Stoffumwandlungen, sodass sich die Enthalpien im Referenzpunkt $h_{0,i}$ für die einzelnen Stoffströme nicht verändern und sich bei der Bilanzierung aufheben. Dies gilt aber nicht für den Reaktor. Hier konnten jedoch nicht alle ausströmenden Enthalpieströme experimentell bestimmt werden, da nicht alle im Wasser gelösten Substanzen identifiziert wurden. Aus diesem Grund wurde für die Aufstellung der Enthalpiebilanz des Reaktors folgende Bedingung angenommen

$$\dot{H}_{Reaktion} = \Sigma \dot{H}_{0,aus} - \Sigma \dot{H}_{0,ein} , \qquad (D.6)$$

wobei $H_{Reaktion}$ der Reaktionsenthalpiestrom ist. Dieser wird berechnet mit

$$H_{Reaktion} = \dot{m}_{Biomasse,TS} \cdot \Delta h_{Reaktion} , \qquad (D.7)$$

wobei $\dot{m}_{Biomasse,TS}$ der Biomassestrom bezogen auf die Trockensubstanz ist und $\Delta h_{Reaktion}$ die experimtentell bestimmte Reaktionsenthalpie ist (siehe Kapitel 4.4.1), die im Basisfall -700 J/g trockene Biomasse beträgt.

Die Pressleistung \dot{W} berechnet sich nach

$$\dot{W} = \frac{-\dot{V}_1 \cdot \Delta p_1 - \dot{V}_2 \cdot \Delta p_2}{\varphi_{hydraulisch}} , \qquad (D.8)$$

wobei für die erste Verdichtung bis auf einen Wassergehalt von 60 % ein Druck Δp_1 von 50 bar angenommen wurde und für die zweite Verdichtung bis auf den Endwassergehalt ein Druck Δp_2 von 100 bar. \dot{V}_1 ist der bei der ersten und \dot{V}_2 der bei der zweiten Verdichtung verdrängte Volumenstrom. $\varphi_{hydraulisch}$ ist der Wirkungsgrad für die hydraulische Bereitstellung der Presskraft, für den 90 % angenommen wurden.

Die Pressleistung bezogen auf den Primärenergiefaktor W_{PEF} berechnet sich nach

$$\dot{W}_{PEF} = \frac{\dot{W}}{\varphi_{PEF}} , \qquad (D.9)$$

wobei für φ_{PEF} ein Wirkungsgrad von 40 % angenommen wurde.

Das Verhältnis $\varphi_{CH_4,K}$ der Enthalpieströme von Methan und HTC Kohle berechnet sich nach

$$\varphi_{CH4,K} = \frac{\dot{m}_{CH_4} \cdot H_{s,CH_4}}{\dot{m}_{K,TS} \cdot H_{s,K}} , \qquad (D.10)$$

wobei \dot{m}_{CH_4} und $\dot{m}_{K,TS}$ die Massenströme von Methan und trockener Kohle sind und H_{s,CH_4} und $H_{s,K}$ die Brennwerte von Methan und Kohle sind.

Desorptionswärme

Um bei der Trocknung von HTC Kohle zu berücksichtigen, dass die Desorptionsenthalpie mit abnehmendem Wassergehalt ansteigt, wurde auf Basis von empirisch bestimmten Messdaten zu Braunkohle (Berger, 2002) eine Näherungsfunktion $H_{des}(w_K)$ durch ein Polynom 6. Ordnung erstellt, die die Desorptionsenthalpie H_{des} über dem Wassergehalt w_K der Kohle angibt. Die mittlere Desorptionsenthalpie \bar{H}_{des} wurde in EES in einer "Function" berechnet. Dabei wurde der Ansatz einer integralen Mittelwertbildung

$$\bar{H}_{des} = \frac{\int_{w_{K2}}^{w_{K1}} H_{des}(w_K) dw_K}{w_{K1} - w_{K2}} \tag{D.11}$$

gewählt, bei der w_{K1} und w_{K2} die Wassergehalte vor und nach der Entwässerung sind.

Anhang E

Versuchsanleitung und -protokoll

Im Folgenden ist die Versuchsdurchführung der Laborversucheanhand anhand einer genauen Versuchsanleitung und einem Versuchsprotokoll im Detail beschrieben.

23	Glasschalen mit trockener Biomasse wiegen	45
55,59	 Glasschalen mit Kohle bzw. Filter wiegen und Kohle in beschriftetes Probengefäß abfüllen 	4
5	Nach Trocknung	5
		Γ
54,58	Kohlestück und Filter jeweils in eine Glasschale geben und wiegen, anschließend in den Ofen	42
	Tettonbenanter mit Burste gut saubern, mit Papiertuchern trocknen und dei 230°C in Oten stellen. Kohlenrohe im Filter mit Labornrasse mechanisch entwässern (100 har 5 min)	41 6
37	T-Aost-L+#4-a mit Director and at the most of a state of the technology of tec	39
	10 mL Probe in Kühlschrank und 2 mL Probe ins Eisfach stellen	38
	zwei wasselpiooen jenniar to nii, and ennina z nii, nennien joiasel vonei nii, suovsion tailen and nii. Probennummer beschriften	37
19	Tetlonbehälter in Oten bei 230°C stellen, nach 30 Minuten entnehmen und schnell wiegen Zwei Wassenreben /sinmel 10 ml und sinmel 2 ml) nehmen //Jäser verber mit Stieletet# fillen) und mit	36
	Bechergläser mit Tüchern bei 105°C trocknen	35
50	relionbenalter so gut we moglich hilt raplettuchen sauten und trockner (Euche in becheigtas legen und wiegen)	34
	Kohle und Wasser durch Vakuumfiltration trennen	33
52	Trockenen Papierfilter wiegen und in Nutsche gut ausbreiten	32
40	Teftonhehälter mit Kohle und Wasser wienen	3
01	Benjartischer in Becharden loope und influeire Benbergles wiegen	20
	Deckel abnehmen	28
39	Papiertuch bei Umgebungsbedingungen wiegen	27
43-45	3 getrocknete Paniertlicher wiegen	26
63		24
2	Abgemessenes Wasser (V_Wasser) bis zur 2,5 L - Marke zugeben	23
	Befüllte Gastasche in 3 L Becherglas legen und Gewicht (dünner Kupferzylinder) auflegen	22
68	Schlauch für Gasentnahme mit Kondenswasser aus Ventil erneut wiegen	21
	Ventil an Gastasche schließen	20
	Ventil langsam öffnen und Gas in Tasche strömen lassen. Etwa 3 Minuten nachentgasen lassen.	19
01	Gastasche mit Schlauch an Ventil (Gasentnahme) des Reaktors anschließen	18
67	Schlauch für Gasentnahme wienen	17
	Versuch auflösen	
	starten	16
	Reder programmieren: - Temperatur + Zeit (Aufheizzeit + Reaktionszeit) einstellen und Programm	5
	Alle Ventile mit maximaler Kratt schließen	1 7 7
	Stickstoff in Reaktor strömen lassen (geringer Strom etwa 30 Sekunden)	13
	Ventile für Gaszufuhr und Gasabfuhr öffnen	12
	Deckel aufsetzen und Verschluss handfest anziehen	11
	 Dichtring auf Teflonbehälter aufsetzen (Dichtring und Dichtflächen trocknen) 	10
18	The fulliten Lettonbenälter Komplett wiegen	
32	pH-Wert der Lösung vor Reaktion messen	~
29, 30	Gewicht des zugeführten destillierten und rückgeführten Wassers eintragen	6
28	iverige des mit der biomase zugehamten wassets austechnen und demeinsprechend weniger destilliertes Wasser zugeben.	сл
20	Real verwendete wenge an biomasse eintragen Massas das disserted washingt in disserted and service and damasteriachand washing	4
30	Teflonbehälter befüllen	_ ω
	Biomasse ausrechnen	2
17	Teflonbehälter sauber und trocken wiegen Wassernehalt der Binnesse aus leizter WC-Bestimmung annehmen und die Menne der nätigen feuchten	_
	Versuch ansetzen	1
Versuchs- protokoll	Versuchsdurchführung	
Nr in		

Abbildung E.1: Detaillierte Versuchsanleitung

Abbildung E.2: Detailliertes Versuchsprotokoll

	(%)	Verlorene Masse						
	(B)	Verlorene Masse						
Jernonin Versuch senter und weiter	(g)	Gewicht (Kohle + Wasser + Gase) nach Reaktion	Massen- bilanz					
Japaneni Japaneni Kasubatenturmati	(g)	Gewicht (Biomasse + Wasser + Gase) vor Reaktion						
Internal	-		35		Volumen (Inert)gas (Differenz) mi	pnase		
International Information Informati Information Information Information Information Informa	(g)	Wasseraustrag Schlauch	34		Typ (Inert)gas	- Gas-		
Instrument Versuch ansetzen (Seuench die Endestandim Ferdeligiet) (Name) (Na	(g)	Schlauch (voll)						
Index membre in the intervention of the interventing of the interventing of the interventing of the int	(g)	Schlauch (leer)	33 ріазе		rsuchsnummer Wasser rückgeführt	Ve		
Instrument Versich ansetzen (Versichter Bertreiche und und gebert von Beschlosten werdent Versich ansetzen (March Versichter Beschlosten (March) Versich ansetzen (March) Versich (March) Ver	(g)	Gewicht	32 nhase		pH-Wert Wasser ruckgefunrt (-	:		
Jegenein Versuchnenter (Freuchster Freuende Seweicht Edentestatummer) Versuch antisezen (Seweicht Freuende Seweicht Edentestatum (Freuende Seweicht Edentestatum (Freuende (Freuende Seweicht Edentestatum (Freuende (Fre	()	Volumen Gas	31		Summe Wasser zugeführt (g			
Jgemin Versuchtreihe unsche Berlahmungen Versucht Unsche Berlahmungen Versucht Unsch Unsch Unsche Berlahmungen Versucht Uns		Volumen Gastasche (befüllt) + Gewicht	30		Gewicht Wasser zugeführt (g	nhase		
Jigenein Versuchseihe Wesuchsteine Versuchseihe (impediational proteinument) Versuch	()	Volumen Gastasche (leer) + Gewicht	29	(1	Gewicht dest . Wasser zugeführt (g	Flüssia-		
Jgmein Versuchseine (ursuchs- breindestenzenzu- resuchs- breindestenzenzu- resuchs- gewicht Beinzesen (seine Gewicht Beinzesen (sei	í,	Completions	28	(f	Gewicht zugeführt mit Biomasse (g			
Igenein Versuchzeihe (versuchzeihe rusubsituument rusubsituument versuchzeihe rusubsituument rusubsituument versuchzeihe rusubsituument versuchzeihe rusubsituument rusubsituument versuchzeihe rusubsituument rusubsituume	(n)	wassergenalt Konle nach Presse	27		Typ Wasser			
Versubselse Versubselse (i) (i) (i) ilgenein Versubselse (ii) (iii) (iiii) (iiiii) (iiiii) (iiiiiiiii)			ľ					
Jgenein Versuchsethe Weisuchsethen Versuchsethe Weisuchsethen (Immet) (Immet) <td>(2)</td> <td>Giasschale mit Filter (trocken)</td> <td>90</td> <td></td> <td>Gewicht BM berechnet</td> <td></td>	(2)	Giasschale mit Filter (trocken)	90		Gewicht BM berechnet			
Versuchsreihe ilgemein Versuchsreihe ubreihe versuchsitummer Versuchsreihe inductivitue productivitue productivitue productivitue inductivitue productivitu	(2) (D)	Glassschale mit Hilter (feucht)	24		WC Biomasse Durchschnitt (-	T		
Versucharener Versucharener (Versucharener (Versucha	(g)	Glasschale ohne Filter	27 22			ilo-masse		
Jagemein Versuchsnummer (Name) Gesammenge Processwasser (i) Jagemein Versuchsnummer (Name) ((g)	Kohle in Glasschale (trocken)	22		Glasschale voll, teucht (g			
Versuchsnummer (versuchsnummer (versuchsnumer (versuchsnummer (versuchsnum	(g)	Glasschale mit Kohle (trocken)	21		Glasschale leer (g			
Versuch ansetzen Igemein Versuchsnummer (Vanuch) (Vanuch)	(g)	Glasschale mit Kohle (feucht)	20		Gewicht Biomasse feucht (g			
Versuchseine Versuchsumer Versuchsumer Versuchsumer Versuchseine Versuch eine Versuch eine<	(g)	Glasschale ohne Kohle				-		
Versuch ansetzen Versuch such seine (IIII SUP Seine Versuch seine (IIII SUP Seine Versuch seine (IIIII SUP Seine Versuch seine (IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII	(B)	Referenzgewicht Papierfilter trocken						
Versuchsnehe Versuchsnumer Versuchsnummer Versuchsnumer Versuchsnumer Versuchsnumer <th colspan="2" td="" versuchsnume<=""><td>(g)</td><td>Menge Kohle in Teflonbehälter</td><td>, e</td><td>3)</td><td>WICht Letionbenalter nach Reaktion (g</td><td>90</td></th>	<td>(g)</td> <td>Menge Kohle in Teflonbehälter</td> <td>, e</td> <td>3)</td> <td>WICht Letionbenalter nach Reaktion (g</td> <td>90</td>		(g)	Menge Kohle in Teflonbehälter	, e	3)	WICht Letionbenalter nach Reaktion (g	90
Versuchseihe Versuchsite Versuchseihe (i) Versuchseihe<	(g)	Teflonbehälter trocken	5			2		
Versuch ansetzen Versuch ansetzen<	(g)	Kohle in Papiertüchern für Teflonbehälter	18 eute		wicht Teflonbehälter vor Reaktion (g	verlauf G		
Versuch ansetzen Nr. Sester in durchgeführt von: (Name) Nr. Gesamtmenge Prozeswasser (g) ulgemein Uversuchsnummer (Name) 2 Prozestimuter (g) (g) Versuchstaltum (dd.mm.yy) 2 Prozestimuter (g) (g) Versuchsdatum (Gd.mm.yy) (g) (g) (g) (g) Probennummer (YNM0D) (G) (g) (g) (g) Reaktionszenperatur (YN) (g) (g) (g) (g) Typ Biomasse (g) (g) (g) (g) (g) Versuch Entwässerung (hnin) (g) (g) (g) (g) Papiertuch Turck Entwässerung (g) (g) (g) (g) (g) Sewicht Papiertuch (g) (g) (g) (g) (g) (g) Papiertuch Turck Entwässerung (f) (g) (g) (g) (g) (g) Gewicht Papiertuch Turckenung (g) (g)	(8)	mit Kohle) + Becherglas	17 Kohleausb		ewicht Teflonbehälter vor befüllen (g	/ersuchs- G		
Versuch ansetzen Versuch ansetzen Versuchsaltum Versuch Pattecepta Pattecepta Pattecepta Versuch Versuch <td></td> <td>Papiertücher für Teflonbehälter (trocken</td> <td>16</td> <td></td> <td>Max Temperatur (°C</td> <td></td>		Papiertücher für Teflonbehälter (trocken	16		Max Temperatur (°C			
Versuch ansetzenVersuch ansetzenNr.Versuch aurungerVersuchsnummerVersuchsnummer(Name)1Versuchsatum(urunger(Name)2Probennummer(VrMMDD)2mesenReaktionszent(min)3mesenReaktionszent(min)4Prozess-Protessuchsa(-)3mesenNr.Versuchsatum(-)3Max. Druck Entwässerung(-)7Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Porenweite Feststoffiller(-)1Trocknung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Entwässerung(-)1Gewicht Papiertuch 1für Behalter(-)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(-)Gewicht Papiertuch 1 für Behalter(-)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(-)Gewicht Papiertuch 3 für Behalter(-)Gewicht Papiertuch 4 (-)(-)Gewicht Papiertuch 5 für Behalter(-)Gewicht Bapiertuch 5 für Behalter(-) <td>(g)</td> <td>+ Wasser) + Becherglas</td> <td>1 ,</td> <td></td> <td>Autheizzeit (mi</td> <td></td>	(g)	+ Wasser) + Becherglas	1 ,		Autheizzeit (mi			
Versuch ansetzenVersuch ansetzenVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheImage: Semtmenge Prozesswasser()IlgemeinVersuchsrummer(Name)(Name)1Prozess-pH-Wert Prozesswasser()IlgemeinVersuchsrummer(Name)(0d.mm.yy)1Prozess-pH-Wert Prozesswasser()Reaktionstemperatur(°C)(°C)3wasserproduziertes Wasser()()Reaktionszeit(min)(°C)3wasserGewicht Papiertuch()()Partikelgröße(·)(i)101010Papiertuch für Deckel (+ Wasser) *()()Max. Druck Entwässerung(bar)(bar)11Gewicht Papiertuch 1 für Behälter()()Porenweite Festsoffilter(µm)11Gewicht Papiertuch 3 für Behälter()()Porenweite Festsoffilter(µm)1112Gewicht Papiertuch 3 für Behälter()Porenweite Festsoffilter(µm)1112Gewicht Papiertuch 3 für Behälter()Porenweite Festsoffilter(µm)1112121212Porenweite Festsoffilter(µm)1112121212Porenweite Festsoffilter(µm)1313141414Porenweite Festsoffilter(µm)13141414Porenweite Festsoffilter(µm)14 <td>(B)</td> <td>Gewicht Becherglas für Papiertucher</td> <td>14</td> <td>0)</td> <td>Trocknung (°C</td> <td></td>	(B)	Gewicht Becherglas für Papiertucher	14	0)	Trocknung (°C			
Versuch ansetzenNr.Versuch unusenVersuchsnummer(Varsuchsnummer(Name)1Prozess-Pi-Wert Prozesswasser(g)Versuchsdum(d.mm.yy)1Prozess-prozess-prozess-prozesser(g)Reaktionszent(min)(min)1Prozess-prozess-prozess-(g)Versuchsdum(min)(min)11Prozess-prozess-(g)Reaktionszent(min)(min)11Prozess-prozess-(g)Verhaltnis Wasser / BM (TS)(xy)(min)11Sewicht Bechergias (trocken) fur Bechergias (trocken) fur Bechergias(g)(g)Verhaltnis Wasser / BM (TS)(xy)11Papiertuch(g)(g)Verhaltnis Wasser / BM (TS)(xy)11Papiertuch fur Deckel (+ Wasser) + Bechergias(g)(g)Partietigiolite(min)1111Gewicht Papiertuch 1 für Behalter(g)Max. Druck Entwässerung(min)1111Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)Entwässerungszeit(min)11Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)(g)(g)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)(g)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)Gewicht Papiertuch 2 für Behalter(g)	(B)	Gewicht Papiertuch 3 tur Benalter	13	m)	Porenweite Feststofffilter (µn			
Versuch ansetzenNr.Versuch und setzenUgemeinVersuchsnummer(Name)1ProzestPH-Wert Prozesswasser(g)Versuchsnummer(Name)(dd mm.yy)1ProzestpH-Wert Prozesswasser(g)Versuchsdatum(dd mm.yy)3waserpe-Wert Prozesswasser(g)Reaktionszent(min)(min)4waserpe-Wert Prozesswasser(g)Reaktionszent(min)(min)5Gewicht Papiertuch(g)Verhaltnis Wasser / Typ Biomasse(min)7Fapiertuch für Deckel (+ Wasser) +(g)Verhaltnis Wasserung(min)1111Papiertuch für Deckel (+ Wasser) +(g)Verhaltnis Wasserung(min)1111Papiertuch für Deckel (-)(g)Verhaltnis Wasserung(min)1111Papiertuch für Deckel (-)(g)	(g)	Gewicht Papiertuch 2 für Behälter	12	in)	Entwässerungszeit (mi			
Versuch ansetzenVruch ansetzenVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheVersuchsreiheImage: Colspan="2" Pl-Wert Prozesswasser messen(1)IgemeinUersuchsreihe(Mame)11Prozessprozesswasser messen(1)Probennummer(YYMMDD)111Prozesswasser messen(1)Reaktionszent(min)(min)111Image: Colspan="2" Pl-Wert Prozesswasser messen(1)Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)111Image: Colspan="2" Pl-Wert Prozesswasser messen(1)Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)1111Image: Colspan="2" Pl-Wert Prozesswasser messen(1)Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)111111Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)11111Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)11111Verhalms Wasser / BM (TS)(xy)(min)11111 <t< td=""><td>(<u>9</u>)</td><td>Gewicht Papiertuch 1 für Behälter</td><td>11</td><td>ar)</td><td>Max. Druck Entwässerung (ba</td><td>VUISCIIIIII</td></t<>	(<u>9</u>)	Gewicht Papiertuch 1 für Behälter	11	ar)	Max. Druck Entwässerung (ba	VUISCIIIIII		
Versuchsreihe Versuchsreihe Nr. Versuchsreihe Versuchsreihe 1 Resuchsreihe 1 Versuchsreihe 1 Prozesser 1 Prozesser 1 Prozesser 1 Prozesser 1 Prozesser 1 Prozesser 1 Sewicht Papiertuch 1 Reaktionszeit (mini) 5 Gewicht Becherglas (trocken) für Verhältnis Wasser / BM (TS) (xy) 7 Papiertuch für Deckel (+ Wasser) + Yer Biomase (-) 9 Papiertuch für Deckel (+ Wasser) +	(9)	Gewicht Wasser in Papiertuch	10	m)	Partikelgröße (mr	versobritt		
Versuchsreihe Versuchsreihe Image: Nr. Image: Nr. Versuchsreihe Image: Nr. Image: Nr. Image: Nr. Image: Nr. Image: Nr.	(9)	Becherglas	90		Typ Biomasse (-)	lom loho		
Versuchsreihe Nr. Versuch auser Versuchsnummer (Name) 1 Versuchsnummer (Name) 2 Versuchsdatum (dd.mm.yy) Probennummer (YYMMDD) Reaktionszent (G) Basktionszent (G) Basktionszent (G)		Papiertuch für Deckel (+ Wasser) +	· 0	(V)	Verhältnis Wasser / RM /TS) (v:			
Versuchsreihe Versuch ansetzen Nr. Versuch durusen Versuchsnummer (Name) 1 Prozess- pH-Wert Prozesswasser (g) Versuchsatum (dd.mm.yy) 3 waser produziertes Wasser (g) Versuchsdatum (dd.mm.yy) 4 Gewicht Papiertuch (g) Image: Prozesswasser (g) (ungeburgsbedingungen) (g) Probennummer (YMMDD) 5 Gewicht Bacharbas (moken) fir	(g)	Papiertücher	7 0		Reaktionstemperatur ("C			
Versuchsreihe Versuchsreihe 1 Gesamtmenge Prozeswasser (g) Versuchsnummer (Name) 2 Prozess- pH-Wert Prozeswasser (g) Versuchsnummer (damm.yy) 3 wasser produziertes Wasser (g) Versuchsdatum (dd.mm.yy) 4 (dewicht Prozeswasser (g)		(Unigebungsbedingungen)	G	MDD)	Probennummer (YYMN			
Versuchsreihe Nr. Versuch auser (g) Versuchsnummer 1 Prozess- pH-Wert Prozesswasser (g) Vlgemein durchgeführt von: (Name) 3 wasser produziertes Wasser (g)	(9)	Gewicht Papiertuch	4	m.yy)	Versuchsdatum (dd.mr			
Versuchsnummer Versuch ansetzen Nr. Versuchsnummer Versuchsnummer 1 Gesamtmenge Prozesswasser (g) Versuchsnummer 2 Prozess- pH-Wert Prozesswasser messen (-)	(g)	produziertes Wasser	3 wasser	me)	durchgeführt von: (Nar	Allgemein		
Versuch ansetzen Nr. Versuch auitivseri Versuchsreihe 1 1 Gesamtmenge Prozesswasser (g)	(-)	pH-Wert Prozesswasser messen	2 Prozess-		Versuchsnummer			
Versuch ansetzen Nr. Versuch aunosen	(g)	Gesamtmenge Prozesswasser	<u> </u>		Versuchsreihe			
	utiosen	versuch at	Ŗ	en	Versuch ansetze			

E. Versuchsanleitung und -protokoll

Anhang F

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

Symbol	${f Einheit}$	Bezeichnung
b	_	Modellparameter
c	mol/L	Gaskonzentration
С	g/L	Konzentration in Flüssigphase
\bar{c}	g/L	${ m Gleichgewichtskonzentration}$
c_i	kJ/kgK	Spezifische Wärmekapazität
F	—	F-Wert
f	_	Rückführungsfaktor
g	_	Elementgehalt in Probe
h	kJ/kg	Spezifische Enthalpie
h_0	kJ/kg	Enthalpie im Referenzpunkt
Η	MJ/h	Enthalpiestrom
H_{des}	kJ/kg	Desorptionsenthalpie
H_i	MJ/kg	Heizwert
H_s	MJ/kg	Brennwert
J	_	Anzahl der HTC Versuche
K	_	Anzahl der Messungen einer Eigenschaft einer Probe
m	g	Masse
$ar{m}$	g	Masse, die sich im Gleichgewichtsfall löst.
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
p	bar	Druck
P	—	Anzahl unabhängiger Variablen im Modell
$ar{q}$	_	Mittelwert
\hat{q}	_	Vom Modell berechneter Wert
$\dot{Q}_{Verlust}$	MJ/h	Wärmeverluststrom
R^2	_	$\operatorname{Bestimmtheitsma}$
R^2_{korr}	_	korrigiertes Bestimmtheitsmaß
S	%	Säurezugabe
s(ar q)	_	Standardunsicherheit zum Mittelwert \bar{q}

T	—	t-Wert
T	$^{\circ}C$	Temperatur
$u_c(y)$	—	kombinierte Standardunsicherheit zum Schätzwert y
V	L	Volumen
\dot{W}	MJ/h	Press-/ Pumpleistung
w	—	Wassergehalt
W	—	Wasserbeladung
x	—	Ausbeute

Griechische Formelzeichen

Symbol	${f Einheit}$	Bezeichnung
ϵ_s	_	$\operatorname{Brennwertausbeute}$
ϵ_i	_	Heizwertausbeute
η_{Hs}	_	Wirkungsgrad bezogen auf Brennwert
η_{Hi}	_	Wirkungsgrad bezogen auf Heizwert
φ_s	—	$\operatorname{Brennwertsteigerung}$
φ_i	—	Heizwertsteigerung

Abkürzungen, Super- und Subskripte

Symbol	Bezeichnung
a	${\it ausgeschleust}$
BM	Biomasse
BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
FM	Frischmasse
g	gesamt
HMF	5-(Hydroxymethyl)-2-furaldehyd
HPLC	Hochdruckflüssigchromatographie
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
K	Kohle
l	in Lösung
LFS	Leere Palmölfruchtstände
MTE	Mechanisch/Thermische Entwässerung
n	Anzahl der Rückführungsschritte
PEF	Primärenergiefaktor
r	rückgeführt
ref	Referenzfall mit destilliertem Wasser
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz
W	Wasser
wf	wasserfrei

Literaturverzeichnis

- R. Altensen. 2010. Hydrothermale Carbonisierung (HTC): Errichtung und Inbetriebnahme eines HTC-Versuchsreaktors im Rahmen des von der DBU geförderten Projektes: Erste Ergebnisse und Betriebserfahrungen. Biokohle-Workshop, IFZ, Universität Gießen, 23.-24.02.2010.
- S. Amin, R. C. Reid und M. Modell. 1975. Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase. Intersociety Conference on Environmental Systems, San Francisco, No. ASME Paper 75-ENAS-21, 1975.
- B. Anderer. 2011. Bewertung der Wirtschaftlichkeit. Vortrag bei der 2. Fachtagung HTC, Wädenswil, Schweiz, 23.9.2011.
- Andritz. 2012. Plug screw feeder: http://www.andritz.com/no-index/pp-plug-screw-feeder.htm, Zugriff am 09.07., 2012.
- M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok und G. N. Richards. 1991a. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. *Carbohydrate Research*, 217:71–85.
- M. J. Antal, W. S. Mok und G. N. Richards. 1991b. Mechanisms of formation of 5 (hydroxymethyl)-2-furaldehyde rom D-fructose and sucrose. *Carbohydrate Research*, 199:99–109.
- M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman und X. Xu. 2000. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39:4040–4053.
- F. S. Asghari und H. Yoshida. 2006. Acid-catalyzed production of 5 Hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45:2163–2173.
- R. S. Assary, P. C. Redfern, J. R. Hammond, J. Greeley und L. A. Curtiss. 2010. Computational studies of the thermochemistry for conversion of glucose to levulinic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 114:9002–9009.

- N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici und M. Antonietti. 2009. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS13C NMR investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, 113: 9644–9654.
- P. J. Banks und D. R. Burton. 1989. Press dewatering of brown coal: Part 1 -Exploratory studies. Drying Technology, 7:443-475.
- N. D. Berge, K. S. Ro, J. Mao, J. R. V. Flora, M. A. Chappell und S. Bae. 2011. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental Science* & Technology, 45:5696-5703.
- S. Berger, 2002, Entwicklung und technische Umsetzung der Mechanisch/Thermischen Entwässerung zum Einsatz als Vortrocknungsstufe in braunkohlegefeuerten Kraftwerken. Dissertation, Universität Dortmund.
- C. Bergins, 2000, Mechanismen und Kinetik der Mechanisch/Thermischen Entwässerung von Braunkohle. Dissertation, Universität Dortmund.
- C. Bergins. 2003. Kinetics and mechanism during mechanical/thermal dewatering of lignite. *Fuel*, 82:355–364.
- F. Bergius, 1913. Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle. Habilitation. Technische Universität Hannover. Verlegt von Wilhelm Knapp, Halle.
- P. Bergman, A. Boersma, J. Kiel, M. Prins, K. Ptasinski und F. Janssen. 2005. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. technical report, Energy research Centre of the Netherlands.
- U. Birnbaum, R. Bongartz, J. Linssen, P. Markewitz und S. Vögele. 2010. Energietechnologien 2050 - Schwerpunkte für Forschung und Entwicklung. technical report, Forschungszentrum Jülich.
- D. Blöhse. 2012. Hydrothermale Carbonisierung (HTC), Teil II: Erste Erfahrungen im technischen Maßstab. 2. Wissenschaftskongress der DGAW Abfall- und Resourcenwirtschaft, Rostock, 29.-30.3.2012.
- A. Bloeß. 2011. Theoretische Betrachtung zur Biomassebeschickung einer kontinuierlichen Anlage zur hydrothermalen Carbonisierung. Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin.

- O. Bobleter. 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer Science, 19:797–841.
- O. Bobleter und R. Concin. 1979. Degradation of poplar lignin by hydrothermal treatment. *Cellulose Chemistry & Technology*, 13:583–593.
- W. Boie, 1957. Vom Brennstoff zum Rauchgas. Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenngrößen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik. Teubner, Leipzig, ASIN: B0000BGP3D.
- M. Buttmann. 2011. Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse. *Chemie Ingenieur Technik*, 83:1890–1896.
- E Carrasco und C. Roy. 1992. Kinetic study of dilute-acid prehydrolysis of xylancontaining biomass. *Wood Science Technology*, 26:189–208.
- S. A. Channiwala und P. P. Parikh. 2002. A unified correlation for estimating the HHV of solid liquid and gasous fuels. *Fuel*, 81:1051–1063.
- J.-D. Chen, B. F. M. Kuster und K. v. d. Wiele. 1991. Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural via fructose acetonides in ethylene glycol dimethyl ether. *Biomass and Bioenergy*, 1:211-223.
- A. Chuntanapum und Y. Matsumura. 2009. Formation of tarry material from 5-HMF in subcritical and supercritical water. Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, 48:9837–9846.
- A. Chuntanapum und Y. Matsumura. 2010. Char formation mechanism in supercritical water gasification process: A study of model compounds. Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research, 49:4055–4062.
- A. Chuntanapum, T. L.-K. Yong, S. Miyake und Y. Matsumura. 2008. Behavior of 5-HMF in subcritical and supercritical water. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47:2956–2962.
- W. E. Collier, T. P. Schultz und V. F. Kalasinsky. 1992. Infrared study of lignin: Reexamination of aryl - alkyl ether C - O stretching peak assignments. *Holzfor-schung*, 46:523–528.
- DIN ENV 13005. Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Deutsches Institut für Normung. 1999:25–30, 92–96.

- J. A. Dulhunty. 1960. Experiments in physical metamorphism of brown coals. *Fuel*, 39:115–162.
- O. Edenhofer, B. Knopf und G. Luderer. 2009. Globale Klimapolitik jenseits harmloser Utopien. Wirtschaftspolitische Blätter, 4.
- M. Eraydin, 2009, *Scale-up of using novel dewatering aids*. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- B. Erlach und G. Tsatsaronis. 2010. Upgrading of biomass by hydrothermal carbonisation: analysis of an industrial-scale plant design. ECOS 23rd international conference, Lausanne, Schweiz, 14.-17.6.2010.
- B. Erlach, B. Wirth und G. Tsatsaronis. 2011. Co-production of electricity, heat and biocoal pellets from biomass: A techno-economic comparison with wood pelletizing. World Renewable Energy Congress, Linköping, Schweden, 8.-13.5.2011.
- C. Falco, M. Sevilla, R. J. White, R. Rothe und M.-M. Titirici. 2012. Renewable nitrogen-doped hydrothermal carbons derived from microalgae. *ChemSusChem*, 5:1834–1840.
- P. A. Filho und O. Badr. 2004. Biomass resources for energy in North-Eastern Brazil. Applied Energy, 77:51–67.
- H. Fleissner. 1926. Die Trocknung stückiger Braunkohle. Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch, 74:104–109.
- A. Funke, 2012, Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme, S. 40. Dissertation, Technische Universität Berlin.
- A. Funke und F. Ziegler. 2010. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels*, *Bioproducts & Biorefing*, 4:160–177.
- A. Funke und F. Ziegler. 2011. Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass. *Bioresource Technology*, 102:7595–7598.
- E. Gümüskaya, M. Usta und H. Kirci. 2003. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer Degradation and Stability*, 81:559–564.

- R. J. A. Gosselink, J. E. G. van Dam und F. H. A. Zomers. 2006. Combined HPLC analysis of organic acids and furans formed during organosolv pulping of fiber hemp. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 15:1–25.
- F. Goudriaan und D. G. R. Peferoen. 1990. Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process. *Chemical Engineering Science*, 45:2729–2734.
- U. Grigull. 1983. Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt von Wasser und Wasserdampf. Brennstoff Wärme Kraft, 35:6.
- R. Hashaikeh, Z. Fang, I. S. Butler, J. Hawari und J. A. Kozinski. 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel*, 86:1614–1622.
- D. J. Hayes, S. Fitzpatrick, M. H. B. Hayes und J. R. H. Ross, 2008. B. Kamm, P. R. Gruber und M. Kamm, Hrsg. *Biorefineries Industrial processes and products: Status quo and future directions*, In Kapitel: The Biofine process Production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. Wiley, Weinheim, ISBN-10: 3527310274.
- K. Heyns und R. Hauber. 1970. Strukturermittlung spezifisch 14C-markierter Sorbosebräunungspolymerisate durch thermische Fragmentierung. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 733:159–169.
- S. Hägglund. 1960. Vatkolning av Torv AB, S. 188. technical report, Svensk Torvförädling, Lund, Sweden.
- X. Hu, C. Lievens, A. Larcher und C.-Z. Li. 2011. Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. *Bioresource Technology*, 102:10104–10113.
- S. A. Huber, A. Balz, M. Abert und W. Pronk. 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). Water Research, 45:879– 885.
- K. Just. 2011. Untersuchung der wässrigen Phase der HTC bei unterschiedlichen Prozessparametern. Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin.
- M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, Hrsg., 2009. Energie aus Biomasse, S. 41-170, 341, 351-352. Springer, Berlin Heidelberg, 2. Auflage, ISBN 978-3-540-85095-3.

- H. Kipton, J. Powell und R. M. Town. 1992. Solubility and fractionation of humic acid; effect of pH and ionic medium. *Analytica Chimica Acta*, 267:47–54.
- M. Kleinert und T. Barth. 2008. Phenols from lignin. Chemical Engineering & Technology, 31:736-745.
- D. Kneževic, 2009, *Hydrothermal conversion of biomass*. Dissertation, University of Twente.
- D. Kneževic, W. v. Swaaij und S. Kersten. 2009. Hydrothermal conversion of biomass: I, glucose conversion in hot compressed water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48:4731–4743.
- F.-D. Kopinke, B. Weiner, I. Baskyr und J. Pörschmann. 2011. HTC als Schadstoffsenke - Potenzial und Grenzen. 2. Fachtagung HTC Schweiz, Wädenswil, 23.09.2011.
- D. W. Van Krevelen. 1950. Graphical statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 29:269–284.
- A. Kruse. 2011. Behandlung von Biomasse mit überkritischem Wasser. Chemie Ingenieur Technik, 83:1381–1389.
- A. Kruse und E. Dinjus. 2007a. Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 39: 362–380.
- A. Kruse und E. Dinjus. 2007b. Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 41:361–379.
- A. Kruse und A. Gawlik. 2003. Biomass conversion in water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42:267–279.
- B. F. M. Kuster, 1975, *The dehydration of d-fructose*. Dissertation, Universität Eindhoven.
- B. F. M. Kuster. 1990. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture. *Starch*, 42:314–321.
- C. Liedtke. 2010. Bilanzierung eines Anlagenentwurfs zur hydrothermalen Carbonisierung. Bachelorarbeit, Technische Universität Berlin.

- A. Liu, Y. Park, Z. Huang, B. Wang, R. O. Ankumah und P. K. Biswas. 2006. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. *Energy & Fuels*, 20:446–454.
- J. G. Lynam, C. J. Coronella, W. Yan, M. T. Reza und V. R. Vasquez. 2011. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 102:6192–6199.
- P. MacCarthy, 2001. E. A. Ghabbour und G. Davies, Hrsg. Humic substances: Structures, models and functions, In Kapitel: The principles of humic substances: An introduction to the first principle, S. 19–30. Royal Society of Chemistry, Cambridge, ISBN: 978-1-84755-108-5.
- A. Mahmoud, A. Fernandez T.-M. Chituchi und P. Arlabosse. 2008. Thermally assisted mechanical dewatering (TAMD) of suspensions of fine particles: Analysis of the influence of the operating conditions using the response surface methodology. *Chemosphere*, 72:1765–1773.
- A. Mahmoud, P. Arlabosse und A. Fernandez. 2011. Application of a thermally assisted mechanical dewatering process to biomass. *Biomass and Bioenergy*, 35: 288–297.
- Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse und M. J. Antal. 2005. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy*, 29:269–292.
- D. Mercadier, L. Rigal, A. Gaset und J.-P. Gorrichon. 1981. Synthesis of 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde catalysed by cationic exchange resins. Part 3. Kinetic approach of the D-fructose dehydration. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 31:503-508.
- M. Niu, G. Zhao und M. H. Alma. 2011. Polycondensation reaction and its mechanism during lignocellulosic liquefaction by an acid catalyst: A review. *Forestry Studies in China*, 13:71–79.
- P. J. Oefner, A. H. Lanziner, G. Bonn und O. Bobleter. 1992. Quantitative studies on furfural and organic acid formation during hydrothermal, acidic and alkaline degradation of D-xylose. *Monatshefte für Chemie*, 123:547–556.

- M. P. Pandey und C. S. Kim. 2011. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. *Chemical Engineering & Technology*, 34:29–41.
- S. K. R. Patil und C. R. F. Lund. 2011. Formation and growth of humins via aldol addition and condensation during acid-catalyzed conversion of 5 Hydroxymethylfurfural. *Energy & Fuels*, 25:4745–4755.
- A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal und J. W. Tester. 2008. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1: 32-65.
- Putzmeister. 2011. Richtpreisangebot vom 19.04., 2011.
- B. Rüger, 2002. Test- und Schätztheorie, Band 2: Statistische Tests, S.118 ff. Oldenbourg, München, ISBN-10: 3-486-25130-9.
- H. P. Ruyter. 1982. Coalification model. Fuel, 61:1182-1187.
- R. Schlitt und F. Richarts. 2011. HTC-Verfahren der Schlitt GmbH & Co. KG. 72. ANS Tagung, Berlin, 5.-6.10.2011.
- K. Serfass. 2011. Vorstellung REVATEC Verfahren. Hydrothermale Carbonisierung - Chancen für die Landwirtschaft, Fachtagung Grüne Woche, Berlin, 27.01.2011.
- M. Sevilla und A. B. Fuertes. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47:2281–2289.
- Y. Shin, L.-Q. Wang, I.-T. Bae, B. W. Arey und G. J. Exarhos. 2008. Hydrothermal syntheses of colloidal carbon spheres from cyclodextrins. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112:14236–14240.
- K. Siebertz, D. v. Bebber und T. Hochkirchen, 2010. *Statistische Versuchsplanung*. Springer, Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-05492-1.
- W. Sombroek, M. Ruivo, P. Fearnside, B. Glaser und J. Lehmann, 2004. J. Lehmann, D. C. Kern, B. Glaser und W. I. Woods, Hrsg. Amazonian dark earths: Origin, properties, management, In Kapitel: Amazonian dark earths as carbon stores and sinks, S. 125–139. Kluwer, Dordrecht, ISBN-10: 1402018398.

- S. Steinbeiss, G. Gleixner und M. Antonietti. 2009. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. Soil Biology & Biochemistry, 41:1301–1310.
- J. Stemann und F. Ziegler. 2011a. Hydrothermal Carbonisation (HTC): Recycling of Process Water. 19th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, 6.-10.6.2011.
- J. Stemann und F. Ziegler. 2011b. Assessment of the energetic efficiency of a continuously operating plant for hydrothermal carbonisation of biomass. World Renewable Energy Congress 2011, Linköping, Schweden, 8.-13.5.2011.
- J. Stemann, B. Erlach und F. Ziegler. 2012. Hydrothermal carbonisation of empty palm oil fruit bunches: Laboratory Trials, Plant Simulation, Carbon Avoidance and Economic Feasibility. *Waste and Biomass Valorization*, im Druck.
- H. Stichnothe und F. Schuchardt. 2010. Comparison of different treatment options for palm oil production waste on a life cycle basis. International Journal of Life Cycle Assessment, 15:907–915.
- X. Sun und Y. Li. 2004. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticle. Angewandte Chemie International Edition, 43: 597-601.
- N. Terinte, R. Ibbett und K. C. Schuster. 2011. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose 1 structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurements techniques. *Lenzinger Berichte*, 89:118–131.
- M.-M. Titirici, A. Thomas und M. Antonietti. 2007. Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem. New Journal of Chemistry, 31:787–789.
- S. S. Toor, L. Rosendahl und A. Rudolf. 2011. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36:2328–2342.
- A. Tremel, J. Stemann, M. Herrmann, B. Erlach und H. Spliethoff. 2012. Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization. *Fuel*, 102:396–403.
- J. Tsujino, H. Kawamoto und S. Saka. 2003. Reactivity of lignin in supercritical methanol studied with various lignin model compounds. *Journal of Wood Science Technology*, 37:299–307.
- H. E. van Dam, A. P. G. Kieboom und H. van Bekkum. 1986. The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethylfurfural. *Starch*, 38:95–101.
- Wahyudiono, T. Kanetake, M. Sasaki und M. Goto. 2007. Decomposition of a lignin model compound under hydrothermal conditions. *Chemical Engineering & Technology*, 30:1113–1122.
- Q. Wang, H. Li, L. Chen und X. Huang. 2001. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39:2211–2214.
- Q. Wang, H. Li, L. Chen und X. Huang. 2002. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 152-153:43-50.
- A. Watanabe, S. Morita und Y. Ozak. 2006. Study on temperature-dependent changes in hydrogen bonds in cellulose I-beta by infrared spectroscopy with perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation spectroscopy. *Biomacromolecules*, 7:3164–3170.
- R. Weingarten, G. A. Tompsett, W. C. Conner und G. W. Huber. 2011. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. *Journal of Catalysis*, 279:174–182.
- R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti und M.-M. Titirici. 2011. A sustainable synthesis of nitrogen-doped carbon aerogels. *Green Chemistry*, 13:2428–2434.
- U. Wiegel und F. Riesbeck. 2011. Hochwertige und klimaschonende Verwertung von Mähgut und Laub im Land Berlin. technical report, Ingenieurconsulting Umwelt und Bau, Berlin.
- T. Wild, 2006, Demineralisierung und Mechanisch/Thermische Entwässerung von Braunkohlen und Biobrennstoffen. Dissertation, Universität Dortmund.
- Q. Xiang, Y. Y. Lee und R. W. Torget. 2004. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113-116:1127–1138.
- W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella und V. R. Vásquez. 2009. Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 28:435–440.

- C. Yao, Y. Shin, L.-Q. Wang, C. F. Windisch, W. D. Samuels, B. W. Arey, C. Wang, W. M. Risen und G. J. Exarhos. 2007. Hydrothermal dehydration of aqueous fructose solutions in a closed system. *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 15141–15145.
- A. T. Yuliansyah, T. Hirajima, S. Kumagai und K. Sasaki. 2010. Production of solid biofuel from agricultural wastes of the palm oil industry by hydrothermal treatment. Waste & Biomass Valorization, 1:395–405.
- K. J. Zeitsch, 2000a. K. J. Zeitsch, Hrsg. The chemistry and technology of furfural and its many by-products, In Kapitel: 15: Carboxylic acids, S. 104–119. Elsevier B.V., ISBN: 9780444503510.
- K. J. Zeitsch, 2000b. K. J. Zeitsch, Hrsg. The chemistry and technology of furfural and its many by-products, In Kapitel: 6. Furfural loss reactions, S. 19-22. Elsevier B.V., ISBN: 9780444503510.
- M. Zhang, H. Yang, Y. Liu, X. Sun, D. Zhang und D. Xue. 2012. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process. *Carbon*, 50:2155–2161.
- L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti und M.-M. Titirici. 2010. Sustainable nitrogen-doped carbonaceous materials from biomass derivatives. *Carbon*, 48:3778–3787.