
Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Ölen/Fetten



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doktor Ingenieurs
(Dr.-Ing.)

vorgelegte

Dissertation

von

Timo Benjamin Dörr, M. Sc.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ing. H. Vogel
Zweitgutachter: PD Dr. S. Immel

Darmstadt 2018

Dörr, Timo Benjamin: Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Ölen/Fetten.
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung auf TUpriints: 2018
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-76075

Tag der Einreichung: 08. Mai 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Juli 2018

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum vom April 2012 bis zum Mai 2018 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie an der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt.

Veröffentlichungsliste:

Beiträge in Fachzeitschriften

M. Liebeck, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, „A Sustainable Concept for the Supply of Pure CO₂ as a C-Source for Solar Fuels - Synergies of Biochar and Biogas“, *ChemBioEng Rev*, 1 (2), 60-66, **2014**.

T. Dörr, J.H. Curtze, F. Bär, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure-Lignin Mischungen als Modellkomponente realer Biomasse*“, *Chem. Ing. Tech.*, 86 (9), 1347, **2014**.

F. Bär, R. Riehl, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Buchenholz*“, *Chem. Ing. Tech.*, 88 (9), 1341, **2016**.

F. Bär, T. Schedlbauer, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Furfural*“, *DBFZ – 2. HTP-Fachforum*, 20-29. ISBN: 978-3-946629-06-1, **2016**.

Konferenzbeiträge

T. Dörr, J. H. Curtze, F. Bär, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure-Lignin Mischungen als Modellkomponente realer Biomasse*“, Vortrag, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Aachen, **2014**.

J. H. Curtze, F. Bär, T. Dörr, C. A. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Vanillin als Modellkomponente von Lignin im Hochdruck-Batch-Reaktor*“, Vortrag, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, **2014**.

F. Bär, R. Riehl, J. H. Curtze, T. Dörr, A. Drochner, H. Vogel, „*Hydrothermale Carbonisierung von Buchenholz*“, Vortrag, ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, Aachen, **2016**.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen, sein stetiges Interesse, sein entgegengebrachtes Vertrauen und seiner ausgezeichneten Betreuung während dieser Zeit.

Ebenfalls danke ich Dr.-Ing. Alfons Drochner für seine hervorragende, kompetente und freundliche Unterstützung sowie für die fachlichen Diskussionen und die hilfreichen Ratschläge und Hinweise.

Ganz besonders möchte ich mich bei Henning Curtze und Fabian Bär für ihre freundliche und fachliche Unterstützung, ihre Hinweise, Ratschläge und Diskussionsbereitschaft sowie für die Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Außerdem danke ich allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises für die herzliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die hilfreichen als auch amüsanten Unterhaltungen.

Besonders möchte ich mich bei Manuela Behl für ihre Geduld und ihr Verständnis sowie für die Motivation und den nötigen Ausgleich bedanken.

Ein weiterer Dank gilt meinen Eltern für ihre moralische Unterstützung sowie die Motivation und Rückendeckung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Motivation und Aufgabenstellung	3
3	Theoretische Grundlagen	5
3.1	Hydrothermale Verfahren	5
3.2	Hydrothermale Carbonisierung.....	6
3.2.1	Einfluss des Wassers bei der hydrothermalen Carbonisierung	8
3.2.2	Vergleich pyrolytischer und hydrothermalen Verfahren	10
3.2.3	Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydrate.....	16
3.2.4	Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Aminosäuren	21
3.2.5	Hydrothermale Carbonisierung von Lignin und ligninhaltigen Komponenten.....	30
3.2.6	Hydrothermale Carbonisierung von Fetten und Ölen bzw. Glycerin	38
4	Experimentelles	44
4.1.1	Reaktorsysteme	44
4.1.2	Elementaranalyse	47
4.1.3	HPLC-Systeme	47
4.1.4	IR-Gas-Analyse	48
4.1.5	DRIFT-Spektroskopie	48
4.1.6	Bombenkalorimetrie	50
5	Ergebnisse und Diskussion	51
5.1	Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäuren.....	51
5.1.1	Feststoffe	52
5.1.2	Gasphase	55
5.1.3	Flüssigphase	58
5.1.4	Zusammenfassung	60
5.2	Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen	62
5.3	Hydrothermale Carbonisierung von Casein/Lignin Mischungen	63
5.3.1	Feststoffe	63
5.4	Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure/Lignin-Mischungen.....	69
5.4.1	Feststoffe	69

5.4.2	Gasphase	88
5.5	Hydrothermale Carbonisierung von Ölen und Fetten	92
5.6	Hydrothermale Carbonisierung von Glycerin	93
5.6.1	Feststoff.....	93
5.6.2	Gasphase	98
5.6.3	Flüssigphase	98
5.6.4	Aktivierungsenergie des Glycerinabbaus	102
5.6.5	Einfluss von Zusätzen	103
6	Zusammenfassung	105
7	Ausblick	109
8	Literaturverzeichnis	110
9	Anhang	115

Abkürzungsverzeichnis

AS	Aminosäure
C_{eff}	Kohlenstoffeffizienz
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
FT-IR Spektroskopie	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
H_s	Brennwert (oberer Heizwert) / kJ kg^{-1}
HTC	Hydrothermale Carbonisierung
HTG	Hydrothermale Vergasung
HTL	Hydrothermale Verflüssigung
HTW	High Temperature Water
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride Detektor

Physikalische Größen

H_s	Brennwert (oberer Heizwert)	kJ kg^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	cm^{-1}

1 Einleitung

Nicht nur in Anbetracht der Bestrebungen den globalen CO₂-Ausstoß zu verringern, sondern auch unter Berücksichtigung der stetigen Abnahme des Vorkommens fossiler Rohstoffe ist ein Umdenken hinsichtlich der Rohstoffbasis unumgänglich [Hof-2007]. Erdöl ist derzeit mit Abstand der wichtigste Rohstoff zur Erzeugung organischer Chemieprodukte. Gleichzeitig wird der größte Teil des geförderten Erdöls dazu genutzt Kraftstoffe wie Benzin, Diesel oder Kerosin herzustellen [Dec-2010]. Aufgrund der steigenden Nachfrage an Brenn- und Kraftstoffen sowie der gleichzeitigen Verknappung fossiler Ressourcen, beginnt die Rohstoffbasis der chemischen Industrie langsam aber sicher zu wanken. Aus diesem Grund beschäftigt sich die Forschung schon seit mehreren Jahren mit der Entwicklung von nachhaltigen Alternativen. Dabei haben sich nachwachsende Rohstoffe seit langer Zeit als günstige und krisensichere Alternative zu fossilen Ressourcen herausgestellt und werden in Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen (Abbildung 1-1).

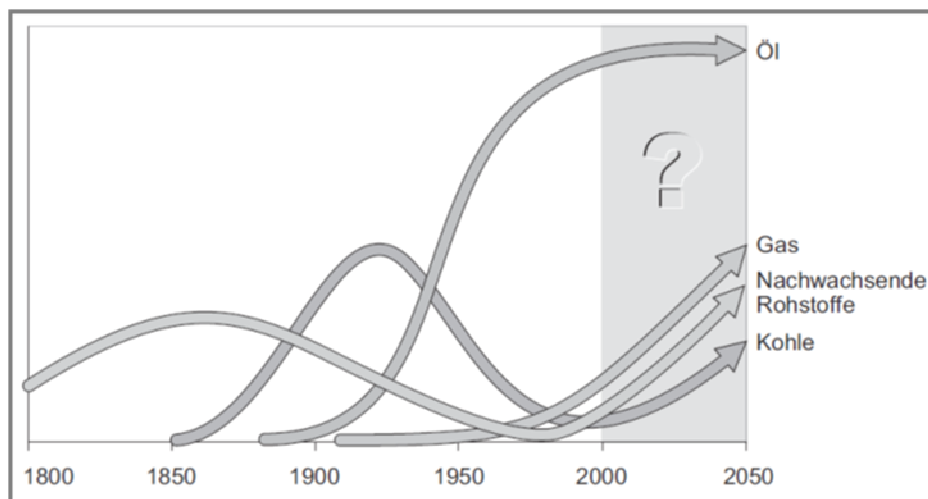


Abbildung 1-1: Rohstoffwandel im Laufe der Zeit [Arn-2007].

Durch geeignete Verfahren können Biomasse in bestehende Wertschöpfungsketten eingebracht werden und so fossile Ressourcen ersetzen [Arn-2007]. Eine der bekanntesten und vielerorts eingesetzten Methoden ist die fermentative Umwandlung von Biomasse zu Biogas. Die spezifischen Anforderungen an die Biomasse und ein enges Eduktspektrum sowie eine schlechte Kohlenstoffwiedergewinnungsrate (C-Effizienz) erweisen sich jedoch als sehr nachteilig.

Ein weiteres Verfahren zur Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen stellt die pyrolytische Umsetzung von Biomasse dar. Hierbei wird trockene Biomasse in Abhängigkeit der Prozessparameter in flüssige oder gasförmige Produkte umgewandelt. Die dem Verfahren vorgestellte, energieintensive Trocknung der Biomasse und die bei der Pyrolyse benötigten hohen Temperaturen reduzieren die Energieeffizienz dieses Verfahrens.

Alternativen zur Fermentation und der Pyrolyse stellen die hydrothermalen Verfahren dar. Während bei der Hydrothermalen Vergasung (engl.: hydrothermal gasification, HTG) bei Temperaturen über 400 °C gasförmige Produkte wie Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet werden, kommt es bei der Hydrothermalen Verflüssigung (eng.: hydrothermal liquificaion, HTL) bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C zur Bildung von flüssigen Komponenten. Nachteil beider Prozess ist die hohen Anforderungen an das verwendete Reaktormaterial, da dieses hohen Drücken und Temperaturen standhalten muss. Dies macht eine industrielle Anwendung dieser Verfahren hinsichtlich der Rentabilität sehr schwierig. Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) hingegen verläuft bei relativ milden Bedingungen. Bei Temperaturen von 180 - 270 °C und einem Druck < 30 bar wird die Biomasse zu Biokohle umgesetzt. Dabei kommt es zu einer „chemischen Entwässerung“, wodurch die Energiedichte gesteigert wird. Im Gegensatz zur Fermentation können hierbei nahezu alle Arten von Biomasse sowie Klärschlämme eingesetzt werden. Auch eine energieintensive Trocknung, wie sie bei pyrolytischen Verfahren nötig ist, entfällt, da die nasse Biomasse direkt eingesetzt werden kann. Ein weiterer Vorteil der HTC liegt in der hohen Kohlenstoffeffizienz, welche bis zu 90 % (g g^{-1}) beträgt. Während andere Verfahren wie beispielsweise die fermentative Umwandlung von Mais zu Bioethanol in Konkurrenz zu Lebensmitteln treten, kann als Feedstock der HTC feuchte Abfallbiomassen wie Grünschnitt, Klärschlamm und Bioabfälle eingesetzt werden. Die durch HTC aus Biomasse gewonnene Biokohle kann als CO_2 -neutral angesehen werden, da der enthaltene Kohlenstoff aus dem CO_2 in der Luft mit Hilfe der Sonnenenergie in die Biomasse eingebaut wurde. Die Biokohle zeichnet sich weiter durch eine gute Lagerfähigkeit aus, kann aufgrund der hohen Energiedichte wirtschaftlich über größere Strecken transportiert und in bestehenden Kohlekraftwerken als Brennstoff eingesetzt werden. Eine stoffliche Nutzung kann über die bereits bekannte Kohlevergasung zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid zugänglich gemacht werden. Das erhaltene Synthesegas kann via Fischer-Tropsch-Verfahren zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden. Weitere denkbare Verfahren zur stofflichen Nutzung der Biomasse wären die Umsetzung zu Acetylen, welches das Ausgangsmolekül der Reppe-Chemie darstellt, sowie die Hydrierung der Biokohle zu flüssigen Produkten nach dem Bergius-Pier-Verfahren.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Die Hydrothermale Carbonisierung (HTC) ist ein vielversprechendes Verfahren zur energetischen sowie stofflichen Nutzung von feuchter bzw. nasser Biomasse. Erste HTC-Pilotanlagen, die Grünschnittabfälle oder Klärschlamm umsetzen, sind bereits in Betrieb. Einige dieser Pilotprojekte sind in Tabelle 2-1 aufgeführt. Die Auslegung der Reaktoren dieser Anlagen basiert jedoch auf empirischen Parametern, da die Abbaumechanismen und -kinetiken der Biomassekomponenten noch nicht ausreichend untersucht sind, um eine rationale Auslegung eines HTC-Reaktors zu ermöglichen.

Tabelle 2-1: Bereits betriebene HTC-Pilot-Anlagen [And-2012], [Kle-2015].

Unternehmen	Projekt	Kapazität / t a ⁻¹
Hydrocarb GmbH	Großtechnische Demonstrationsanlage	500
TerraNova	Demonstrationsanlage	1200
AVA-CO ₂ Schweiz AG	Industrielle Anlage	8400
CS De GmbH	Kontinuierliche Versuchsanlage	10000
SunCoal Industries GmbH	CarboRen	150000

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein Beitrag zum mechanistischen und kinetischen Verständnis der HTC geleistet werden, um eine Projektierung eines HTC-Reaktors zu ermöglichen.

Biomasse unterliegt starken saisonalen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung sowie Salz- und Säurekonzentration. Um das komplexe System realer Biomasse besser untersuchen und reproduzierbare Versuche durchführen zu können, werden meist Modellkomponenten für reale Biomasse verwendet. Biomasse besteht hauptsächlich aus Kohlenhydraten, Proteinen, Fetten/Ölen und Lignin (siehe Abbildung 2-1).

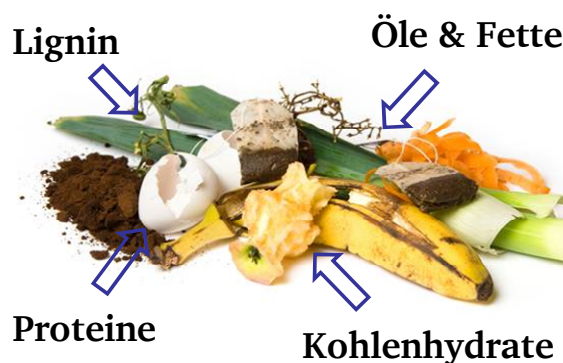


Abbildung 2-1: Zusammensetzung realer Abfallbiomasse.

In der Literatur sind vor allem kohlenhydrat- und ligninhaltige Biomassen bezüglich der HTC zu finden. Auch bestehende HTC-Pilotanlagen setzen lediglich lignin- und kohlehydrathaltige Biomassen wie Klärschlamm oder Grünschnittabfälle um. Algen bestehen zum Beispiel im getrockneten Zustand zu 62 % (g g^{-1}) aus Protein, 22 % (g g^{-1}) aus Kohlehydraten und zu 4 % (g g^{-1}) aus Fetten. Um jede mögliche Art von Biomassen wie zum Beispiel Bioabfälle gezielt und effizient umsetzen zu können, ist folglich eine Untersuchung jeder einzelnen Modellkomponente sowie ihrer Gemische notwendig. Abbaumechanismen sowie -kinetiken von Kohlenhydraten und Lignin während der HTC sind bereits weitgehend bekannt, daher soll in vorliegender Arbeit vor allem auf Proteine sowie Öle und Fette eingegangen werden, deren Verhalten während der HTC bis dato nicht hinreichend untersucht wurde.

In dieser Arbeit sollen die während der hydrothermalen Behandlung von Proteinen sowie Ölen und Fetten ablaufenden Reaktionen identifiziert werden. Dazu werden zunächst Proteine, aber auch reine Aminosäuren hydrothermalen Bedingungen ausgesetzt. Analog werden Öle und Fette sowie reine Fettsäuren und Glycerin hydrothermal behandelt. Die erhaltenen Feststoffe, flüssige und gasförmige Produkte sollen identifiziert und quantifiziert werden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Reaktionszeit sollen kinetische und mechanistische Erkenntnisse über die während der hydrothermalen Behandlung ablaufenden Reaktionen gewonnen werden. Basierend darauf sollen Strategien zur erfolgreichen Carbonisierung der genannten Modellkomponenten entwickelt werden.

Des Weiteren gilt es im Rahmen dieser Arbeit Mischungen der zuvor verwendeten Modellkomponenten und Lignin zu untersuchen. Durch Temperatur- und Zeitvariationen sollen kinetische und mechanistische Erkenntnisse gesammelt werden. Auch der Einfluss von Zusätzen wie Säuren und Salzen sollen untersucht werden. Mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen sollen Rückschlüsse auf reale Biomasse gezogen werden. Dazu werden die während der hydrothermalen Behandlung von Modellkomponenten gebildeten Komponenten in Relation zueinander gesetzt und deren wechselseitigen Einflüsse berücksichtigt. Anhand dieser Erkenntnisse kann ein Beitrag zum weiteren Verständnis der HTC verschiedener Biomassen und dessen Modellkomponenten geleistet werden.

3 Theoretische Grundlagen

Die Hydrothermale Carbonisierung steht heute erneut im Focus der Forschung. Bereits im 20. Jahrhundert beschäftigten sich Wissenschaftler mit der Hydrothermalen Carbonisierung, um den natürlichen Entstehungsprozess von fossilen Rohstoffen zu verstehen. Aufgrund der politischen und gesellschaftlichen Forderung nach alternativen zu fossilen Ressourcen ist die energetische und stoffliche Nutzung von Biomasse von besonderem Interesse. Vor allem durch Beiträge wie „Zauber Kohle aus dem Kochtopf“ [Sch-2008] oder „Zauber Kohle“ [Ant-2006] von Antonietti et. al. in Zeitung und Fernsehen rückte die HTC erneut ins Interesse der Öffentlichkeit. Dieses wurde durch die Vorstellung geweckt, Abfallprodukte wie Klärschlamm oder Nahrungsmittelreste kostengünstig in kohleähnliche Produkte umwandeln zu können. Des Weiteren wurde die Anwendung der HTC zur Speicherung von atmosphärischem CO₂ in Form von Biokohle in Erwägung gezogen [Tit-2007a], [Tit-2007b]. Auch die gezielte Synthese von Kohlenstoff-Nanotubes oder Aktivkohle mittels HTC wurden diskutiert [Tit-2009].



Abbildung 3-1: Auszug aus dem Artikel von Antonietti et al. über Zauber Kohle [MPF-2006].

3.1 Hydrothermale Verfahren

Die Hydrothermale Carbonisierung zählt zu den hydrothermalen Verfahren, welche sich entlang der Dampfdruckkurve von Wasser abbilden lassen (siehe Abbildung 3-2). Während die Hydrothermale Vergasung HTV unter überkritischen Bedingungen abläuft und als Hauptprodukt gasförmige Komponenten gebildet werden, kommt es bei der Hydrothermalen Verflüssigung HTL zur Bildung von flüssigen Produkten. Während bei Temperaturen von 800 °C in überkritischem Wasser bei der Hydrothermalen Vergasung hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid entsteht, kommt es bei geringeren Reaktionstemperaturen zu einer vermehrten Bildung von Methan [Kru-2013], [Bou-2009]. Bei Temperaturen von 300 - 400 °C entstehen vorwiegend flüssige Kohlenwasserstoffe, wodurch in diesem Temperaturbereich von der Hydrothermalen Verflüssigung gesprochen wird [Kle-2015].

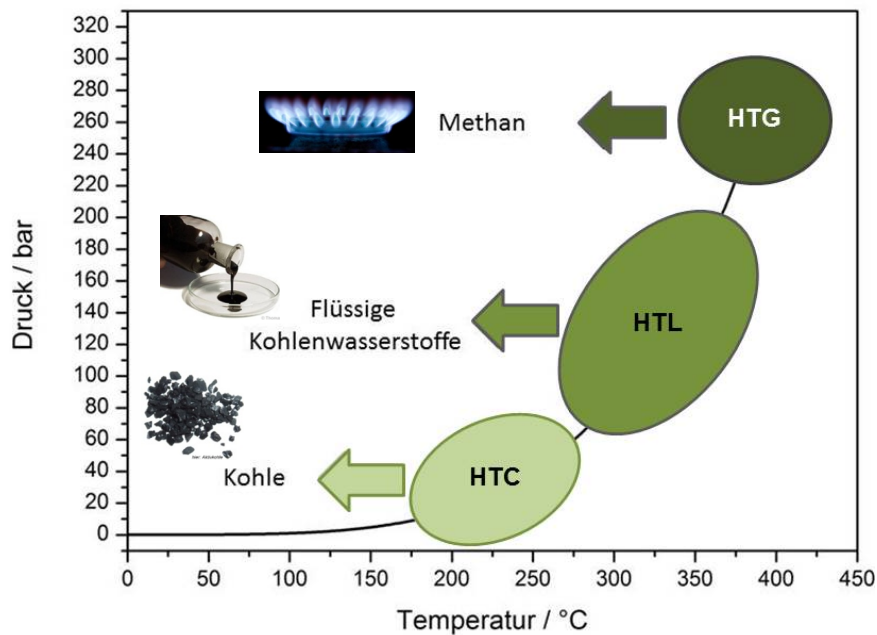


Abbildung 3-2: Einordnung der hydrothermalen Verfahren entlang der Dampfdruckkurve von Wasser: Hydrothermale Vergasung (HTG), Hydrothermale Verflüssigung (HTL) und Hydrothermale Carbonisierung (HTC) [Lie-2013].

Neben der Bildung von wasserlöslichen Produkten wie Aldehyden, Säuren und Alkoholen, entsteht während der Hydrothermalen Verflüssigung zusätzlich eine wasserunlösliche Phase, die als Bio-Rohöl bezeichnet wird und zur Produktion von Kraftstoffen eingesetzt werden kann [Kru-2013]. Die Hydrothermale Carbonisierung findet bei Temperaturen zwischen 180 und 270 °C statt. Als Hauptprodukt werden feste, braunkohleähnliche Produkte erhalten. Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen verglichen zu den anderen hydrothermalen Verfahren und der hohen Kohlenstoffeffizienz von bis zu 90 % eignet sich die Hydrothermale Carbonisierung besonders gut zur Umsetzung nasser Biomasse.

3.2 Hydrothermale Carbonisierung

Erstmals Erwähnung in der Literatur findet die HTC bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts. Schon im Jahr 1913 gelang es Friedrich Bergius im Labor unter hydrothermalen Bedingungen Kohle zu erzeugen [Ber-1928a]. Zu dieser Zeit herrschte noch Unklarheit über die Entstehung fossiler Rohstoffe. Seine Kollegen angeführt von Potonié vermuteten lediglich lignin- und proteinhaltige Biomasse als Ausgangsstoff der Bildung von Erdöl und Kohle. Durch seine Experimente mit Cellulose im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen konnte er die Verkohlung von Cellulose beweisen. Zusätzlich gelang es ihm erstmals synthetische Kohle herzustellen. Damit war es ihm gelungen die Prozesse, die in der Natur in Jahrmillionen ablaufen auf wenige Stunden zu verkürzen. Bei der HTC werden Lösungen bzw. Suspensionen

von Biomasse in Wasser bei Temperaturen von 180 - 270 °C und dem entsprechenden Dampfdruck im Bereich von 10 - 40 bar umgesetzt. Hauptprodukt stellt ein braunkohleähnlicher Feststoff mit einem hohen Brennwert von 28 - 30 MJ kg⁻¹ (vgl. Brennwert von Steinkohle 29 - 33 MJ kg⁻¹) dar.

Basierend auf diesen Erkenntnissen untersuchte Ernst Berl, Namensgeber des Ernst-Berl-Instituts in Darmstadt, und seine Mitarbeiter in den 30er Jahren den Einfluss von Temperatur sowie Base und Säure auf den Inkohlungsprozess. Um das Verhalten unterschiedlicher Biomassen untersuchen zu können, setzten sie bei ihren Versuchen Biomasse mit einem möglichst hohen Gehalt einer Komponente als Vorläufer des Konzepts der Modellverbindungen ein. Analysiert wurden die erhaltenen Kohlen auf ihre optischen Eigenschaften [Ber-1928b], elementare Zusammensetzung und Eigenschaften wie Azidität und Oberflächenbeschaffenheit [Ber-1930], [Ber-1932a], [Ber-1932b], [Ber-1939].

In den 50er Jahren begann sich Van Krevelen et. al. mit der schematischen Einordnung der während der HTC ablaufenden Prozesse zu befassen. Er entwickelte hierzu das sogenannte „Van-Krevelen“-Diagramm [Kre-1950]. Im Van-Krevelen-Diagramm werden die atomaren Verhältnisse von Sauerstoff zu Kohlenstoff gegen das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff aufgetragen. Aus der zeitlichen Entwicklung dieser Relationen lassen sich Aussagen über die während der Reaktion ablaufenden Prozesse ziehen. So kann zwischen Dehydratisierung, Demethanisierung und Decarboxylierung unterschieden werden.

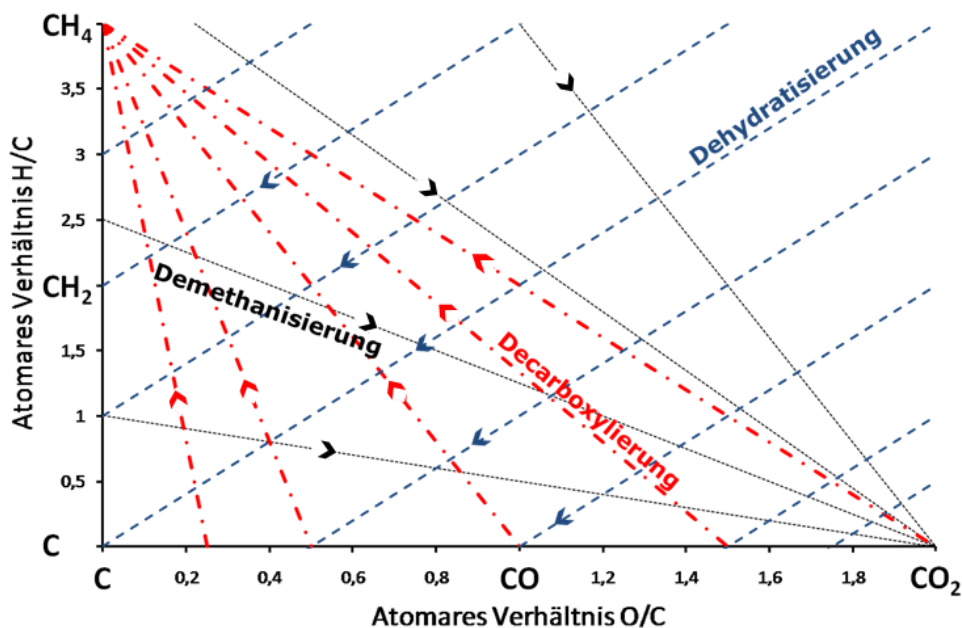
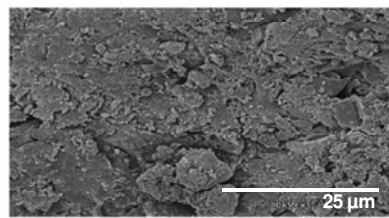
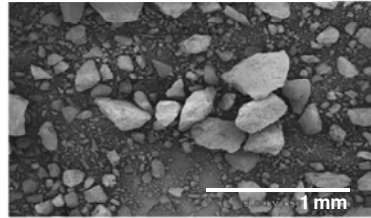


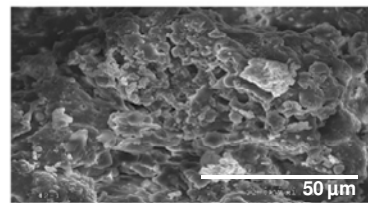
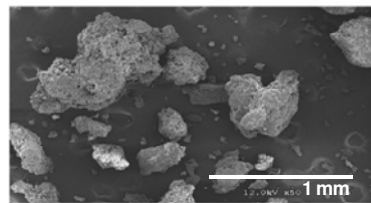
Abbildung 3-3: Darstellung der während der HTC ablaufenden Prozesse im Van-Krevelen-Diagramm [Kre-1950].

Nicht nur das Carbonisierungsverhalten der verschiedenen Biomassebestandteile (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Proteinen sowie Fetten und Ölen), sondern auch die chemischen und strukturellen Eigenschaften der Produkte weisen starke Unterschiede auf (siehe Abbildung 3-4).

Natürliche Kohle



Kohle aus Algen



Kohle aus Prärie gras

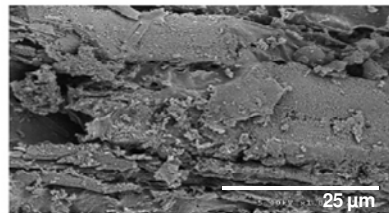
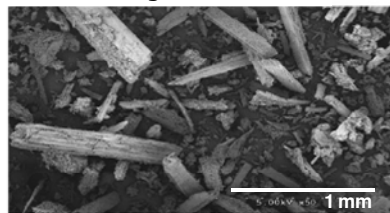


Abbildung 3-4: SEM-Aufnahmen von natürlicher Kohle und hydrothermal hergestellten Kohlen aus Algen und Prärie gras [Hei-2010.]

Aufgrund der hohen Komplexität realer Biomasse sollen im Folgenden das Verhalten der einzelnen Stoffklassen während der hydrothermalen Behandlung separat betrachtet sowie der Einfluss des Wassers während der hydrothermalen Umsetzung erläutert werden.

3.2.1 Einfluss des Wassers bei der hydrothermalen Carbonisierung

Der Einfluss des Wassers ist bei der HTC von zentraler Bedeutung. Neben den durch Druck und Temperatur stark beeinflussbaren Lösungseigenschaften fungiert das Wasser zusätzlich als Katalysator. Im Folgenden soll auf die Eigenschaften von Wasser und deren Auswirkung auf die während der hydrothermalen Behandlung ablaufenden Reaktionen eingegangen werden.

Flüssiges Wasser ab Temperaturen von 200 °C oder überkritisches Wasser ($T > 374$ °C, $p > 221,2$ bar) [Aki-2002] wird oft als *High Temperature Water* (HTW) bezeichnet. Dieses zeichnet sich durch besondere Eigenschaften als Lösungsmittel oder Katalysator aus und

eignet sich für eine Vielzahl unterschiedlichster Anwendungen. Neben der Verwendung von HTW in der chemischen Synthese kann es auch bei der Abfallbeseitigung, beim Plastikrecycling und bei der Verwertung von Biomasse eingesetzt werden.

Die Dielektrizitätszahl oder relative Permittivität eines Mediums ist das dimensionslose Verhältnis seiner Permittivität zur Dielektrizitätskonstanten des Vakuums. Sie gibt an wie gut bzw. schlecht sich ein elektrisches Feld in einem Medium im Vergleich zur Ausbreitung im Vakuum aufbauen kann. Mit steigender Temperatur sinkt die Permittivität von Wasser, da die Wasserstoffbrückenbindungen schwächer werden und sich die Wasserdipole weniger gut in einem elektrischen Feld ausrichten [Miz-1996]. So sinkt die Dielektrizitätszahl von 78 (25 °C) auf 27 (250 °C) und ist vergleichbar mit der von Ethanol 25,8 (20 °C). Der pK_W -Wert als Maß der Autoprotolyse von Wasser sinkt dabei von 14 (25 °C) auf etwa 11 (250 °C). Dies entspricht einer Erhöhung der Oxonium- und Hydroxylionenkonzentration um den Faktor 1000 [Kru-2007a], [Kru-2007b].

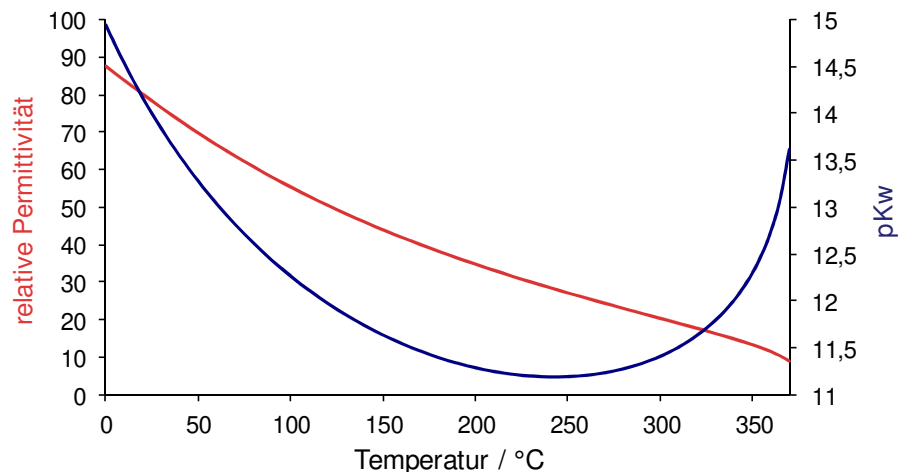
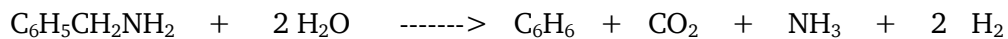


Abbildung 3-5: Dielektrizitätszahl und pK_W -Wert von Wasser berechnet nach [Gri-1983]

Die hohe Konzentration an Ionen verstärkt sowohl säure- als auch basenkatalysierte Reaktionen. Durch die gleichzeitige Abnahme der Polarität des Wassers steigt das Lösungsvermögen für unpolare Stoffe. Die sinkende Polarität und erhöhte Autoprotolyse bei steigender Temperatur hat die Konsequenz, dass Ionen, besonders Oxoniumionen, schlechter solvatisiert werden können, wodurch ihre Reaktivität gesteigert wird [Leh-2008]. In Hydrolyse- und Hydratisierungsreaktionen kann die erhöhte Reaktivität der Hydroxyl- und Oxoniumionen im HTW genutzt werden. Oft wird in der Literatur die Hydrolyse von Sauerstofffunktionen wie Ether [Tow-1988], [Tay-2001] und Ester [Tsa-1992] beschrieben. Vor allem bei der Hydrolyse von Estern [Les-1999] oder Amiden [Iye-1997] bewirkt die dabei freigesetzte Säure einen autokatalytischen Effekt. Xu et al. konnte bei der Dehydratisierung von *tert*-Butylalkohol die Abhängigkeit des Umsatzes von der Oxoniumionkonzentration

zeigen. Neben den genannten Reaktionen können aber auch basekatalysierte Reaktionen wie Eliminierungsreaktionen oder Aldol-Kondensationen durch HTW begünstigt werden [Ott-2006], [Kat-1992]. Hier ist vor allem die erhöhte Basenstärke des HTW entscheidend [Ram-1987].

Zusätzlich kann HTW auch als Wasserstoffquelle fungieren und verhindert während der Pyrolyse die Bildung von Kohle. Dabei wird der Wasserstoff meist durch die Oxidation von Kohlenstoff mit Wasser freigesetzt. Dies lässt sich am Beispiel der Oxidation von Benzylamin mit Wasser zeigen [Hou-1986]:



Um den Einfluss des Wassers auf die Umsetzung von Biomasse genauer zu betrachten, soll im Folgenden die pyrolytische und hydrothermale Verfahren gegenüber gestellt werden und die jeweils erhaltenen Kohlen verglichen werden.

3.2.2 Vergleich pyrolytischer und hydrothermalen Verfahren

Liu et al. untersuchten den Einfluss von Wasser auf die chemischen und strukturellen Eigenschaften von pyrolytisch und hydrothermal hergestellter Kohle aus Kiefernholz. In Tabelle 3-1 sind die Elementarzusammensetzungen der unterschiedlichen Produkte aufgeführt.

Tabelle 3-1: Elementaranalyse, Aschegehalt, Anteil flüchtiger Komponenten und fixierter Kohlenstoff von Kiefernholz, bei 300 °C für 20 min hydrothermal und bei 700 °C für 2 h pyrolytisch behandelte Kohle [Liu-2010].

Probe	C-Anteil /% (g g ⁻¹)	H-Anteil /% (g g ⁻¹)	N-Anteil /% (g g ⁻¹)	O-Anteil /% (g g ⁻¹)	Asche- Anteil /% (g g ⁻¹)	Flüchtige Substanz /% (g g ⁻¹)	Fixierter C /% (g g ⁻¹)
Kiefern- holz	49,3	6,2	0,3	44,2	0,3	78,9	14,3
Hydro. Probe	61,6	3,4	0,2	34,8	10,9	43,0	43,3
Pyro. Probe	95,3	0,8	0,1	3,8	38,8	3,2	57,1

Besonders auffällig ist der höhere Aschegehalt der durch Pyrolyse erhaltenen Kohle verglichen mit der hydrothermal erhaltenen Kohle. Hohe Aschegehalte und ein niedriger Ascheschmelzpunkt können bei der energetischen Nutzung Probleme verursachen. Das hydrothermale behandelte Kiefernholz weist einen wesentlich niedrigeren Aschegehalt auf.

Dies ist auf die wässrige Phase bei der HTC zurück zu führen, die die löslichen, anorganischen Substanzen aufnimmt und so von der Kohle abtrennt.

Die durch Pyrolyse erhaltene Kohle zeigt einen hohen Kohlenstoffanteil von 95,3 %. Mit einem Kohlenstoffgehalt von 61,6 % konnte durch die hydrothermale Behandlung des Kiefernholzes ebenfalls eine Konzentrierung des Kohlenstoffs erzielt werden. Bei Betrachtung der C/O-Verhältnisse fällt auf, dass durch die HTC das atomare Verhältnis des Ausgangsmaterials (Kiefernholz $\sim 1,5$) auf $\sim 2,4$ und durch die Pyrolyse auf $\sim 33,8$ gesteigert wurde. Der sehr geringe Sauerstoffgehalt der pyrolytisch erhaltenen Kohle spiegelt sich auch im pH-Wert der Kohlen wieder. Während die hydrothermal erhaltenen Kohle einen pH-Wert von 3,8 aufweist, ist die durch Pyrolyse erhaltene Kohle mit einem pH-Wert von 6,6 fast neutral. Die Funktionalitäten der unterschiedlichen Kohlen wurden mittels Boehm-Titration bestimmt (siehe Tabelle 3-2). Wie aus den Elementaranalysen zu erwarten, enthält die durch hydrothermale Behandlung erhaltene Kohle wesentlich mehr funktionelle Sauerstoffgruppen als die Pyrolysekohle. Hierbei zeigt sich besonders bei den Lactonen ein großer Unterschied zwischen der HTC Kohle ($0,41 \text{ mol g}^{-1}$) und der pyrolytisch erhaltenen Kohle ($0,01 \text{ mol g}^{-1}$).

Tabelle 3-2: Funktionelle Sauerstoffoberflächengruppen von bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 min hydrothermal und bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h pyrolytisch behandelte Kohle. [Liu-2010].

Probe	Saure Oberflächengruppen mmol g^{-1}			pH-Wert (Boehm-Titration)
	Carboxylgruppen (-COOH)	Lactonische Gruppen (=O)	Phenolische Gruppen (-OH)	
Kiefernholz	0,10	0,16	0,17	
Hydro. Probe	0,18	0,41	0,25	3,80
Pyro. Probe	0,02	0,01	0,16	6,60

Die höhere Funktionalität der hydrothermal behandelten Probe gegenüber der Pyrolysekohle zeigt sich auch in den IR-Spektren der Proben. Im Vergleich zum Edukt kommt es bei der HTC Probe im Bereich der Carboxyl- (1600 cm^{-1} und 1460 cm^{-1}) und Carbonylgruppen (1700 cm^{-1}) zu einer Zunahme, während die Intensität der Schwingungsbanden der C-O- und O-H-Schwingung abnehmen.

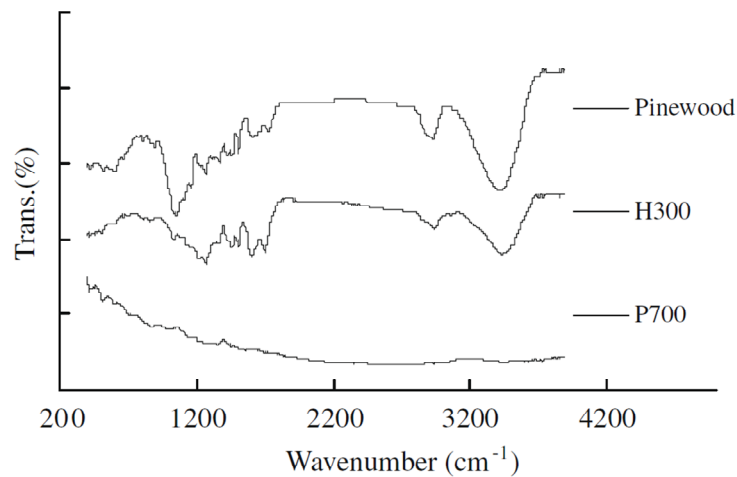


Abbildung 3-6: FT-IR-Spektren von Kiefernholz (Pinewood), bei 300 °C für 20 min hydrothermal (H300) und bei 700 °C für 120 min pyrolytisch (P700) behandeltes Kiefernholz [Liu-2010].

Neben den Unterschieden der Oberflächengruppen resultieren auch verschiedene Oberflächenstrukturen aus den unterschiedlichen Synthesewegen. Während der Pyrolyse des Kiefernholzes kommt es bei den hohen Temperaturen zu Schmelzprozessen, wodurch es zu einer vermehrten Bildung von Makroporen kommt. Dies resultiert in einer höheren BET-Oberfläche von $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ verglichen mit $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ der hydrothermal erhaltenen Kohle. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Oberflächenstruktur der Pyrolysekohle stark von den Versuchsparametern während der Pyrolyse, vor allem von der Temperatur, abhängig sind [Sha-2002]. Verglichen mit der Oberfläche der HTC Kohle ist die Oberfläche der Pyrolysekohle deutlich glatter, was auf die bereits weiter oben erwähnten Schmelzprozesse zurück zu führen ist (siehe Abb. 3-7).

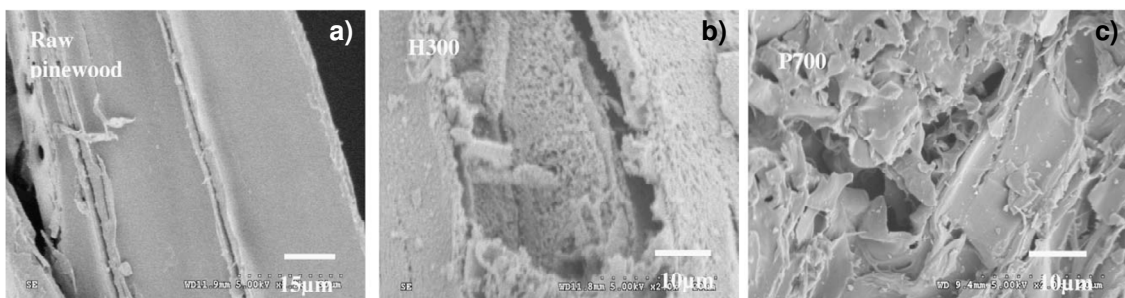


Abbildung 3-7: SEM-Aufnahmen von Kiefernholz (a), bei 300 °C für 20 min hydrothermal (b) und bei 700 °C für 120 min pyrolytisch (c) behandeltes Kiefernholz [Liu-2010].

Erhöhte Sauerstofffunktionalitäten konnten auch nach der hydrothermalen Behandlung von Maisstroh beobachtet werden [Fue-2010]. Während die IR-Spektren und XPS-Aufnahmen der hydrothermal erhaltenen Kohle Carboxyl- und Carbonylgruppen aufweisen, zeigt die durch Pyrolyse von Maisstroh erhaltene Kohle lediglich aromatische Strukturen. Diese Erkenntnisse werden durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen gestützt. Auch hier sind in der Pyrolysekohle

verstärkt aromatische Strukturen zu erkennen. Die höheren Sauerstofffunktionalitäten der hydrothermal erhaltenen Kohle werden hauptsächlich durch Ether- und Carbonylgruppen dargestellt. Zusätzlich werden Signale im Alkylbereich beobachtet. Die Elementarzusammensetzungen der hydrothermal und pyrolytisch erhaltenen Kohlen sind in Tabelle 3-3 aufgeführt.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung und chemische Struktur von Maisstroh, der hydrothermal bei 250 °C und 40 bar für 4 h bzw. bei 550 °C für 15 min pyrolytisch gebildeten Kohle [Fue-2010].

Probe	Asche- gehalt /% (g g ⁻¹)	C-Anteil /% (g g ⁻¹)	N-Anteil /% (g g ⁻¹)	C _{eff}	Oberflächengruppen / mol kg ⁻¹		pH-Wert (Boehm- Titration)
					Carboxyl	Phenolische	
Maisstroh	2,8	42,9					
Hydro. Probe	2,1	67,8	0,65	57	0,07	0,37	4,70
Pyro. Probe	10,8	74,3	0,78	46	0,04	0,30	9,89

Auch hier ist der hohe Aschegehalt der Pyrolysekohle im Vergleich zur hydrothermal erhaltenen Probe auffällig. Das durch Pyrolyse erhaltene Produkt weist mit 74,3 % den höchsten Kohlenstoffgehalt verglichen mit dem unbehandelten Maisstroh (42,9 %) und der hydrothermal erhaltenen Kohle (67,8 %) auf. Der Stickstoffgehalt ist im Pyrolyseprodukt (0,78 %) ebenfalls leicht höher als im hydrothermal erhaltenen mit 0,65 %. Während die Kohlenstoffeffizienz der Pyrolysekohle bei 46 % liegt, kann durch hydrothermale Behandlung des Maisstrohs 57 % des Kohlenstoffs in die Kohle überführt werden.

Falco et al. führte genauere Strukturanalysen der Unterschiede zwischen pyrolytisch und hydrothermal erhaltenen Kohlen aus Glucose mit Hilfe von ¹³C-NMR Untersuchungen durch. Hierbei setzte er zunächst Glucose hydrothermal bei einer Temperatur von 180 °C für 12 h zu Kohle um, welche danach zusätzlich Kalziniert wurde. Die erhaltenen Proben wurden dann mit pyrolytisch erhaltenen Kohlen verglichen. Die elementaren Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle 3-4 aufgeführt [Fal-2011a].

Tabelle 3-4: Elementaranalysen der Hydrokohle (HTC-Glucose) nach Kalzinierung bei 350 °C (HTC-Glucose 350), 550 °C (HTC-Glucose 550), 750 °C (HTC-Glucose 750) und der Pyrolyseprobe bei 350 °C (Glucose 350), 750 °C (Glucose 750) mit dem Ausgangsstoff Glucose [Fal-2011a].

Probe	C-Anteil /% (g g ⁻¹)	H-Anteil /% (g g ⁻¹)	O-Anteil /% (g g ⁻¹)	O / C	H / C
HTC-Glucose	64,5	4,7	30,8	0,36	0,87
HTC-Glucose 350	67,0	4,0	29,0	0,32	0,72
HTC-Glucose 550	84,7	2,8	12,51	0,11	0,40
HTC-Glucose 750	94,0	1,7	4,3	0,03	0,21
Glucose 350	59,2	5,0	35,9	0,49	1,01
Glucose 750	94,0	0,9	5,1	0,04	0,12

Durch eine Kalzinierung bei einer Temperatur von 350 °C der hydrothermal behandelten Probe führt es zu nur geringen Veränderungen der Elementarzusammensetzung. Eine ähnliche Zusammensetzung zeigt die durch Pyrolyse bei einer Temperatur von 350 °C erhaltene Probe. Durch Erhöhung der Temperatur sowohl bei der nachträglichen Kalzinierung als auch bei der Pyrolyse kommt es zu einer Steigerung des Kohlenstoffgehalts der erhaltenen Kohlen. Die ¹³C-NMR Spektren der hydrothermalen und der bei einer Temperatur von 350 °C kalzinierten Probe zeigen deutliche Unterschiede im Bereich von 150 - 100 ppm. Hier ist zu erkennen, dass es durch die Kalzinierung der Probe zu einer Zunahme des Signals bei 127 ppm kommt, welches aromatischen Strukturen zugeordnet wird. Gleichzeitig nimmt die Intensität des Furanstrukturen zugeordneten Signals ab. Durch zunehmende Temperatur bei der Kalzinierung der hydrothermalen Probe nimmt das Signal der aromatischen Strukturen zu, während die Signale der Furanstrukturen abnehmen. Diese Aromatisierung der Kohle zeigt sich ebenfalls in der Abnahme des Sauerstoffanteils des Feststoffs.

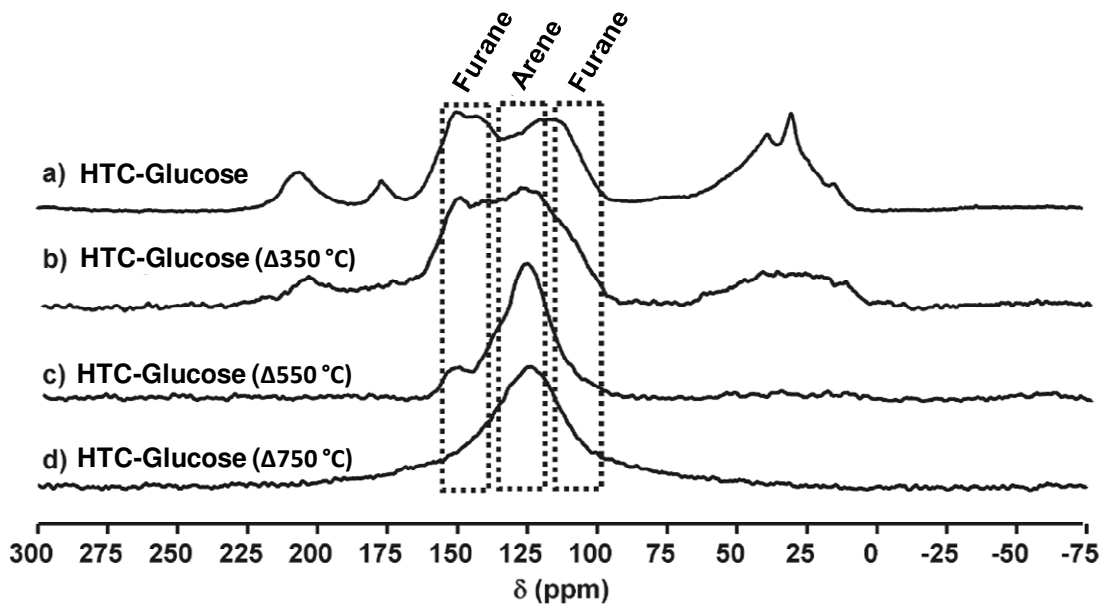


Abbildung 3-8: Single-Puls MAS-¹³C-NMR Spektren von hydrothermal behandelter Glucose (a), bei 350 °C (b), bei 550 °C (c) und 750 °C kalzinierter HTC-Glucose [Fal-20011a].

Desweiteren zeigt der Vergleich der ¹³C-NMR Spektren von pyrolytisch und hydrothermal hergestellter Kohle bei einer Temperatur von 350 °C einen deutlichen Unterschied im Bereich von 75 ppm. Die hohe Intensität des Signals im Spektrum der Pyrolysekohle wird durch den höheren Sauerstoffgehalt der Probe und den damit einhergehenden Sauerstoffgruppen bedingt.

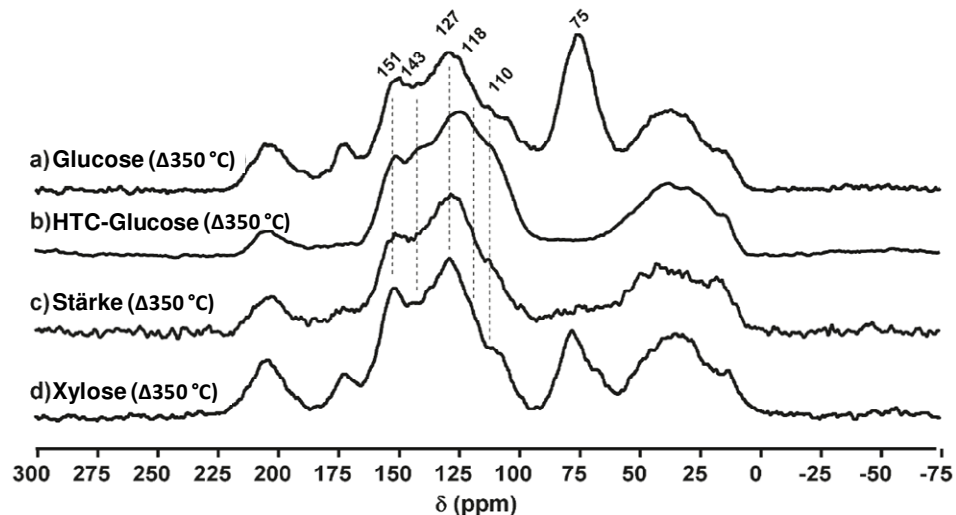


Abbildung 3-9: MAS-¹³C-NMR-Spektren von hydrothermal bei 350 °C behandelte Glucose (b) und bei 350 °C pyrolytisch behandelter Glucose (a), Stärke (c) und Xylose (d) [Fal-2011a].

Die Temperatur sowie die Reaktionszeit bei der hydrothermalen Umsetzung von Glucose haben großen Einfluss auf die Struktur der erhaltenen Kohle. So führen geringe Temperaturen

und kurze Reaktionszeiten zu furanreichen Strukturen [Fal-2011b], während lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen die Ausbildung von aromatischen Strukturen begünstigen. Diese bilden sich auch durch die Kalzinierung von hydrothermal erhaltenen Kohlen. Die Abhängigkeit der strukturellen Eigenschaften der erhaltenen Kohlen in Abhängigkeit der Reaktionsparameter sowie des verwendeten Ausgangsmaterials ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

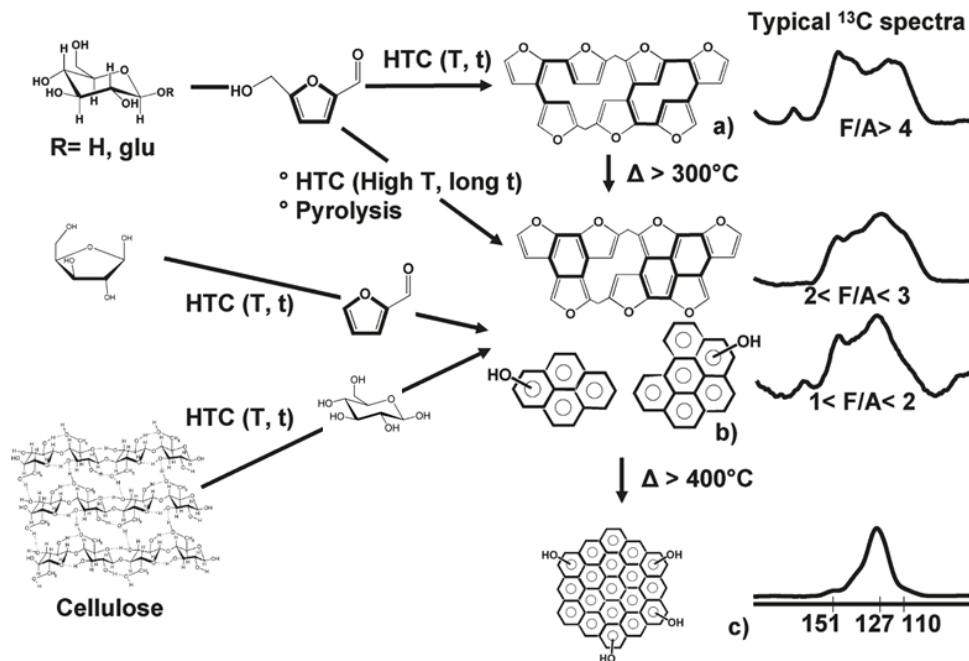


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung der sich bei der HTC und anschließenden Kalzinierung bildenden Strukturen [Fal-2011a].

3.2.3 Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydrate

Aufgrund der eindeutigen Struktur und dem hohen Anteil an realer Biomasse stellt Cellulose mit Abstand die am meist untersuchte Biomasse Komponente im Bereich der HTC dar. Im Folgenden wird auf die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen an Cellulose, Glucose sowie cellulosereicher Biomassen als Edukt bei der hydrothermalen Behandlung eingegangen. Wie bereits erwähnt wurden erste Untersuchungen an reiner Cellulose von Ernst Berl durchgeführt. Dabei konnte er einen starken Einfluss der Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Medium und pH-Wert nicht nur auf die Umsetzungsgeschwindigkeit sondern auch auf die Struktur der entstandenen Produkte feststellen. In Abbildung 3-11 ist die Veränderungen der Cellulosefasern bei der hydrothermalen Umsetzung unter Variation der Temperatur dargestellt [Ber-1928b].

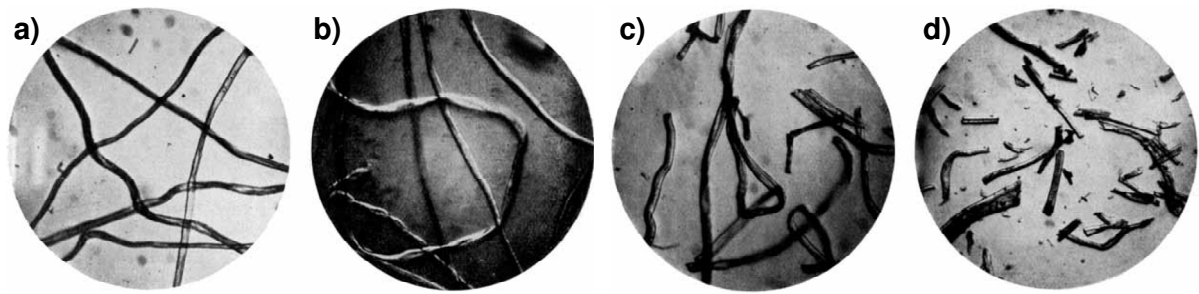


Abbildung 3-11: Mikrofotografien (110 fache lineare Vergrößerung) von unbehandelten Cellulosefasern (a) und für 6 Stunden hydrothermal behandelten Cellulosefasern bei 150 °C (b), 175 °C (c) und 200 °C (d) [Ber-1928b].

Nach der Behandlung der Cellulosefasern bei einer Temperatur von 150 °C ist kaum eine Veränderung verglichen zum Edukt festzustellen. Lediglich eine leichte Quellung der Fasern ist zu beobachten. Mit steigender Reaktionstemperatur ist eine Fragmentierung der Fasern in kleine Bruchstücke zu erkennen. Zusätzlich ist eine zunehmende Braunfärbung der erhaltenen Proben bis hin zu einem schwarzen Pulver bei einer Temperatur von 350 °C zu beobachten [Ber-1926].

Weitere strukturelle Untersuchungen führte Sevilla et al. durch. In Abbildung 3-12 sind SEM-Aufnahmen von unbehandelter und bei verschiedenen Temperaturen hydrothermal behandelte Cellulose gezeigt. Auffällig ist die strukturelle Änderung der Proben ab einer Temperatur von 220 °C. Die Bildung runder, sphärischer Strukturen mit einem Durchmesser von 2 - 10 μm lässt sich mit dem Beginn der Carbonisierungsreaktion erklären.

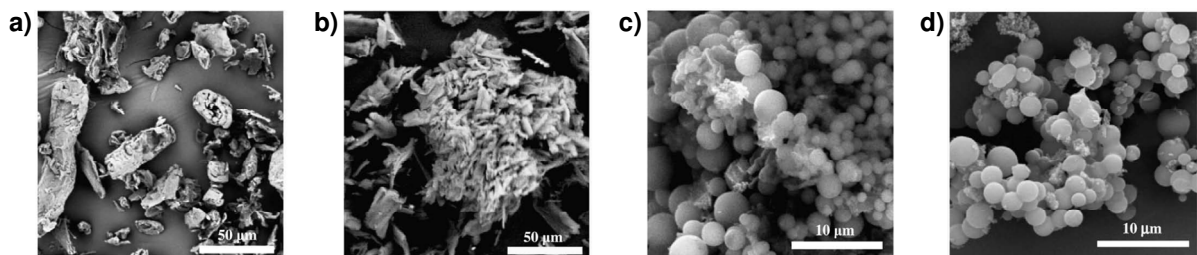


Abbildung 3-12: SEM-Aufnahmen von unbehandelter (a), bei 210 °C (b), bei 220 °C (c) und bei 230 °C (d) hydrothermale Behandelte Cellulose.

Diese Beobachtungen werden zusätzlich durch XRD-Untersuchungen gestützt. Bis zu Reaktionstemperaturen von 210 °C bleiben die Reflexe der Proben fast unverändert zu denen des Ausgangsprodukts. Erst bei höheren Temperaturen ist eine starke Abnahme der Reflexe zu sehen, was mit dem Verlust von geordneten Strukturen erklärt werden kann [Sev-2009a].

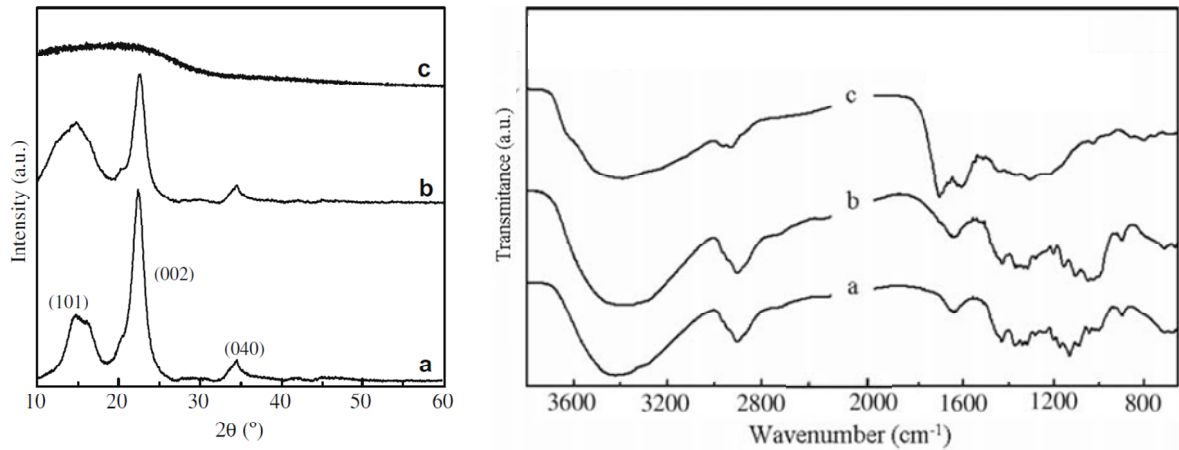


Abbildung 3-13: XRD-Diffraktogramm (links) und FT-IR-Spektren (rechts) von unbehandelter Cellulose (a) sowie bei 210 °C (b) und 220 °C (c) hydrothermale behandelte Cellulose [Sev-2009a].

Von Yao et al. durchgeführte Untersuchungen zum Verhalten von Glucose und Fructose unter hydrothermalen Bedingungen haben gezeigt, dass beide Substanzen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen [Yao-2007]. Während Glucose erst ab einer Temperatur von 160 °C und Drücken von 6 bis 8 bar kohleartige Feststoffe zu bilden beginnt, lässt sich Fructose bei geringeren Temperaturen von 120 °C carbonisieren. Begründen lässt sich dies durch die stabile Pyranose-Struktur der Glucose, welche zunächst intermolekulare Kondensationsreaktionen eingehen muss. Die vergleichsweise reaktive Furanose-Form der Fructose kann bei geringeren Temperaturen zu HMF dehydratisieren, welches die Bildung von kohleartigen Partikeln beschleunigt.

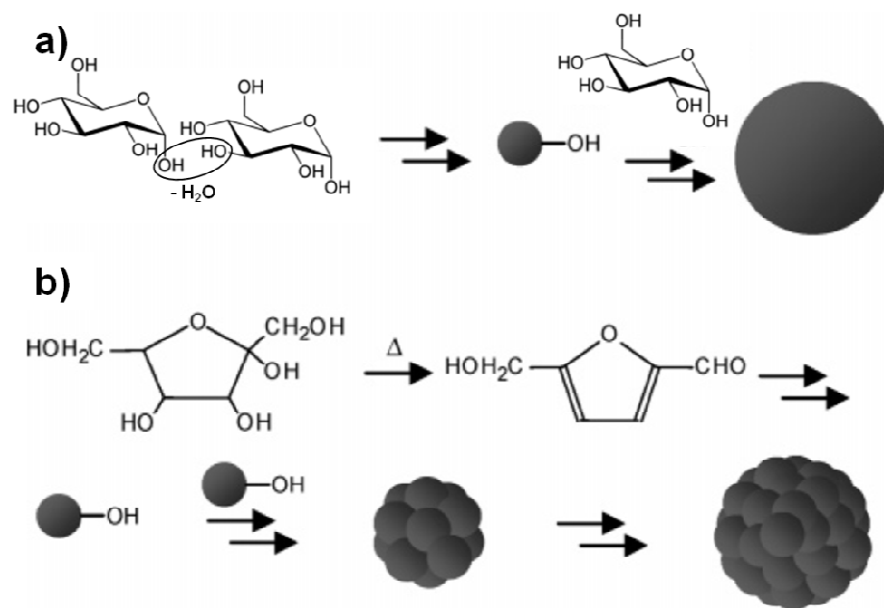


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung der Kohlebildung aus Glucose (a) und Fructose (b) unter hydrothermalen Bedingungen [Yao-2007].

Neben den Prozessparametern wie Temperatur, Druck und Reaktionszeit können auch Zusätze die hydrothermale Umwandlung von Substanzen beeinflussen. Watanabe et al. untersuchten den Einfluss von Säuren und Basen sowie Festkörperkatalysatoren auf die hydrothermale Umsetzung von Glucose und Fructose. Dabei zeigte sich, dass die Zugabe von Säuren wie bspw. Schwefelsäure die Bildung von kohleartigen Feststoffen beschleunigt. Dieser Effekt ist auf die katalytische Wirkung der Säure auf Dehydratisierungs- und Kondensationsreaktionen zurück zu führen. Durch leicht basische Bedingungen im Reaktionsmedium durch Zugabe von NaOH kommt es zu einer Umwandlung von Glucose in Fructose, welche durch Dehydratisierung zu HMF reagiert. Durch den Zusatz von ZrO_2 als basischen Feststoffkatalysator wird wie auch durch Zugabe von NaOH die Bildung von Fructose beschleunigt. Eine Erhöhung des Glucose Umsatzes bei gleichzeitiger vermehrter Bildung von HMF lässt sich durch Zugabe von TiO_2 realisieren. Dies lässt sich durch die ambivalenten Eigenschaften des TiO_2 erklären, welches als Säure und als Base reagieren kann [Wat-2005].

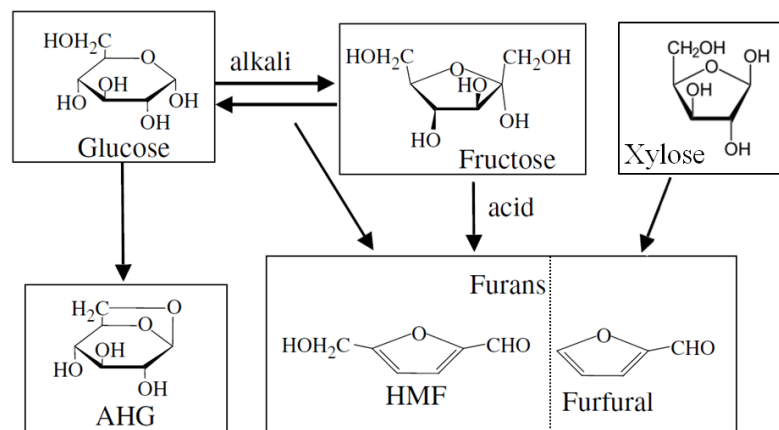


Abbildung 3-15: Einfluss von sauren und basischen Zusätzen auf die HTC von Glucose und Fructose [Wat-2005]

Sevilla et al. untersuchten weiterhin den Einfluss von Temperatur, Druck, Konzentration und Reaktionszeit auf die Eigenschaften der bei der hydrothermalen Behandlung von Cellulose und weiteren Sacchariden entstandenen Feststoffe. Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Untersuchungen konnte ein Reaktionsschema der HTC aufgestellt werden (Abbildung 3-16).

Zunächst wird davon ausgegangen, dass Cellulose durch die hydrothermale Behandlung in kleinere Einheiten wie Cellobiose und Glucose durch Hydratisierungsreaktionen fragmentiert wird. Glucose kann anschließend direkt oder über Fructose in Dehydratisierungsreaktionen zu Substanzen wie HMF, Furfural und Anhydroglucose umgesetzt werden. Daneben kommt es auch zur Bildung von Essig-, Milch-, Ameisen- oder Levulinsäure.

Zusätzlich zu weiteren intramolekularen Dehydratisierungsreaktionen kommt es zu Kondensations-, Aldol- und Polymerisationsreaktionen. Das gebildete Polymer ist zunächst noch wasserlöslich und wächst durch Wachstumsreaktionen und Polymerisationen. Bei Überschreitung der kritischen Sättigungskonzentration beginnt die plötzliche Keimbildung und es kommt zum Ausfallen der Kohlepartikel. Neben den Reaktionsbedingungen ist die Größe der gebildeten Partikel auch vom verwendeten Edukt abhängig [Sev-2009a], [Sev-2009b].

Nach dem Ausfallen der Kohlepartikel wachsen die Partikel durch die Anbindung von weiteren Molekülen. Hierdurch wird die besondere Struktur der Kohlepartikel bedingt: Der Kern der Kohlepartikel ist durch aromatische Strukturen hydrophob, während die Oberfläche durch den Wachstumsprozess hydrophile Eigenschaften aufweist. Das oben angeführte Reaktionsschema wird auch durch ^{13}C -NMR Untersuchungen von Baccile et al. bestätigt. So konnte gezeigt werden, dass die bei der HTC von Glucose entstehenden Kohlepartikel eine auf Furanringen basierende Struktur aufweisen [Bac-2009].

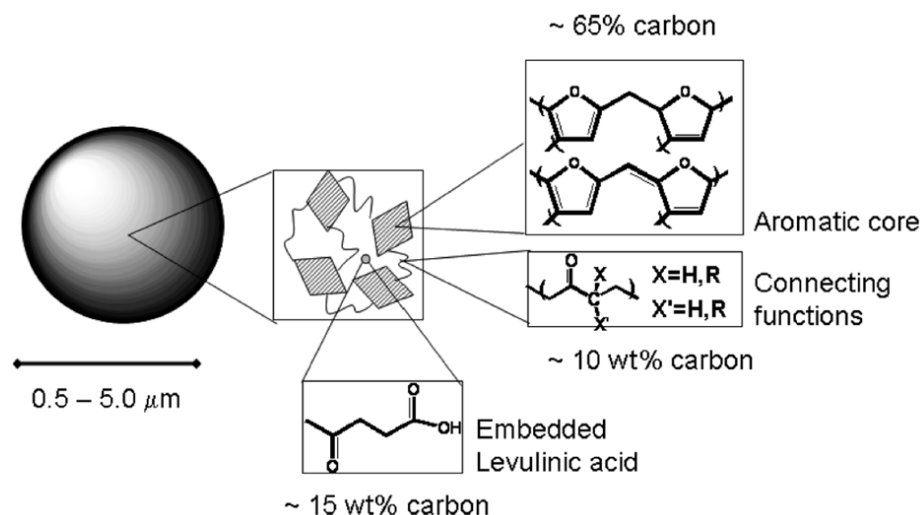


Abbildung 3-17: Struktur eines durch hydrothermale Behandlung von Glucose erhaltenen Kohlepartikels [Bac-2009].

3.2.4 Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Aminosäuren

Um Abfallbiomasse zu verwerten ist das Verhalten von Proteinen und Aminosäuren unter hydrothermalen Bedingungen von besonderem Interesse. Vor allem in Nahrungsmittelresten und in Abfällen der Nahrungsmittelindustrie sowie in Fischresten sind hohe Anteile an Proteinen enthalten. Zusätzlich enthält diese Abfallbiomasse einen hohen Wasseranteil von bis zu 70 % (g g^{-1}). Die Entsorgung von Fischresten im Meer ist verboten. Die direkte Nutzung der Abfälle als Tierfutter oder Dünger ist durch Hygienevorschriften ebenfalls untersagt. Vor der weiteren Verwendung wird die Biomasse daher meist einer

hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 130 - 150 °C unterzogen um Bakterien und Viren abzutöten. Aus diesem Grund ist die Hydrothermale Carbonisierung als Verwertungsverfahren nahe liegend.

Bei Proteinen handelt es sich um Biopolymere, welche aus Aminosäuren aufgebaut sind. Während der hydrothermalen Behandlung von Proteinen oder Aminosäuren kommt es zu Desaminierungsreaktionen, wodurch sich basische Reaktionsbedingungen einstellen. Diese führen zu einer bevorzugten Bildung von wasserlöslichen Produkten. Aus diesem Grund werden proteinhaltige Biomassen als nicht carbonisierbar beschrieben.

Die hydrothermale Umsetzung von Fischresten unter nah- und überkritischen Bedingungen untersuchte Kang et al.. Dabei konnte eine maximale Ausbeute an Aminosäuren bei einer Temperatur von 250 °C beobachtet werden. Durch eine Temperaturerhöhung wird die Zersetzung der Aminosäuren in organische Säuren wie Milch-, Essig- und Ameisensäure gefördert, wodurch die Ausbeute an Aminosäuren verringert wird [Kan-2001].

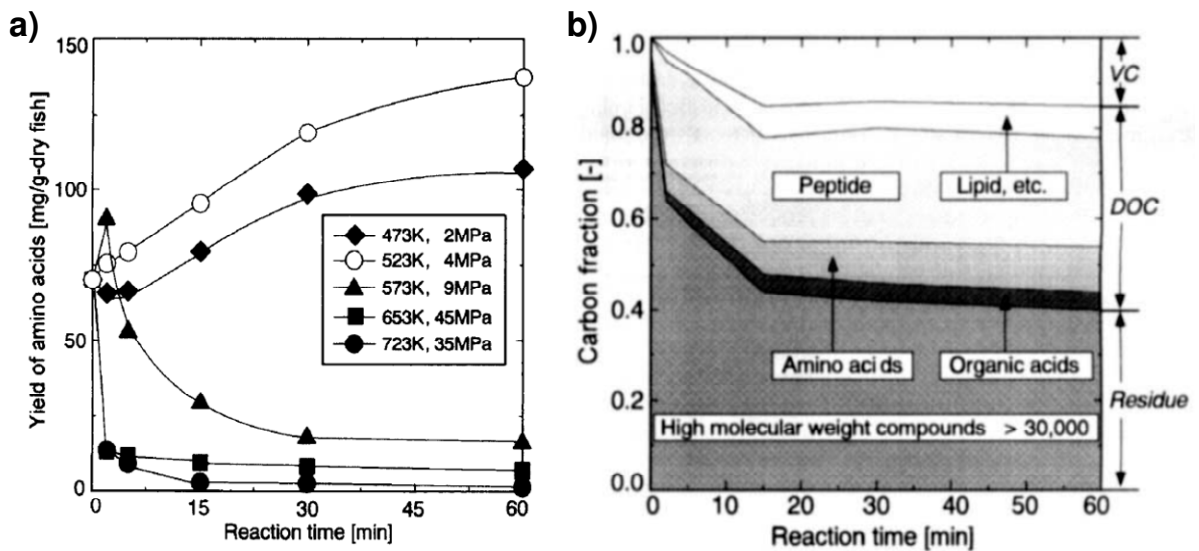


Abbildung 3-18: Ausbeute an Aminosäuren bei der hydrothermalen Umsetzung von Fischresten bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten (a) und Aufteilung des Kohlenstoffanteils der erhaltenen Produkte [Kan-2001].

Der größte Anteil an Kohlenstoff ist nach der Reaktion in Form von hochmolekularen Polymeren wiederzufinden. Neben der Bildung von Aminosäuren werden ebenfalls Lipide und Peptide als Produkte erhalten. Auch Shrimpschalen zeigen bei einer hydrothermalen Behandlung ein ähnliches Verhalten. Hier werden vor allem einfache Aminosäuren wie Glycin und Alanin gebildet. Erklärt wird dies durch ihre höhere Stabilität im Vergleich zu anderen Aminosäuren, die sich bei diesen Bedingungen zu Glycin und Alanin zersetzen. Das ebenfalls in Shrimpschalen enthaltene Chitin, welches aus Glucosaminen aufgebaut ist, setzte sich unter hydrothermalen Bedingungen nicht um. In Versuchen mit reinem Chitin war ebenfalls kein

Umsatz zu beobachten. Auch die Bildung von Glucosaminen konnte nicht beobachtet werden. Dies ist durch die im Vergleich zur hydrolytischen Spaltung des Polysaccharids schnell ablaufenden Desaminierung und die damit verbundene Erhöhung des pH-Werts zu erklären [Qui-2001].

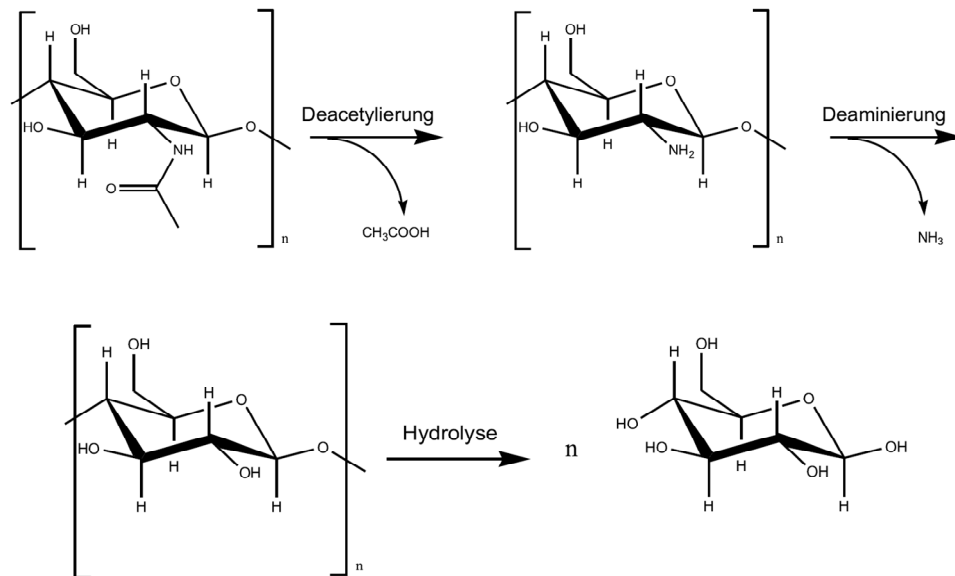


Abbildung 3-19: Vermutete Reaktionsverlauf bei der hydrothermalen Umsetzung von Chitin [Qui-2001].

Sakanishi et al. untersuchten die Umsetzung von Cellulose und Chitin unter nah- und überkritischen Bedingungen. Dabei stellten sie fest, dass die Zersetzung von Cellulose mit steigender Temperatur gefördert wird, während die Reaktivität von Chitin nicht beeinflusst wurde. Erklärt wird dieser Unterschied mit der geringen Affinität von Chitin zu Wasser und die damit geringere Hydratisierbarkeit [Sak-1999]. Dies wird ebenfalls durch computerbasierte Molekülberechnungen bestätigt. Simulationen zeigten starke, intermolekulare, elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der NH-COCH_3 in C-2-Position und OH-Gruppen, wodurch es zu einer hohen Solvationshürde von $-112 \text{ kcal mol}^{-1}$ kommt. Faisal et al. untersuchte die hydrothermale Umsetzung von Dipeptiden bei Temperaturen von $240 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und Reaktionszeiten von 200 s , um die Hydrolyse und Reaktionen von Proteinen zu analysieren. Dabei wurde neben der Hydrolyse und dem Zerfall der Peptide eine Cyclisierung beobachtet. Die mit einer Dehydratisierung einhergehende Cyclisierung zeigte im Bereich von $240 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ keine Abhängigkeit von der Temperatur. Ein Anstieg der Konzentrationen an Zerfallsprodukten, Aminosäuren und Cyclopeptiden konnte mit zunehmender Reaktionszeit beobachtet werden. Mit den gewonnen Erkenntnissen stellten Faisal et al. ein Reaktionsschema auf. Dabei werden die Zerfallsreaktionen vernachlässigt [Fai-2005].

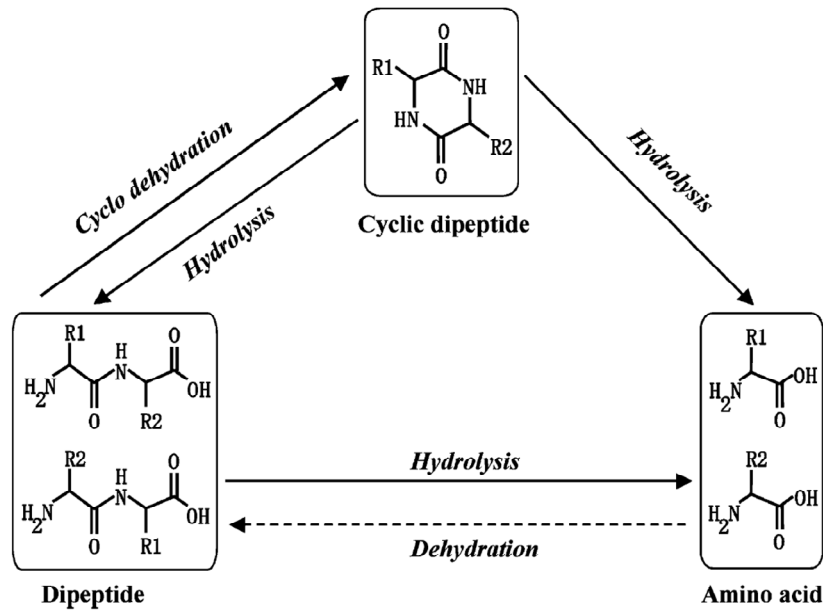


Abbildung 3-20: Vermutetes Reaktionsschema von Dipeptiden unter hydrothermalen Bedingungen, ohne Berücksichtigung von Zerfallsreaktionen [Fai-2005].

Neben den Zerfallsreaktionen könnten auch Cyclisierungsreaktion die geringen Konzentrationen an Aminosäuren nach der hydrothermalen Behandlung von proteinhaltigen Biomassen erklären [Fai-2005].

Basierend auf Untersuchungen mit Glycylglycin und Aminosäuren wie Glycin, L-Glutaminsäure und L-Alanin berechnete Qian et al. die Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse sowie Zersetzungsreaktionen. Für die Hydrolyse des Dipeptids Glycylglycin konnte ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung im Temperaturbereich zwischen 100 und 220 °C bestimmt werden. Die über einen Arrhenius-Ansatz bestimmte Aktivierungsenergie des Dipeptidabbaus zeigt eine deutliche Druckabhängigkeit. Bei einer Temperatur von 220 °C und einem Druck von 265 bar wurde eine Aktivierungsenergie von 44,1 kJ mol⁻¹ berechnet. Bei gleicher Temperatur und 25 bar (Dampfdruck von Wasser bei 220 °C) wurde eine doppelt so hohe Aktivierungsenergie von 98,9 kJ mol⁻¹ erhalten. Die berechneten Aktivierungsenergien stimmen gut mit bereits in der Literatur bestimmten Daten überein [Hel-1994]. Verglichen zu der Hydrolyse der Peptidbindung verläuft die Zersetzungsreaktion deutlich langsamer ab. Abbildung 3-21 zeigt das aufgestellte Reaktionsnetz. Der direkte Zerfall von Glycylglycin zu P₂ wurde bei den Berechnungen vernachlässigt.

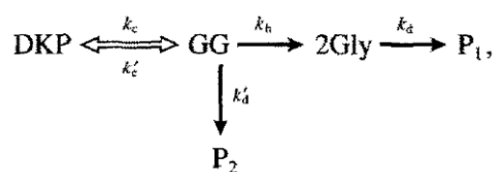


Abbildung 3-21: Reaktionsschema der Reaktion von Glycylglycin (GG) zu Diketopiperazin (DKP), Glycin (Gly) und den Zerfallsprodukten P₁ und P₂ [Qia-1993].

Die durch Qian et al. ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit der Peptidhydrolyse liegt um zwei Größenordnungen höher als die der Zerfallsreaktionen [Qia-1993]. Dies erklärt, dass bei einem Druck von 25 bar und einer Temperatur von 220 °C selbst nach 20 h Reaktionszeit nur geringe Mengen an Zersetzungsprodukten detektiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzungsreaktionen der untersuchten Aminosäuren zeigen nur geringe Unterschiede.

Tabelle 3-5: Geschwindigkeitskonstanten der Dipeptidhydrolyse (1. Ordnung) und der Aminosäurezersetzung bei 265 bar [Qia-1993].

Temperatur / °C	Glycylglycin (k_h) / h ⁻¹	Glycerin (k_d) / h ⁻¹	L-Alanin (k_d) / h ⁻¹	L-Glutaminsäure (k_d) / h ⁻¹
100	$3,96 \cdot 10^{-3}$			
120	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$2,26 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$
160	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	$4,31 \cdot 10^{-4}$
220	0,134	$6,88 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-3}$

In der Literatur wird neben Untersuchungen mit realen, proteinhaltigen Biomassen und Peptiden auch das Verhalten einzelner Aminosäuren während der hydrothermalen Behandlung beschrieben. Desaminierungen und Decarboxylierungen sind dabei die häufigsten Reaktionen, aber auch Zersetzungs- und Abbaureaktionen finden statt. Hierbei sind die Bedingungen, d.h. Druck, Temperatur, pH-Wert und Zusätze entscheidend, welche Reaktionspfade bevorzugt eintreten.

So wurde von Cox et al. bei Temperaturen von 120 - 165 °C und 20 bar die Dimerisierung und Cyclisierung von Glycin bzw. Alanin als bevorzugte Reaktionen beobachtet [Cox-2007a], während in Versuchen von Li et al. bei Temperaturen von 310 - 330 °C und 275 bar die Decarboxylierung dominierte [Li-2003]. In Abbildung 3-22 sind die bei verschiedenen Bedingungen in der Literatur beschriebenen Reaktionen für Glycin zusammengetragen.

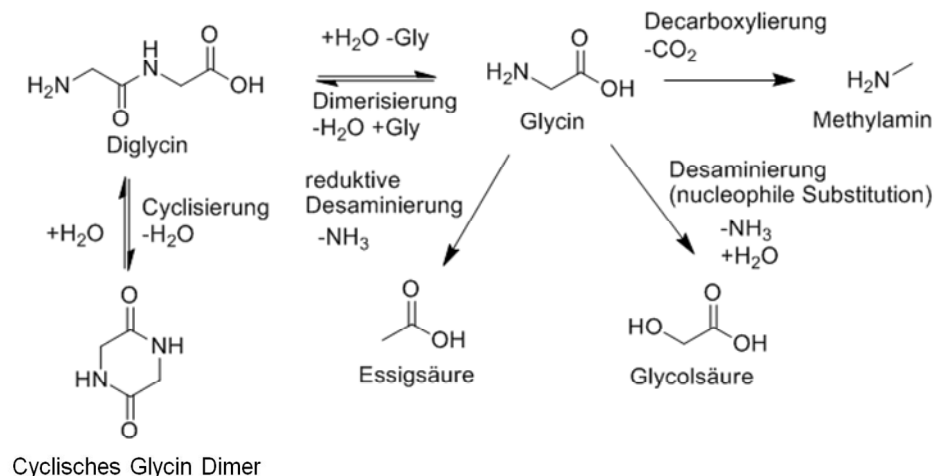


Abbildung 3-22: Reaktionsschema von Glycin unter hydrothermalen Bedingungen [Cox-2007a], [Li-2003].

Der exakte Decarboxylierungsmechanismus verläuft nach dem Mechanismus in Abbildung 3-23.

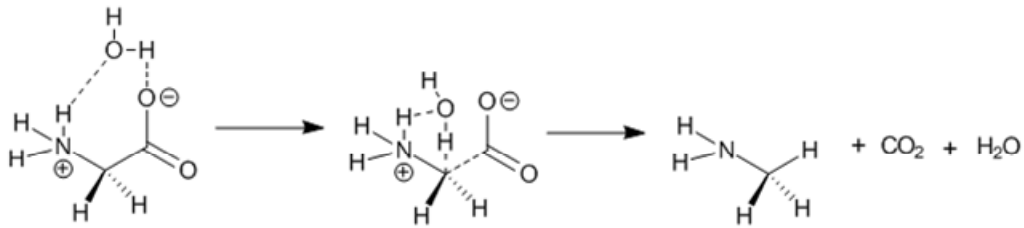


Abbildung 3-23: Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung von Glycin [Li-2003].

Für die Decarboxylierung wurde erwartungsgemäß eine Kinetik erster- bzw. pseudo-erster- Ordnung festgestellt, da Wasser als Reaktionsmedium im Überschuss vorhanden ist [Cox-2007b]. Zudem ist die Reaktion aufgrund der Entstehung von CO_2 irreversibel. Die Desaminierung kann entweder reduktiv oder durch die nucleophile Substitution mit Wasser auftreten. Auch die Desaminierung ist irreversibel und weist nach beiden Mechanismen eine Reaktionsordnung bezüglich Glycin von eins auf [Sat-2004]. Die Desaminierung als auch die Decarboxylierung besitzen zudem in ihren Geschwindigkeiten eine pH-Abhängigkeit. Diese lässt sich dadurch erklären, dass eine pH-Wertänderung eine Verschiebung der Anteile an kationischer, anionischer und zwitterionischer Form der Aminosäure bewirkt, welche unterschiedliche Neigungen zur Decarboxylierung bzw. Desaminierung aufweisen. Zwischen einem pH-Wert von 3 - 8,5 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten allerdings relativ unabhängig von diesem, da in diesem Bereich der zwitterionische Zustand überwiegt. Gerade die Decarboxylierung und Desaminierung sind aber dafür verantwortlich, dass sich im Zuge der hydrothermalen Carbonisierung der pH-Wert erhöht. Allerdings liegt dieser bei den betrachteten Aminosäuren Glycin, Prolin und Serin immer im pH unabhängigen Intervall von 3 - 8,5 [Li-2003]. Die Desaminierung als Reduktion ist vom Redoxpotential des Mediums abhängig und kann durch entsprechende Zusätze, wie Magnetit, beeinflusst werden [Qia-1993]. Die Dimerisierung als auch die Cyclisierung wurden von Cox et al. bei 120 - 165 °C und 20 bar als irreversibel beschrieben. Die Dimerisierung weist hierbei eine Reaktionsordnung zwei bezüglich Glycin und die Cyclisierung eine Reaktionsordnung von eins bezüglich Diglycin auf. Im Gegensatz hierzu wurde von Qian et al. bei Temperaturen von 100 °C bis 220 °C und Drücken von 265 bar sowie dem zugehörigen Wasserdampfdruck die Hydrolyse von Diglycin, welches hier als Edukt vorgelegt wurde, als irreversibel betrachtet und die Cyclisierung von Diglycin zu eine cyclischen Glycindimer als reversibel angenommen. Die Reaktionsordnungen der Cyclisierung stimmt mit der von Cox et al. verwendeten überein. Der Hydrolyse wurde eine Reaktionsordnung pseudo-erster-Ordnung bezüglich Diglycin zugeordnet. Bei beiden Arbeiten verläuft die Cyclisierung schnell im Vergleich zur

Dimerisierung [Cox-2007b] bzw. zur Hydrolyse [Qia-1993]. Die für Glycin vorgestellten Reaktionen können auf andere Aminosäuren übertragen werden. Die Reaktionsschemata für Prolin und Serin sind in Abbildung 3-24 und 3-25 dargestellt.

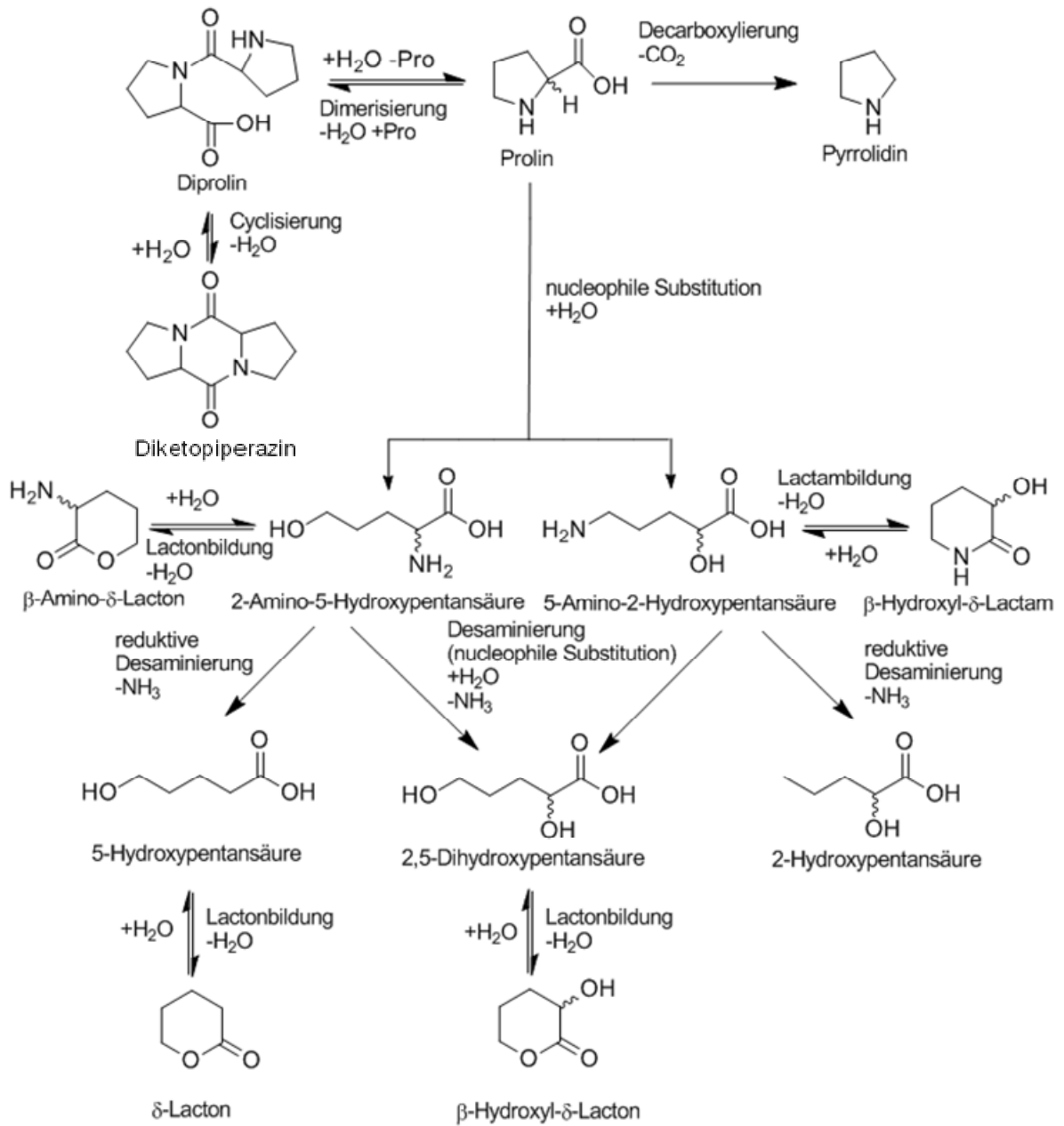


Abbildung 3-24: Reaktionsschema von Prolin unter hydrothermalen Bedingungen [Cox-2007b], [Qia-1993].

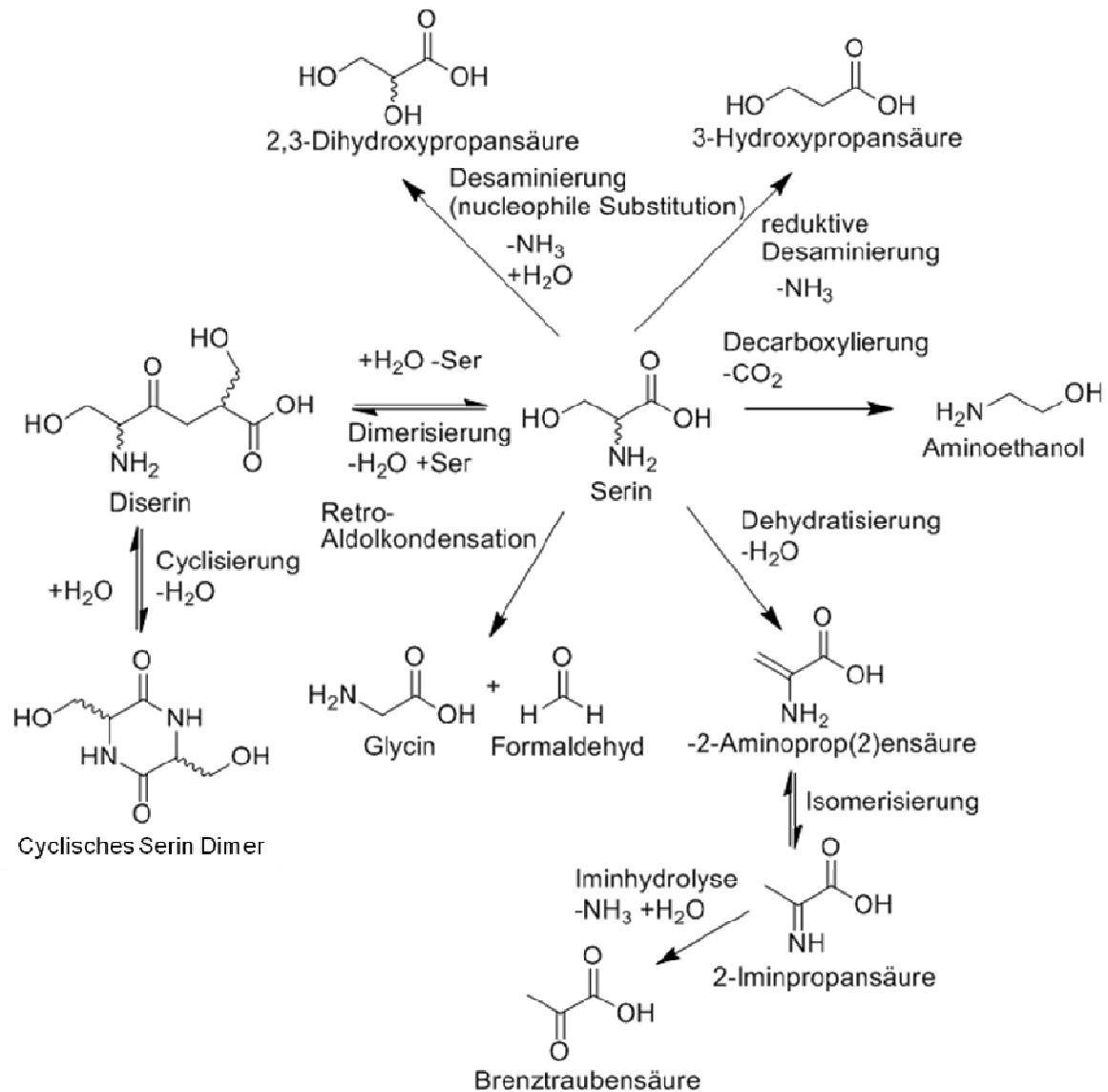


Abbildung 3-25: Reaktionsschema von Serin unter hydrothermalen Bedingungen [Sat-2004].

Eine Desaminierung von Prolin ist erst nach nucleophiler Ringöffnung möglich, wobei auch δ -Lactone und δ -Lactame gebildet werden können. Serin kann aufgrund der Hydroxylgruppe in der Seitenkette noch zusätzliche Reaktionen eingehen und zwar eine Retroaldolkondensation und eine Dehydratisierung. Die Dehydratisierung führt zu 2-Aminoprop(3)ensäure, welches über Folgereaktionen bis zur Brenztraubensäure reagieren kann. Eine in den Abbildungen 3-23 bis 3-25 nicht aufgeführte Reaktion, welche aber dennoch auftritt, ist die Racemisierung [Sat-2004].

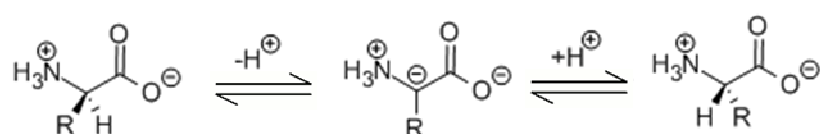


Abbildung 3-26: Reaktionsmechanismus der Aminosäureracemisierung [Li-2003].

Die Racemisierung ist stärker pH-abhängig als die Decarboxylierung und die Desaminierung, weswegen auch im pH-Bereich von 3 - 8,5 hier nicht von einer pH-unabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit ausgegangen werden darf [Li-2003].

Sato et al. haben die Reaktionspfade von Glycin, Serin, Asparaginsäure und Alanin in einem Reaktionsnetz zusammengefasst. Die ausgewählten Aminosäuren sind oft auch Zersetzungsprodukte von höheren Aminosäuren, wodurch die aufgezeigten Aminosäuren von besonderem Interesse sind [Sat-2004].

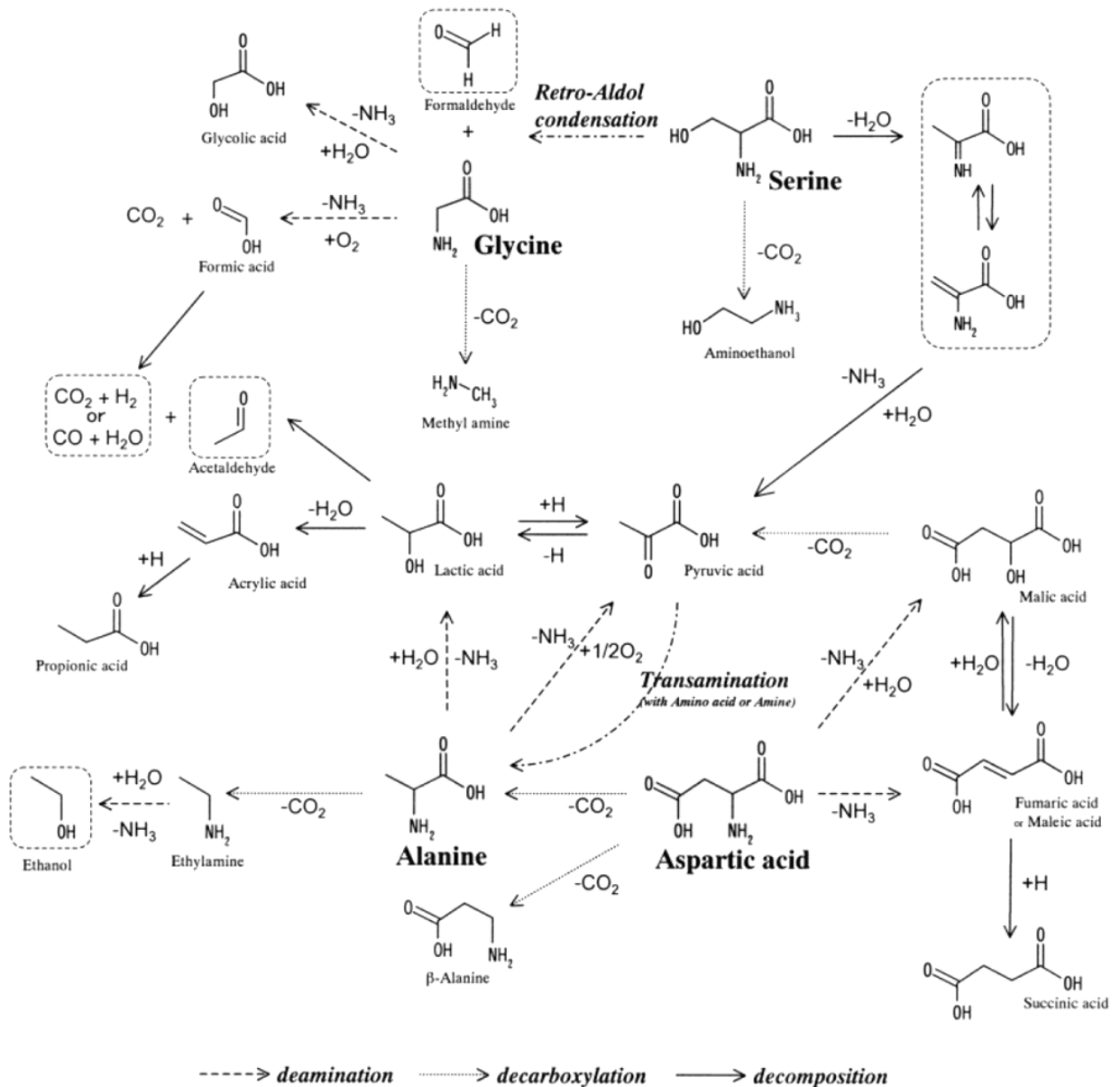


Abbildung 3-27: Reaktionsnetz von Glycin, Serin, Alanin und Asparaginsäure unter hydrothermalen Bedingungen [Sat-2004].

3.2.5 Hydrothermale Carbonisierung von Lignin und ligninhaltigen Komponenten

Eine weitere in Biomasse vorkommende Hauptkomponente ist Lignin, welches häufig in Verbindung mit Cellulose in so genannter Lignocellulose vorliegt. Dabei handelt es sich um von Ligninfasern umgebene Cellulose-Polymere. Bei der Fermentation von Lignocellulose wird lediglich die Cellulose umgesetzt, während die aromatischen Strukturen des Lignins nicht angegriffen werden. Die feuchten Fermentationsrückstände eignen sich besonders für die hydrothermale Umsetzung zu Kohle.

Lignin ist ein hochverzweigtes aus Phenolpropyl-Strukturen aufgebautes Polymer ohne geordnete Wiederholungseinheiten. Als die drei Hauptbausteine des Lignins konnten Coniferyl-, Sinapyl- und p-Coumarylalkohol identifiziert werden [Pin-2013].

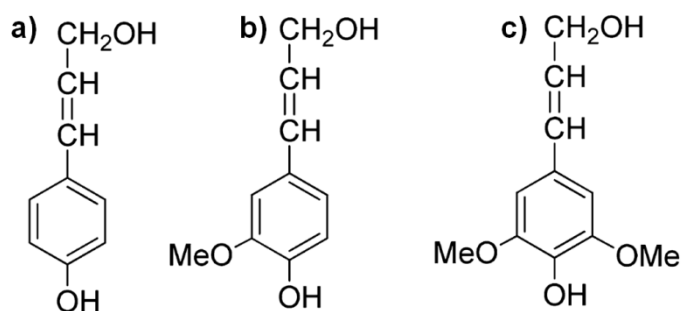


Abbildung 3-28: Strukturbausteine von Lignin: *p*-Coumaryl- (a), Coniferyl- (b) und Sinapylalkohol (c) [Pin-2013].

Das Verhältnis der drei Bausteine im Lignin ist stark vom biologischen Ursprung des Materials abhängig. So beinhaltet Hartholz-lignin Coniferyl- und Sinapylalkoholeinheiten, während Weichholz-lignin Coniferylalkoholbausteine enthält. Alle drei Bausteine sind in Gräsern enthaltenem Lignin zu finden [Yon-2012]. Typische Grundbausteine sind über Ether- oder Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen miteinander verbundene Phenylpropane [Sha-2004]. Neben Alkyl-, Hydroxyl- und Methoxygruppen sind auch Carbonylgruppen im Lignin vorhanden und erzeugen damit ein komplexes, funktionales Netz [Shi-2001]. In Abbildung 3-29 ist die Struktur von Buchenholz-lignin dargestellt sowie die drei Grundbausteine markiert.

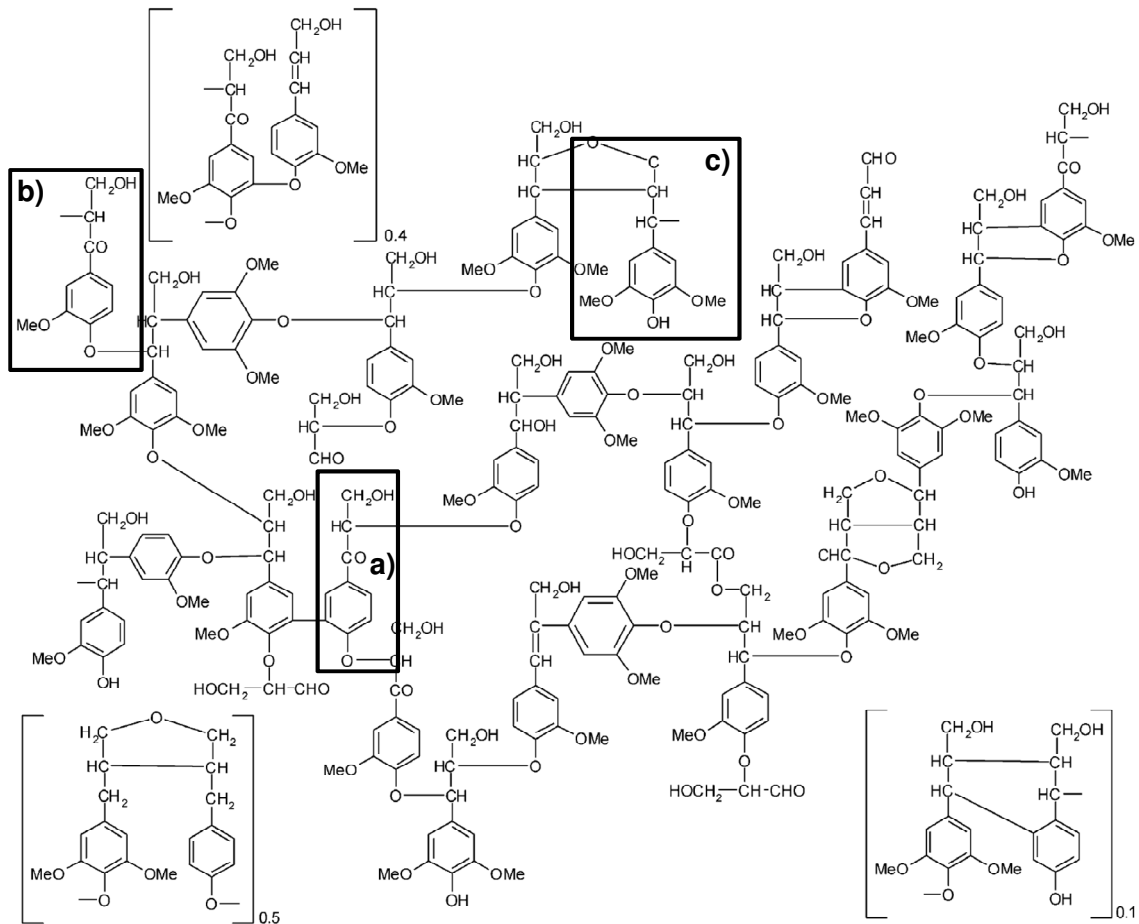


Abbildung 3-29: Postulierte Struktur von Buchenlignin mit den Strukturbausteine *p*-Coumaryl- (a), Coniferyl- (b) und Sinapylalkohol (c) [Sha-2004].

Um den Ligninabbau während der hydrothermalen Behandlung zu untersuchen, setzte Burtscher et al. Pappelholz bei Temperaturen von 160 - 300 °C um. Als Abbauprodukte des Lignins konnten Coniferyl-, Sinapylalkohol und Pinoresinol identifiziert werden. Durch weitere Fragmentierungsreaktionen verringert sich die Konzentration der oben genannten Substanzen mit steigenden Reaktionszeiten. Andere Produkte des Ligninabbaus stellen Vanillinsäure, Syringaldehyd und Vanillin dar, aber auch HMF, Furfural, Phenole, phenolische Aldehyde sowie Ketone und organische Säuren liegen in im Reaktionsgemisch vor [Bur-1987]. Bei der hydrothermalen Behandlung von Lignin oder ligninhaltigen Biomassen kommt es zunächst zum Abbau des Ligninpolymers in kleinere Fragmente. Durch den Bruch von Etherbindungen kommt es zur Bildung von Methoxyphenolen, welche zu Phenole hydrolysiert werden [Ste-2013]. In Polymerisationsreaktionen können diese Phenole kohleähnliche, aromatische Polymerstrukturen aufbauen [Gar-1999], [Kru-2011]. Neben der Abhängigkeit der Struktur vom Ursprung des Lignins kann auch der Gehalt an Salzen und anderen Zusätzen im Ausgangsmaterial und durch den Aufreinigungsprozess stark variieren. Daher muss beim Vergleich des Carbonisierungsverhalten unterschiedlicher

ligninhaltiger Materialien die Struktur und der Gehalt an Salzen oder Zusätzen berücksichtigt werden. Yan et al. untersuchten die trockne und nasse Torrefizierung von lignocellulosehaltiger Biomasse. Torrefizierung bezeichnet die thermische Behandlung von Biomasse unter Luftausschluss. Als Ausgangsmaterial wurde Weihrauchkiefer eingesetzt und unter Variation der Reaktionstemperatur zum Einen hydrothermal über eine Reaktionszeit von 5 Minuten mit zusätzlicher Aufheizphase von 15 - 30 Minuten und zum Anderen in einer Art Tieftemperaturpyrolyse über einen Zeitraum von 80 Minuten umgesetzt. Die erhaltenen Feststoffausbeuten und Gasmengen sowie die Menge der wasserlöslichen Komponenten bei der hydrothermalen Behandlung sind in Tabelle 3-6 gezeigt.

Tabelle 3-6: Produktverteilung bei der trockenen und nassen Torrefizierung von Weihrauchkiefer [Yan-2009].

Vorbehandlungsmethode	Feststoff / %	Gas / %	Wasserlösliche Komponenten / %
Nasse Torrefizierung	55 - 90	10	35- 0
Trockene Torrefizierung	60 - 80	40 - 20	

Mit steigender Temperatur kommt es bei beiden Methoden zu einer Abnahme der Feststoff- sowie Energieausbeute, während die Energiedichte der erhaltenen Feststoffe ansteigt. Verglichen mit der trockenen Torrefizierung werden durch die hydrothermale Behandlung bei gleicher Massenausbeute höhere Energiedichten des Feststoffs realisiert. In Tabelle 3-7 sind die Massen- und Energiedichten, sowie die Kohlenstoffanteile im Feststoff aufgeführt.

Tabelle 3-7: Massen- und Energieausbeute sowie Kohlenstoffanteil und Anteil des fixierten Kohlenstoffs in Abhängigkeit des Prozesses und der Reaktionstemperatur [Yan-2009].

Vorbehandlung	Temperatur / °C	Massenausbeute / %	Energieausbeute / %	C-Anteil / %	Fixierter C / %
Biomasse				50,25	12,3
Nasse Torrefizierung	200	88,7	95,8	54,72	12,4
	230	70,6	79,8	56,06	15,8
	260	57,0	77,5	72,07	26,3
Trockene Torrefizierung	250	83,8	89,7	50,73	11,8
	275	74,2	83,1	52,27	16,4
	300	60,5	73,2	54,81	17,0

Durch Erhöhung der Prozesstemperatur kommt es zu einer Steigerung des Kohlenstoffgehalts im Feststoff, die Bildung von flüchtigen Komponenten wird verringert und Kohlenstoff im

Feststoff fixiert. Zusätzlich untersuchten Yan et al. das Reaktionsverhalten der verschiedenen Komponenten während der trocknen und nassen Torrefizierung. Dabei zeigte Hemicellulose eine hohe Reaktivität bei der hydrothermalen Behandlung, während Lignin und Cellulose reaktionsträger waren und erst bei höheren Temperaturen umgesetzt wurden. Durch die höhere Temperatur kommt es vermehrt zur Bildung von wasserlöslichen Komponenten.

Die Verflüssigung von Weideholzlignin in Wasser wurde von Hashaikeh et al. untersucht. Dabei konnte eine Akkumulation des Lignins zu sphärischen Partikeln im Temperaturbereich von 150 - 180 °C beobachtet werden. Oberhalb einer Temperatur von 180 °C beginnt ein Schmelzvorgang einzusetzen. Mit weiterem Temperaturanstieg löst sich ab einer Temperatur von 200 °C das Lignin im Wasser [Has-2007].

Xu et al. untersuchte die Bildung von wasserlöslichen Ölen und Schweröl während der hydrothermalen Behandlung von Sägemehl aus Kiefernholz sowie die Auswirkungen von Zusätzen auf den Reaktionsverlauf unter nah- und überkritischen Reaktionsbedingungen. Durch Zusatz von basischen Salzen wie $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und FeSO_4 konnte die Schwerölausbeute in einem Temperaturbereich von 280 - 340 °C gesteigert werden. So stieg die Ausbeute an Schweröl bei einer Temperatur von 300 °C und einer Reaktionszeit von 30 Minuten von 30 % ohne Zusatz auf 45 % mit Zusatz von $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Das erhaltene Schweröl weist einen Heizwert von 30 - 35 MJ kg^{-1} auf und besteht hauptsächlich aus Carbonsäuren und Phenolen. Eine Erhöhung der Temperatur auf 340 °C begünstigt die Bildung von gasförmigen Produkten.

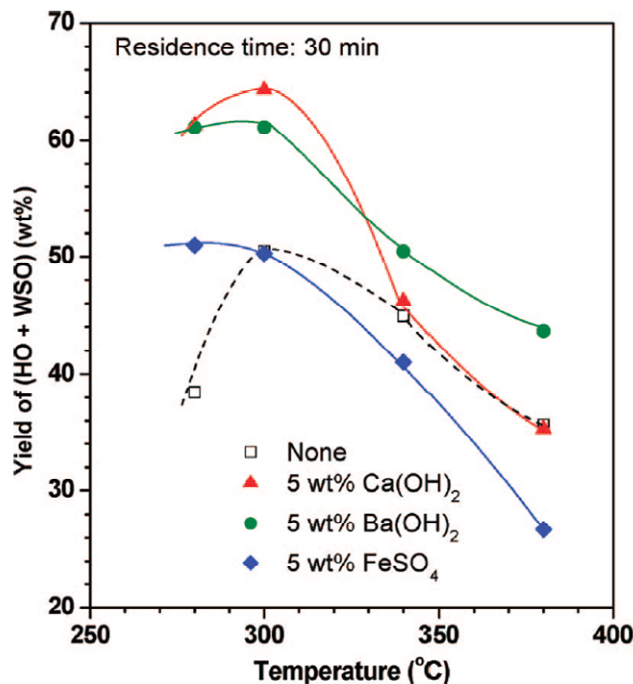


Abbildung 3-30: Ausbeute der organischen Flüssigprodukte (HO=Heavy Oil und WSO=Water Soluble Oil) mit und ohne Zusatz von Katalysatoren bei einer Reaktionszeit von 30 min [Xu-2008].

Durch Zugabe von FeSO_4 wird die Ausbeute an Schweröl verringert und die Gasbildung verstärkt. Den Einfluss von weiteren Zusätzen wie NaOH , Na_2CO_3 , KOH und K_2CO_3 auf die Hydrothermale Verflüssigung von Kiefersägespänen untersuchte Karagöz et al. [Kar-2005a]. Bei einer Reaktionszeit von 15 Minuten und einer Temperatur von $280\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Bildung von öligen Komponenten begünstigt und die Kohleausbeute verringert. Zusätzlich kommt es durch Zugabe basischer Salze zur verstärkten Bildung von Methoxyphenolderivaten, während bei der hydrothermalen Behandlung ohne Zusätze vermehrt Alkylphenole gebildet werden. Auffällig ist auch der unterschiedlich starke Einfluss der verschiedenen Zusätze. Mit einer Reduzierung der Kohleausbeute von 42 % auf 4 % zeigt K_2CO_3 den stärksten Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Das Verhalten der verschiedenen Salze lässt sich mit ihren basischen Eigenschaften erklären [Kar-2005b].

Weitere Untersuchungen zur Veränderung von Buchen- und Kiefernholz während der hydrothermalen Behandlung führten Tjeerdsma et al. durch. Die Abnahme des pH-Werts mit steigender Reaktionstemperatur wird durch die bei hohen Temperaturen begünstigte Deacetylisierung von Estergruppen begründet. Dies wird durch den Rückgang der Bandenintensität von Estergruppen in FTIR-Spektren bestätigt (Abbildung 3-31).

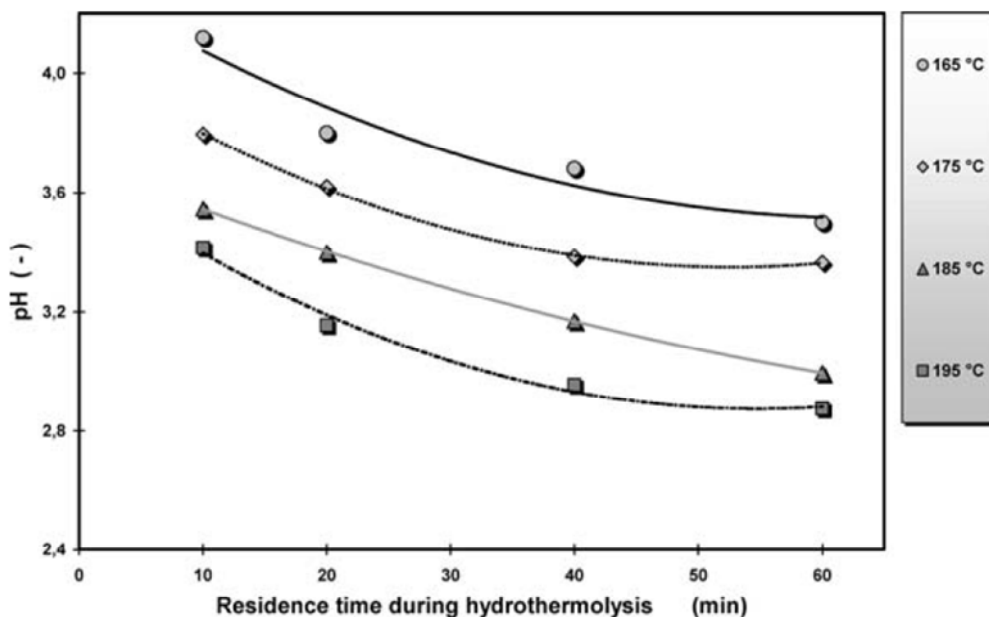


Abbildung 3-31: pH-Wert-Verlauf während der hydrothermalen Behandlung von Kiefernholz bei verschiedenen Temperaturen [Tje-2005].

Die Bildung von Säuren hat aufgrund ihrer katalytischen Wirkung auf Hydrolyse- und Eliminierungsreaktionen einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Die Abhängigkeit des pH-Werts von der Reaktionstemperatur untersuchten Hoekman et al. anhand der hydrothermalen Behandlung von Kiefern- und Tannenhölzern. Je nach Reaktionsbedingungen wurden 50 bis 70 % (g g^{-1}) des Ausgangsmaterials zu Feststoff, 5 bis 12 % (g g^{-1}) zu nicht

kondensierbaren Gasen und 12 - 15 % (g g^{-1}) zu wasserlöslichen Produkten umgewandelt. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur wird die Bildung von gasförmigen Produkten zu Lasten der Feststoffausbeute begünstigt. Aufgrund der höheren Energiedichte der bei hohen Temperaturen erhaltenen Feststoffe verringert sich die Energieausbeute jedoch nur gering. Die Ausbeute an wasserlöslichen Komponenten zeigt im untersuchten Bereich keine Temperaturabhängigkeit. Mit steigender Temperatur sind eine Verschiebung der wasserlöslichen Produkte von Zuckern hin zu Säuren und ein damit verbundenes Absinken des pH-Wertes zu beobachten. Die Reaktionstemperatur besitzt verglichen mit der Reaktionsdauer einen starken Einfluss auf die Produktverteilung sowie chemischen Eigenschaften der Produkte. Längere Reaktionszeiten begünstigen die Bildung von Gasen und flüssigen Produkten, während die Feststoffausbeute gemindert wird [Hoe-2011].

Tabelle 3-8: Darstellung der Massenausbeute an Gas, Feststoff und Flüssigkeit sowie der Energieausbeute des Feststoffs [Hoe-2011].

	Reaktionsdauer von 30 min				
	215 °C	235 °C	255 °C	275 °C	295 °C
Produktfraktion					
CO ₂		7,9	7,9	10,1	11,1
CO		0,0	0,6	0,6	0,7
Wasserlösliche Komponenten	13,0	12,6	14,9	13,0	12,3
Feststoff	69,1	63,7	50,3	50,9	50,1
Feststoffdaten					
Energiegehalt / MJ kg^{-1}	22,58	24,27	28,26	29,01	29,52
Massenausbeute / % (g g^{-1})	69,1	63,7	50,3	50,9	50,1
Energiedichte	1,11	1,19	1,39	1,43	1,45
Energieausbeute / %	76,7	76,1	70,0	72,7	72,8

Die Bildung von Säuren beobachteten Sundqvist et al. auch bei der hydrothermalen Behandlung von Birkenhölzern. Die Konzentration der entstehenden Ameisen- und Essigsäure bleiben auch bei längeren Reaktionszeiten und -temperaturen konstant. Aufgrund des Konzentrationsverlaufs wird die Bildung der Säuren durch die Deacetylierung von Hemicellulose erklärt [Sun-2006].

Guiotoku et al. konnte zeigen, dass die mikromorphologischen Eigenschaften von Kiefernholz durch eine hydrothermale Behandlung nicht beeinflusst werden. Trotz einer Steigerung des Kohlenstoffgehalts von 45,0 % (g g^{-1}) im Ausgangsmaterial auf 60 % (g g^{-1}) im Produkt nach einer hydrothermalen Behandlung bei einer Temperatur von 200 °C für 60 Minuten, zeigte die mikromorphologische Struktur keine Veränderung. Während der Kohlenstoffgehalt durch längeren Reaktionszeiten von 120 Minuten auf 64,7 % (g g^{-1}) anstieg, konnten in der Morphologie der erhaltenen Produkte keine Änderungen beobachtet werden.

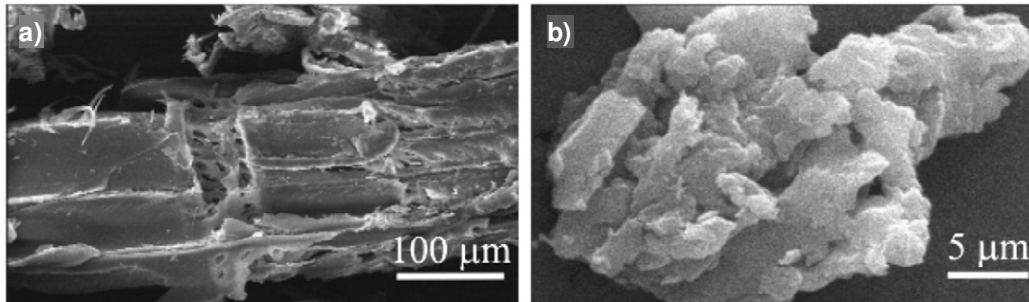


Abbildung 3-32: SEM-Aufnahmen von unbehandeltem (a) und hydrothermal bei 200 °C für 240 min hydrothermal behandeltem Kiefernholz [Gui-2009].

Aus dem geringer werdenden H/C- und O/C-Verhältnis mit zunehmender Reaktionszeit lässt sich eine Zunahme der aromatischen Strukturen ableiten. Verglichen mit der hydrothermalen Umsetzung von Cellulose sind bei der Umsetzung von Lignin zu geringeren Änderungen im H/C- und O/C-Verhältnis. Dies ist auf das bereits Vorhandensein von aromatischen Strukturen im Lignin zurück zu führen [Gui-2009].

Dies wird ebenfalls durch Untersuchungen von Kruse et al. bestätigt. So konnte der Kohlenstoffgehalt von 66 % (g g^{-1}) im Ausgangsmaterial durch eine hydrothermale Behandlung von Lignin bei einer Temperatur von 250 °C lediglich auf 76,6 % (g g^{-1}) im Produkt gesteigert werden. Aus der Struktur des Ausgangsmaterials werden Teile herausgelöst wodurch kegelförmige Aushöhlungen entstehen [Kru-2005].

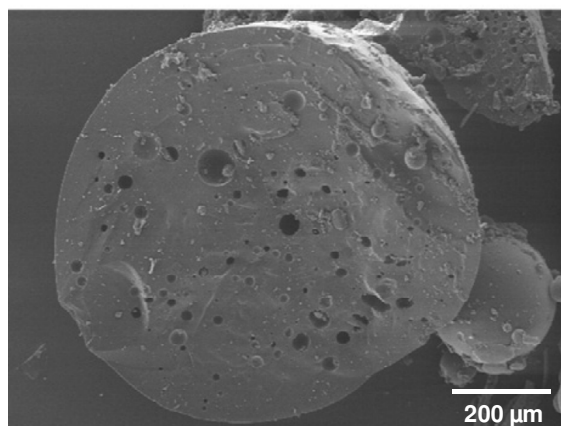


Abbildung 3-33: SEM-Aufnahme von hydrothermal gebildeter Kohle aus Stroh [Fun-2013].

Durch die Kombination von eigenen Ergebnissen und den oben aufgeführten Erkenntnissen konnten Fang et al. ein genaueres Reaktionsschema der während der hydrothermalen Behandlung von Lignin ablaufenden Prozesse aufstellen (Abb. 3-34). In überkritischem Wasser zersetzt sich Lignin Hydrolyse und Dealkylierungsreaktionen zu niedermolekularen Fragmenten und Formaldehyd. Durch Reaktion dieser Bausteine mit Formaldehyd kommt es zur Bildung von größeren Fragmenten [Fan-2008].

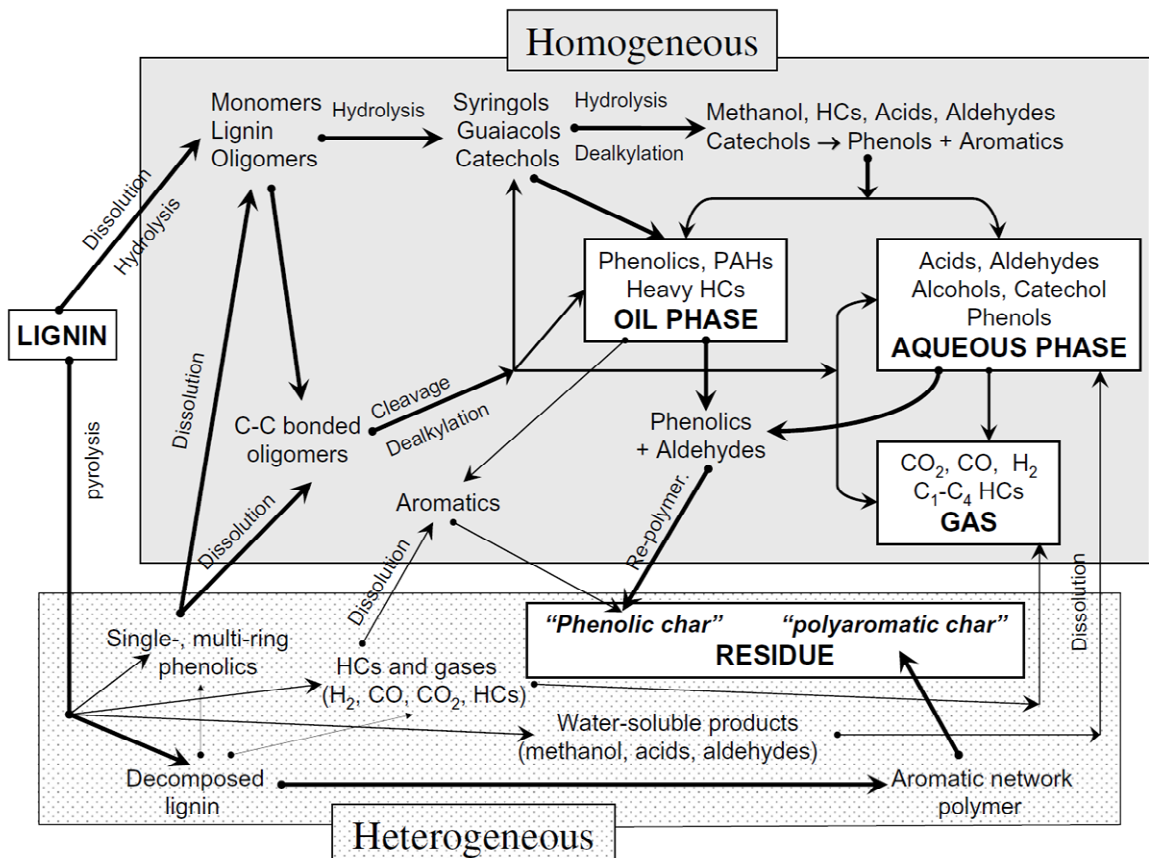


Abbildung 3-34: Reaktionspfade der Zersetzung von gelöstem und ungelöstem Lignin bei der hydrothermalen Behandlung [Fan-2008].

Dabei unterscheiden sich die Reaktionswege von gelösten und ungelöstem Lignin und Oligomeren. So reagieren die Etherbindungen gelöster Fragmente hydrolytisch zu monoaromatischem phenolischem Öl (Syringole, Guajacole, u. a.). Diese können weiter hydrolysieren und dealkylieren. Die dabei entstehenden Catechole können zu Phenolen und Aromaten zersetzt werden. Aus diesen aromatischen Bausteinen bilden sich schrittweise polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlen. Bei hohen Temperaturen kommt es zusätzlich durch Spaltung von C-C-Bindungen in den Oligomeren und Lignin zur direkten Bildung von Mono- und Polyphenolen. Kohlenwasserstoffe, gasförmige und gelöste Produkte bilden sich durch Dealkylierungsreaktionen.

Bei langen Reaktionszeiten können Phenole mit Aldehyden repolymerisieren und phenolische Kohle bilden. Die ungelösten Bestandteile werden pyrolysiert und zersetzen sich in gasförmige Produkte, Kohlenwasserstoffe, Phenole und wasserlösliche Produkte.

Fang et al. unterscheiden in ihrem Reaktionsschema zwei strukturell unterschiedliche Produkte der hydrothermalen Umsetzung von Lignin. Zum einen die phenolische Kohle, welche durch Repolymerisation von Phenolen mit Aldehyden in der wässrigen Phase entsteht und zum anderen die polyaromatische Kohle, welche aus der Umsetzung von ungelösten Lignin und Oligomeren hervorgeht. Es wird angenommen, dass beide Kohlen bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten zu einer hocharomatischen Kohle umgewandelt wird [Fan-2008].

3.2.6 Hydrothermale Carbonisierung von Fetten und Ölen bzw. Glycerin

Öle und Fette werden in der Literatur in Verbindung mit der HTC nicht erwähnt. Dies ist mit der geringen Reaktivität insbesondere von Fettsäuren zu erklären. Aufgebaut sind Fette aus dreifach mit Fettsäuren veresterten Glycerin. Ravber et al. behandelten Triglyceride unter hydrothermalen Bedingungen und konnten bis zu einer Temperatur von 200 °C keine Reaktion beobachten. Erst mit höheren Temperaturen kam es zur hydrolytischen Spaltung der Triglyceride [Rav-2015].

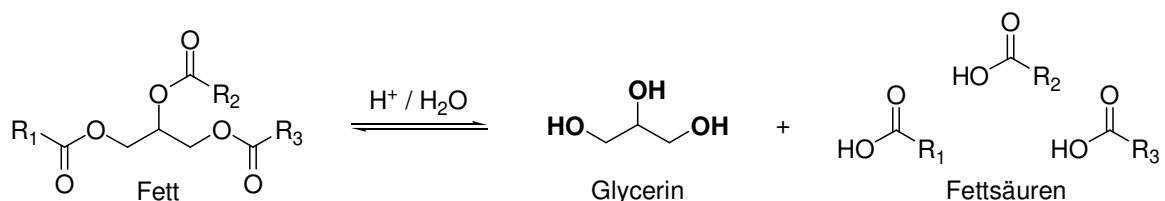


Abbildung 3-35: Säurekatalysierte hydrolytische Spaltung von Fett.

Die so freigesetzten Fettsäuren zeigten selbst bei Temperaturen von 240 °C keine Reaktion. Die hydrolytische Spaltung von Sonnenblumenöl untersuchten Alenezi et al. bei verschiedenen Temperaturen und einem Druck von 20 MPa. Die Ausbeuteverläufe sind in Abbildung 3-36 abgebildet.

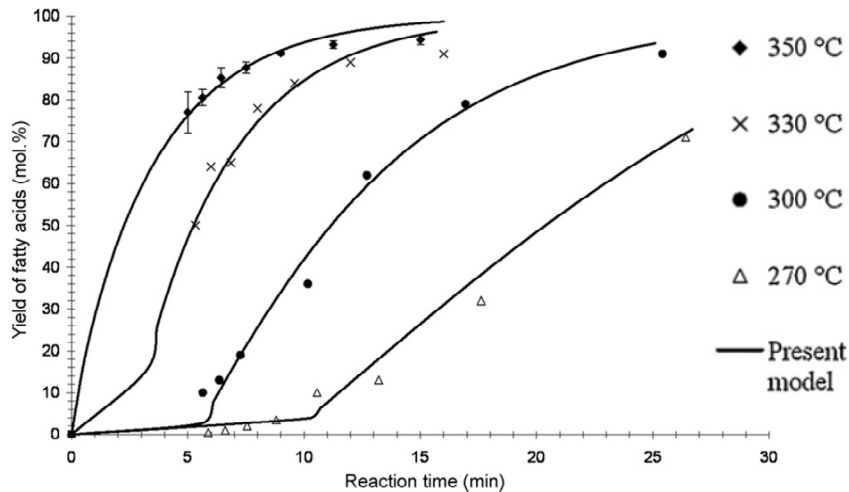


Abbildung 3-36: Hydrolytische Spaltung von Sonnenblumenöl unter hydrothermalen Bedingungen inklusive modellierter Ausbeuteverläufe [Ale-2009].

Mit steigender Temperatur wird die Spaltung des Sonnenblumenöls rapide beschleunigt, sodass bei einer Temperatur von 350 °C ein Umsatz von über 90 % erreicht wird. Dies ist mit den sich mit steigender Temperatur ändernden Eigenschaften des Wassers zu erklären. Durch die Temperaturerhöhung kommt es zu einem Anstieg der Oxoniumionen im Wasser und die Spaltung der Triglyceride wird gefördert [Ale-2009].

In Versuchen mit Palmitin- (Hexadecan-) und Ölsäure (9-cis-Octadecensäure) konnte selbst bei Temperaturen von 370 °C in nahkritischem Wasser keine Decarboxylierung der Fettsäuren detektiert werden [Jie-2011].

Das in Fetten enthaltene Glycerin gewinnt durch die zunehmende Biodieselproduktion stetig an Bedeutung. Für die Herstellung von Biodiesel werden Fette mit Methanol umgeestert um den Methylfettsäurester als Kraftstoff zu erhalten [Leh-2008].

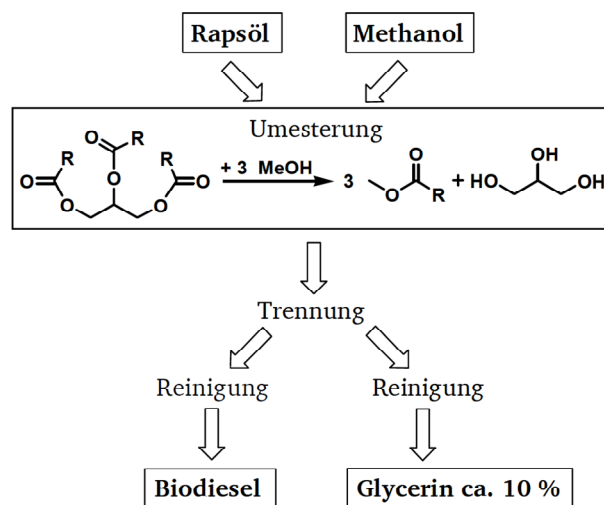


Abbildung 3-37: Umsetzung von Pflanzenölen mit Methanol zur Herstellung von Biodiesel (R = Ölsäuren wie Stearin-, Öl-, Linol-, Linolensäure...) [Leh-2008].

Zurück bleibt dabei ein teilweise stark mit Wasser, Salzen und unreaktiertem Alkohol verunreinigtes Glycerin, welches als Koppelprodukt rund 10 % (g g⁻¹) der produzierten Biodieselmenge ausmacht [Ger-2005]. Aus Glycerin können zwar hochwertige Produkte, wie Acrolein, Allylalkohol, Acetaldehyd, Ethanol, etc. hergestellt werden, jedoch müssen dazu zunächst die Verunreinigungen aus dem Biodieselprozess entfernt werden [Qad-2011]. Daher ist die energetische Nutzung des verunreinigten Glycerins über hydrothermale Prozesse im Focus der Forschung [Guo-2013].

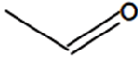
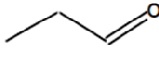
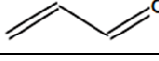
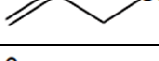

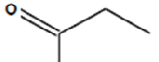
Der Abbau von Glycerin in wässrigen Lösungen unter hohem Druck ist bereits in der Literatur beschrieben. So wurde von Bühler et al. die Pyrolyse von Glycerin im nahkritischen Wasser bei Temperaturen von 350 - 475 °C untersucht. Die Versuche wurden im Rohrreaktor mit Verweilzeiten von 32 bis 165 Sekunden und Drücken von 25 - 45 MPa durchgeführt. Hierbei wurden Umsätze von 0,4 bis 31 % erreicht. Die Hauptprodukte des Glycerinabbaus waren Methanol, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein, Allylalkohol, Ethanol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff. Es wurde postuliert, dass der Abbau von Glycerin nach zwei Reaktionswegen ablaufen kann: Radikalisch und ionisch. Der radikalische Abbau findet bevorzugt im überkritischen Wasser statt, während der ionische Abbau im subkritischen Wasser bevorzugt scheint. In Tabelle 3-1 sind die über einen ionischen Mechanismus ablaufenden Reaktionstypen dargestellt [Büh-2002].

Tabelle 3-9: Reaktionstypen für den Abbau von Glycerin [Büh-2002].

Reaktionstyp	Beispiel
Autoprotolyse	$2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
Protonierung	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Deprotonierung durch OH ⁻	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HO}^- \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{O}^- \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Dehydratation	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH}_2^+ \quad \text{OH} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Keto-Enol-Tautomerie	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Acetalisierung	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} + \text{H}-\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \begin{array}{c} \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
Aldolkondensation	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} + \text{H}-\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{HO}^-} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

Guo et al. beschreiben die Vergasung von Glycerin im überkritischen Wasser bei Temperaturen von 480 - 600 °C und einem Druck von 25 MPa. Dabei wurden Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein, Allylalkohol, Hydroxyaceton als Produkte identifiziert. Wobei Acetaldehyd das Hauptprodukt in der Flüssigphase darstellt [Guo-2013].

Tabelle 3-10: Reaktionsintermediate aus dem hydrothermalen Abbau von Glycerin [Guo-2013].

Komponente	Struktur
Acetaldehyd	
Propionaldehyd	
Acrolein	
Allylalkohol	
Hydroxyaceton	
Propansäure	

In der Gasphase wurde Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan detektiert und quantifiziert. Aus kinetischen Messungen wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor für die konkurrierenden Reaktionen Pyrolyse und Dampfreformierung ermittelt. Die Aktivierungsenergie lag hierbei für die Pyrolyse bei 50 - 60 kJ mol⁻¹ beziehungsweise 110 - 115 kJ mol⁻¹ für die Dampfreformierung. Hieraus wird eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Dampfreformierung geschlussfolgert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Wassergas-Shift-Reaktion bei der hydrothermalen Vergasung von Glycerin ist sehr gering und könne durch Zugabe von Alkalikatalysatoren stark gesteigert werden [Guo-2013].

Die Synthese von Acrolein aus Glycerin in Hochtemperatur Wasser wird von Watanabe et al. beschrieben. Hier wurde die Umsetzung von Glycerin zu Acrolein bei Temperaturen von 300 °C bis 400 °C bei Drücken von 25 bis 34,5 MPa durchgeführt. Durch Zusatz von Schwefelsäure wurden Umsätze von bis zu 90 % bei einer Selektivität von 80 % erreicht. Ohne Schwefelsäurezusatz war die Abbaurrate von Acrolein stets größer als die Bildungsrate, wodurch kein Acrolein erhalten wurden [Wat-2005].

Glycerin wird in subkritischem Wasser hauptsächlich über ionische Prozesse abgebaut [Guo-2013]. Hierbei wird vor allem die Bildung von Acrolein und Acetaldehyd als Reaktionsprodukte beschrieben. Die Reaktion zu Acrolein bzw. Acetaldehyd läuft über diverse

Stufen und ist in Abbildung 3-38 dargestellt.

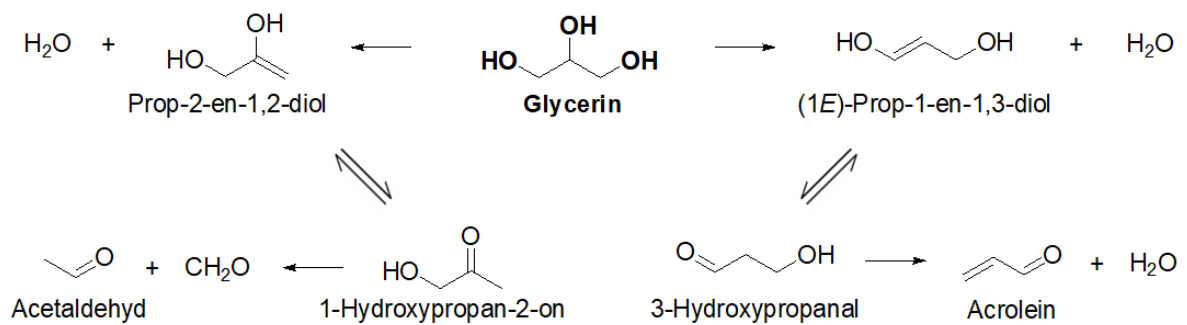


Abbildung 3-38: Dehydratisierung von Glycerin zu Acrolein, Acetaldehyd und Formaldehyd [Bar-2011].

Glycerin kann entweder an einer primären oder sekundären Hydroxylgruppe protoniert werden. Durch die nachfolgende Dehydratisierung entsteht für die Protonierung an der primären Alkoholgruppe 1-Hydroxypropan-2-on über Keto-Enol-Tautomerie aus einer Enolzwischenstufe. Bei der Dehydratisierung des sekundären Alkohols bildet sich 3-Hydroxypropanal, ebenfalls aus dem tautomeren Enol. 3-Hydroxypropanal reagiert durch erneute Protonierung und Dehydratisierung zum Acrolein. 1-Hydroxypropan-2-on reagiert nach einer Retroaldolreaktion zu Acetaldehyd und Formaldehyd. Aus der Reaktion von Glycerin mit Acetaldehyd und Formaldehyd bildet sich 2-Methyl-5-Hydroxy-1,3-Dioxan bzw. 5-Hydroxy-1,3-Dioxan. Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 3-39 aufgeführt.

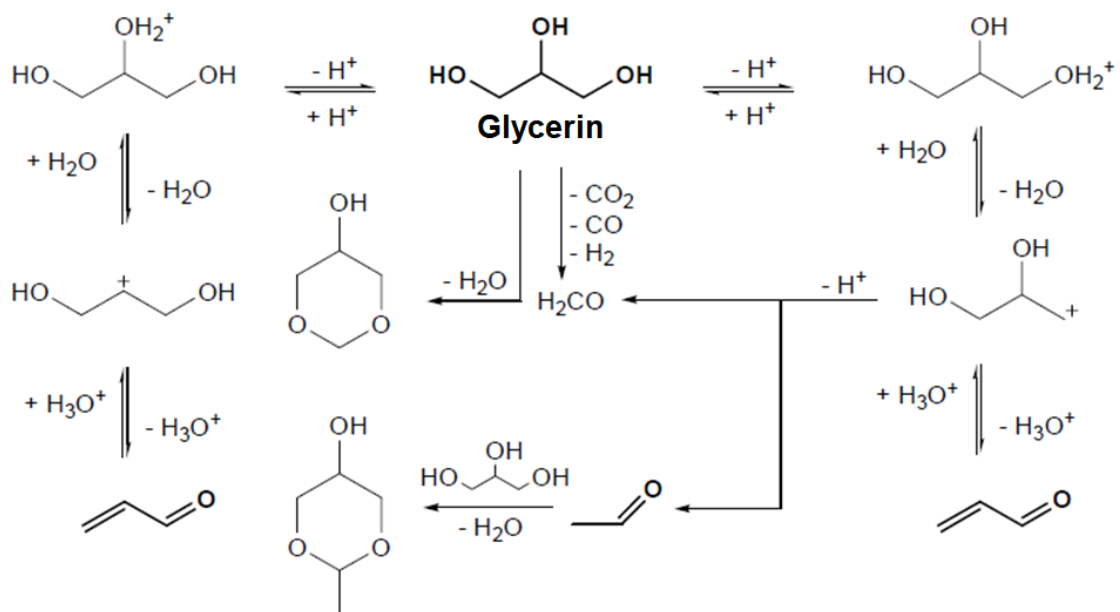


Abbildung 3-39: Reaktionsmechanismus nach Ott auf Grundlage von Bühl [Leh-2008], [Ott-2006].

Auf Grund der hohen Reaktivität kann Acrolein, welches eines der Hauptprodukte aus der Dehydratisierung von Glycerin ist, zahlreiche Reaktionen eingehen. Acrolein und seine Reaktionsprodukte können wegen ihrer hohen Funktionalität große Strukturen aufbauen [Leh-2008].

4 Experimentelles

In diesem Abschnitt wird auf die verwendeten Apparaturen, die Durchführung und die analytischen Untersuchungsmethoden eingegangen. Neben Feststoffen entstehen bei der hydrothermalen Behandlung von Modellsubstanzen lösliche Produkte in einer wässrigen Phase sowie Gase. Die einzelnen Phasen werden zunächst voneinander separiert und einzeln untersucht. Die angewandten Untersuchungsmethoden sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

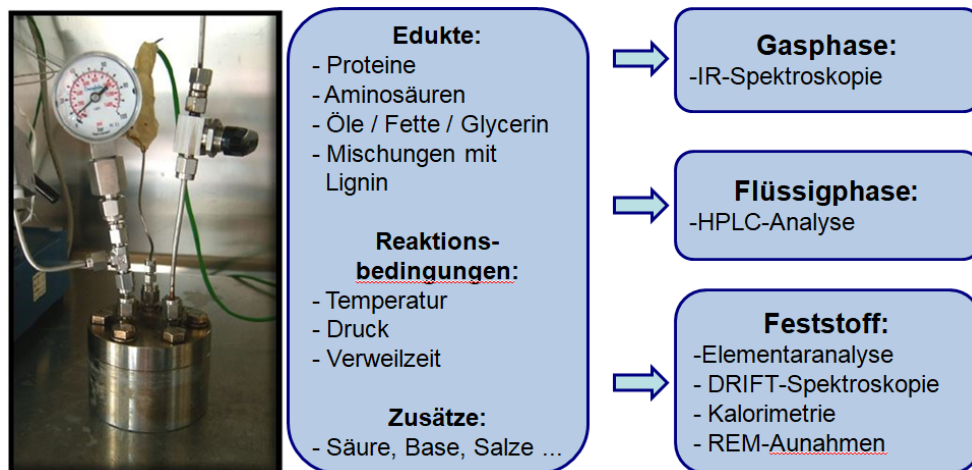


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung der durchgeführten Experimente und die entsprechenden Analysemethoden.

In Folgenden werden die verwendeten Reaktorsysteme sowie die Analysemethoden vorgestellt.

4.1.1 Reaktorsysteme

Die Experimente zur Hydrothermalen Carbonisierung werden in verschiedenen Edelstahl-Autoklaven durchgeführt. Diese unterscheiden sich durch ihre Reaktionsvolumina und der Druck- und Temperaturbeständigkeit. Die verschiedenen Reaktorsysteme lassen sich wie folgt beschreiben:

Autoklaven (40 mL)

Der Edelstahl-Autoklav mit einem Volumen von 40 mL hält Drücken von 400 bar und einer Temperatur von 400 °C stand. Zum Beheizen des Reaktors wird ein passgenauer Aluminiumblock verwendet, welcher durch vier darin befindliche Heizpatronen (je 500 W) beheizt wird. Gesteuert werden die Heizpatronen über einen Temperaturregler (*Eurotherm Regler Typ 808* bzw. *Laborregler LTR 2500S* der Firma *Juchheim Solingen*), welcher über Thermoelemente mit dem Heizblock und der Reaktorlösung verbunden ist. Die Temperaturregelung bzw. -kontrolle erfolgt über zwei Thermoelemente (Typ K). Dabei ist ein

Thermoelement mit dem Heizblock verbunden, das andere ragt in die Reaktionslösung hinein. Der Reaktor selbst besteht aus einem Unterteil und einem Deckel, der mit drei 1/8“ Schweißanschlüssen versehen ist. An ihnen sind ein Gaseinlass, welcher in das Reaktionsgemisch ragt, sowie ein Gasauslass mit Nadelventil angeschlossen. Dadurch kann das Reaktionsgemisch mit Inertgas gespült und über das Nadelventil Proben der Gasphase entnommen werden. Der sich über der Reaktionsmischung aufbauende Druck kann über ein am Gaseinlass angeschlossenes Manometer abgelesen werden. Bis zu einer Temperatur von 250 °C werden Teflondichtungen zum Dichten des Reaktors verwendet. Bei höheren Temperaturen kommen Graphitdichtungen zum Einsatz. Durch ein Magnetstäbchen und ein Hochleistungs-Magnetrührer (Eigenanfertigung) wird eine gute Durchmischung des Reaktionsgemisches gewährleistet.

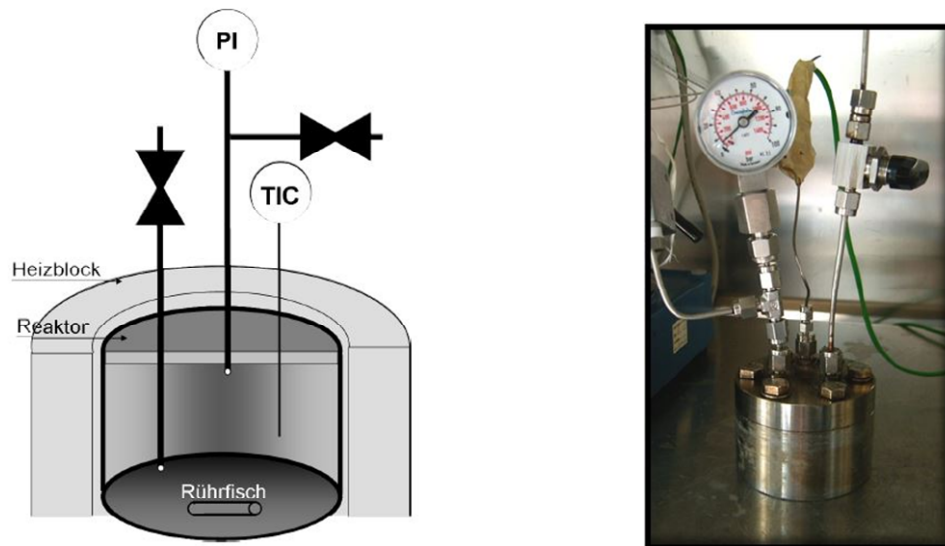


Abbildung 4-2: Schematischer Aufbau (links) und Bild (rechts) des verwendeten Autoklaven.

Der Reaktor wird jeweils mit 3 g der jeweiligen Modellkomponente befüllt und mit destilliertem Wasser auf 30 g aufgefüllt, wodurch ein Masseanteil von 10 % (g g^{-1}) der Modellkomponente erreicht wird. Danach wird der Autoklav verschlossen und das Reaktionsgemisch für 20 min mit Helium inertisiert. Anschließend wird der Autoklav in den vorgeheizten Heizblock aus Aluminium gestellt und das Thermoelement an einen Temperaturregler angeschlossen. Nach der Reaktionszeit wird der Autoklav in einem Wasserbad abgekühlt. In Abbildung 4-3 ist der Temperaturverlauf beim Abkühlen und Aufheizen sowie die damit verbundene Definition der gemessenen Reaktionszeit dargestellt.

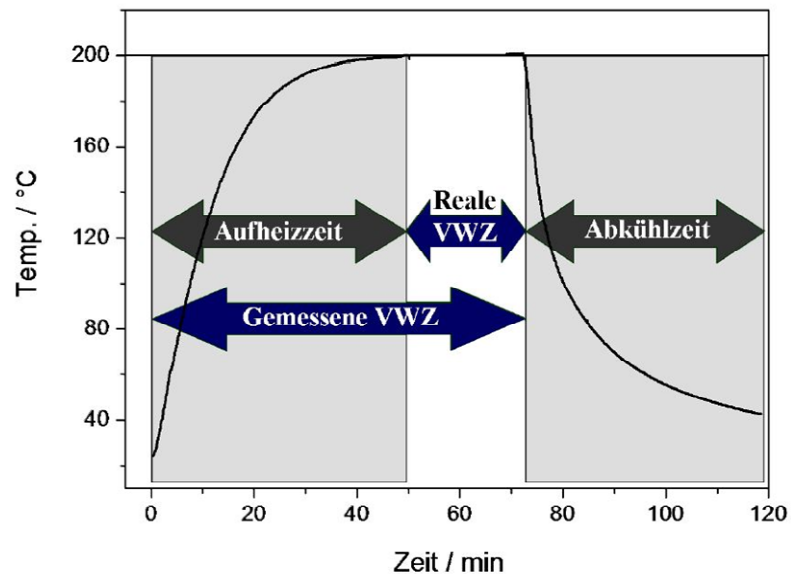


Abbildung 4-3: Aufheizverhalten des Autoklaven und Definitionen der Reaktionszeiten.

Nach dem Abkühlen wird die entstandene Gasphase via IR-Spektroskopie analysiert. Die Flüssigphase wird mit zwei verschiedenen HPLC-Systemen analysiert und der Feststoff über Elementaranalysen und DRIFT-Spektroskopie charakterisiert.

Autoklaven 4 mL

Zusätzlich werden kinetische Messungen in kleineren Autoklaven durchgeführt. Diese besitzen ein Reaktorvolumen von $4,5 \text{ cm}^3$ und sind in Abbildung 4-4 dargestellt. Die Autoklaven werden jeweils mit 3 g der 10 %igen (g g^{-1}) Lösung bzw. Suspension der Modellkomponente in Wasser befüllt und verschlossen. Danach werden Autoklaven in den vorgeheizten Heizblock aus Aluminium gestellt, welcher über vier Heizpatronen (je 500 W) beheizt wird. Es können zwölf Autoklaven zeitgleich in den Heizblock gestellt werden.

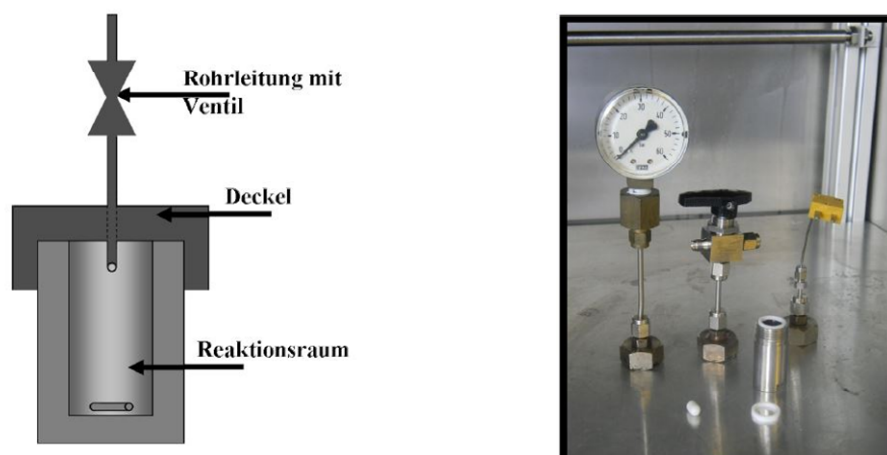


Abbildung 4-4: Schematischer Aufbau (links) und Bild (rechts) des verwendeten Autoklaven.

Diese Autoklaven besitzen am Deckel nur einen Schweißanschluss, an dem entweder ein Zwei-Wege-Hahn, ein Thermoelement oder ein Manometer angeschlossen werden kann. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Reaktoren im Wasserbad gequench und die Flüssig- und Festphase analog zu den 40 mL Reaktoren aufgearbeitet.

4.1.2 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe werden Elementaranalysen mit dem Gerät VarioEL III CHN der Firma Elementar Analysensysteme durchgeführt. Dazu werden jeweils 2,5 mg der Proben in eine Zinnkapsel eingewogen. Anschließend werden die Proben in einem Heizofen bei 1000 - 1200 °C in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Das entstehende Gas wird mit einem Inertstrom aus Helium durch ein beheiztes Reduktionsrohr mit Silberwolle geleitet, wobei der mitgeführte Sauerstoff gebunden wird und eine Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff stattfindet. Die anschließende Auftrennung der gasförmigen Stoffe N₂, CO₂ und H₂O findet in einer Adsorptionssäule chromatographisch statt. Zunächst wird der nicht adsorbierte Stickstoffstrom mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors erfasst. Anschließend wird die Adsorptionssäule über ein Heizprogramm erhitzt, sodass die Bestandteile CO₂ und H₂O getrennt voneinander desorbieren und im Detektor erfasst werden. Zur genaueren Bestimmung der Elementarzusammensetzung werden Doppelbestimmungen durchgeführt. Da eine Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Probe mit dieser Apparatur nicht möglich ist, wurde er aus der Differenz zu 100 % bestimmt.

4.1.3 HPLC-Systeme

Die wässrige Phase wird mit zwei verschiedenen HPLC-Systemen untersucht. Es kommen ein HPLC-System der Firma Varian und eines der Firma Shimadzu zum Einsatz. Um die in der Flüssigphase vorhandenen Stoffe zu quantifizieren, werden Kalibrierungen mit den einzelnen Reinsubstanzen vorgenommen.

Varian

Das HPLC-System der Firma Varian wird mit der Software Galaxie bedient. Als Eluent dient bidestilliertes Wasser mit 0,002 mol L⁻¹ Schwefelsäure. Mit Hilfe der HPLC-Pumpe (Varian ProStar 215) wird der Eluent mit 0,5 mL min⁻¹ über die Säule (Typ Vertex Plus Column) der Firma EuroKat gepumpt, welche auf 25 °C temperiert ist. Die Dosierung der Proben erfolgt über einen Autosampler (Typ Basic Marathon) der Firma Spark. Dabei werden jeweils 20 µL

der Probe auf die Säule aufgegeben. Zur Detektion der einzelnen Substanzen kommt ein RI-Detektor (RI ProStar 350) der Firma Varian zum Einsatz. Bevor die Flüssigphase der HTC-Versuche auf das HPLC-System aufgegeben wird, werden die Proben mit einem Ionentauscher (Amberlite IR-120) behandelt.

Shimadzu

Das HPLC-System der Firma Shimadzu besteht aus einem Autosampler (SIL-20AC), einer Pumpe (LC-20AD, einem RI-Detektor (RID-10A) und einem UV/VIS-Detektor (SPD-M20A), die über einen System-Controller (CBM-20A) mit der Software LC-Solution gesteuert wird. Als Trennsäule kommt eine auf 40 °C temperierte MultoHigh 100 RP18-5 μ zum Einsatz. Der Eluent setzt sich zu 80 % (L L⁻¹) aus einer 0,002 mol L⁻¹ Lösung von Schwefelsäure in bidestilliertem Wasser und zu 20 % (L L⁻¹) Acetonitril zusammen und wird mit einem Volumenstrom von 0,5 mL min⁻¹ über die Trennsäule gepumpt. Es werden jeweils 20 μ L der Probe auf die Säule aufgetragen.

4.1.4 IR-Gas-Analyse

Die Analyse der Gasphase wird mit einem Gasphasen-Infrarot-Spektrometer vom Typ Alpha der Firma Bruker durchgeführt. Dabei wird zunächst die Messzelle mit Stickstoff gespült und ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Die sich während der Reaktion gebildete Gasphase wird danach über ein am Reaktor befindliches Nadelventil in die Gasmesszelle geleitet und das Probenspektrum aufgenommen. Über die Software OPUS der Firma Bruker wird das Hintergrundspektrum vom Probenspektrum abgezogen und ausgewertet. Der Messbereich der aufgenommenen Spektren beträgt 5000 - 500 cm⁻¹ bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹. Insgesamt werden jeweils 100 Scans zu einem Spektrum zusammengefasst.

4.1.5 DRIFT-Spektroskopie

Bei der Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie, kurz DRIFTS genannt, handelt es sich um eine spezielle Methode der IR-Spektroskopie. Im Gegensatz zu den gängigen IR-Messmethoden, bei denen die transmittierte Strahlung gemessen wird, wird bei der DRIFT-Spektroskopie die diffus reflektierte Strahlung gemessen. Verwendet wird ein DRIFT-Spektrometer der Firma Bruker (*Vertex 30*). Der IR-Strahl wird über zwei Spiegel in das Praying-Mantis-Spiegelsystem Firma (*Harrick Scientific Co.*) gelenkt und durch ein Fenster bestehend aus Zinkselenid in den Probenraum auf die Probe fokussiert. Das Praying-Mantis-

Spiegelsystem besteht aus vier Umlenk- und zwei Ellipsoidspiegeln, die wie in Abbildung 4-5 angeordnet sind.

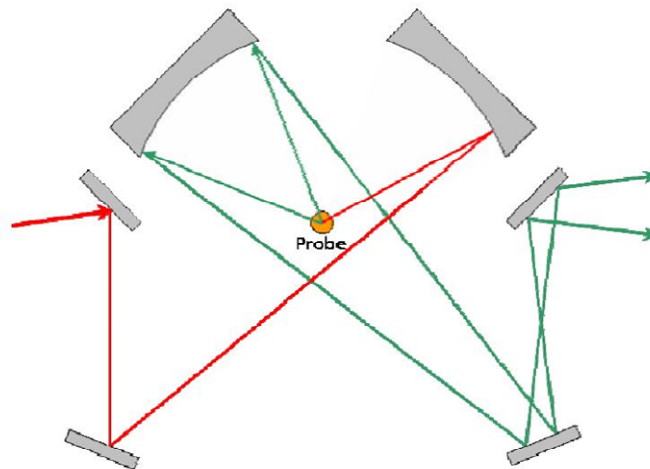


Abbildung 4-5: Prinzip des Strahlengangs im Praying-Mantis-Spiegelsystem (rot: einfallende IR-Strahlung, grün: an Probe diffus reflektierte Strahlung).

Die Probe befindet sich in dem Probenraum, der in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Dieser verfügt über eine Gaszu- und -abfuhr und kann auf bis zu 350 °C erhitzt werden. Auf dem beheizbaren Probenstempel wird ein Probenteller mit zwei Vertiefungen positioniert. In die eine wird die Referenzprobe (hier KBr), in die andere die zu vermessende Probe eingefüllt. Nachdem der Probenraum verschlossen und für 30 min mit Stickstoff gespült wurde, wird die Messung begonnen. Hierzu wird der IR-Strahl durch das Zinkselenid-Fenster des Probenraums zuerst auf das KBr fokussiert. Die dabei reflektierte Strahlung gelangt durch das zweite Fenster wieder zu einem Ellipsoidspiegel. Dieser bündelt die Strahlung, welche über einen weiteren Spiegel zu einem MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) gelangt, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird.

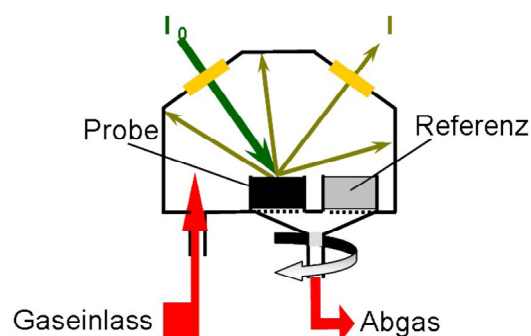


Abbildung 4-6: Messzelle der DRIFTS, in der die Probe sowie Referenz untersucht wird.

Bei jeder Messung werden 1000 Spektren in einem Wellenzahlbereich von 5000-500 cm^{-1} mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Dabei wird die Messzelle auf eine Temperatur von 25 °C temperiert. Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm *Opus 6.5* der Firma

Bruker, welche diese zu einem einzelnen Spektrum bündelt. Nach der Aufnahme des Referenzspektrums kann der Probenhalter im Probenraum durch einen Stellmotor gedreht und die Probe vermessen werden.

4.1.6 Bombenkalorimetrie

Um die chemisch gespeicherte Energie der Feststoffe zu ermitteln, werden mit einem Bombenkalorimeter (Abbildung 4-7) der Marke *Julius Peters* Berlin NW 23 die Brennwerte (Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_v H^\ominus$) ermittelt. Hierzu werden 0,4 - 0,8 g der Kohle zusammen mit einem 8 cm langen Eisendraht zu einem Pressling verarbeitet. Anschließend wird das genaue Gewicht der Pille auf einer Analysenwaage bestimmt. Als nächstes wird der Eisendraht an die beiden Elektroden des Bombendeckels befestigt. Nach dem Verschließen der Bombe wird diese mit reinem Sauerstoff gespült und anschließend bis zu einem Druck von 25 bar mit Sauerstoff befüllt, wodurch eine vollständige Verbrennung der Substanz gewährleistet werden soll. Danach wird die Bombe in ein Kalorimetergefäß gestellt, das mit Wasser gefüllt ist und mit einem Rührer und einem Thermometer ausgestattet ist.

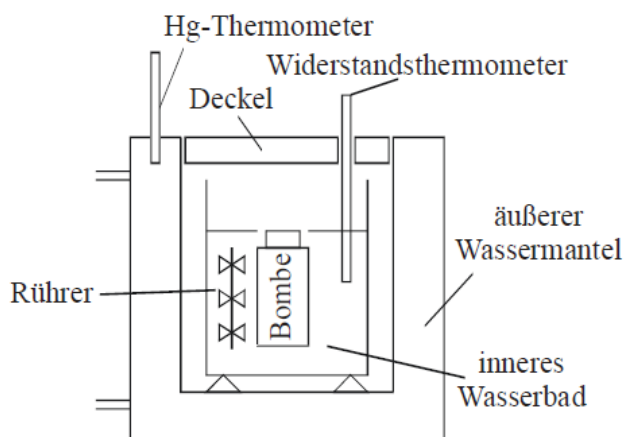


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des Bombenkalorimeters [Pra-2010].

Die Zündung der Bombe erfolgt durch einen elektrischen Impuls, der durch den zuvor befestigten Eisendraht fließt. Die bei der Verbrennung freigesetzte Energie führt zu einer Erwärmung des Wasserbads. Diese Temperaturveränderung wird mit Hilfe eines Thermoelements gemessen, welches das Signal in einen Spannungsverlauf umwandelt. Dieser Verlauf wird mit dem Programm *Metex* aufgezeichnet. Zur Kalibrierung des Bombenkalorimeters werden Messungen mit Benzoesäure durchgeführt, um aus der bekannten Verbrennungsenthalpie des Stoffes die Brennwerte der Kohlen zu bestimmen.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird auf die Erkenntnisse aus den Versuchen mit reinen Aminosäuren und Proteinen eingegangen. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse aus den hydrothermalen Untersuchungen der Mischungen von Aminosäuren/Lignin und Protein/Lignin vorgestellt. Zum Schluss werden auf die Untersuchungen von Ölen und Fetten sowie Glycerin eingegangen. Die einzelnen Themengebiete sind in Unterkapitel zusammengefasst und wie folgt gegliedert:

- Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäuren
- Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen
- Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure/Lignin Mischungen
- Hydrothermale Carbonisierung von Protein/Lignin Mischungen
- Hydrothermale Carbonisierung von Ölen und Fetten
- Hydrothermale Carbonisierung von Glycerin

In den jeweiligen Unterkapiteln wird genauer auf die jeweils durchgeführten Untersuchungen sowie die angewandten Analysemethoden eingegangen.

5.1 Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäuren

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung von reinen Aminosäuren vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die durchgeführten Versuche beschrieben. Die erhaltenen Feststoffe wurden mittels Elementaranalyse untersucht. Die Reaktionsprodukte in der Gasphase werden mit IR-Spektroskopie, die in der Flüssigphase via HPLC bestimmt. In Tabelle 5-1 sind die durchgeführten Versuche mit den reinen Aminosäuren aufgeführt. Die Reaktionstemperatur betrug jeweils 200 °C.

Tabelle 5-1: Übersicht der durchgeführten Versuche.

Aminosäure	Reaktionszeit / h
Glycerin	6; 12; 16; 20; 24
Prolin	20
Serin	20

5.1.1 Feststoffe

Von den untersuchten, löslichen Aminosäuren zeigt lediglich Serin bei der hydrothermalen Behandlung die Bildung einer festen Phase. Die entsprechenden Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst.

Tabelle 5-2: Ergebnisse der Elementaranalyse des erhaltenen Feststoffs bei der hydrothermalen Behandlung von Serin bei 200 °C und 20 h.

Aminosäure	C-Gehalt / % (g g ⁻¹)	N-Gehalt / % (g g ⁻¹)	H-Gehalt / % (g g ⁻¹)	O-Gehalt / % (g g ⁻¹)
Feststoff	68,11	10,26	7,16	14,48
Serin	34,29	13,23	6,71	45,67
Differenz	33,82	-2,97	0,44	-31,19

Es ist zu erkennen, dass der durch die HTC erhaltene Feststoff einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bei einem niedrigeren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt im Vergleich zu der Ausgangssubstanz Serin aufweist. Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse mit den angenommenen Reaktionen für Serin korrelieren sind die Differenzen in den Elementgehalten, welche die verschiedenen Reaktionen hervorrufen würden, in Tabelle 5-3 dargestellt.

Tabelle 5-3: Theoretische Differenzen im Elementargehalt abhängig der ablaufenden Reaktion.

Reaktion	Differenz C-Gehalt / % (g g ⁻¹)	Differenz N-Gehalt / % (g g ⁻¹)	Differenz H-Gehalt / % (g g ⁻¹)	Differenz O-Gehalt / % (g g ⁻¹)
Dehydratisierung	7,09	2,76	-0,93	-8,93
Dimerisierung	3,21	1,25	-0,42	-4,04
Cyclisierung	3,88	1,51	-0,51	-4,88
Retro-Aldolkondensation	0,00	0,00	0,00	0,00
Decarboxylierung	5,04	9,60	4,84	-19,48
Decarbonylierung	-3,12	4,84	2,44	-4,16
Iminhydrolyse	-0,46	-16,09	-1,21	17,76
Reduktive Desaminierung	5,72	-13,33	0,00	7,61
Nucleophile Desaminierung	-0,32	-13,33	-1,01	14,66

Die gemessenen Elementgehaltendifferenzen zwischen der HTC-Kohle und Serin können durch geeignete Kombination der verschiedenen Reaktionen erhalten werden. Hierbei muss allerdings mindestens eine Sauerstoffgehalt vermindernende Reaktion (Dehydratisierung, Dimerisierung, Cyclisierung, Decarboxylierung, Decarbonylierung) und eine Stickstoffgehalt vermindernende (Iminhydrolyse, reduktive Desaminierung, nucleophile Desaminierung) auftreten. Der hohe Verlust an Sauerstoffanteilen im Feststoff lässt allerdings schon die Vermutung zu, dass eine Decarboxylierung stattfindet. Die Tatsache, dass nur bei Serin als Ausgangssubstanz ein Feststoff auftritt, sollte mit dem hier zusätzlichen Reaktionspfad, welcher durch die Hydroxylgruppe entsteht, erklärbar sein. Allerdings führt dieser Reaktionspfad (Dehydratisierung) über 2-Iminpropansäure zu Brenztraubensäure. Diese beiden Substanzen sind mit Wasser mischbare Flüssigkeiten und erklären somit nicht das Auftreten eines Feststoffes. Außerdem entspricht der hohe Sauerstoffgehalt in Brenztraubensäure (54,5 % (g g^{-1})) bei weitem nicht dem im erhaltenen Feststoff gemessenen. Allerdings stellt sich die Frage warum nur bei Serin selbst eine Dehydratisierung auftreten sollte und nicht auch bei Folgeprodukten. Bedingung für die Dehydratisierung unter Bildung einer Doppelbindung ist dabei nur das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Wird das Reaktionsschema für Serin um diese Überlegungen erweitert, entstehen eine Vielzahl von ungesättigten Verbindungen (Abbildung 5-1).

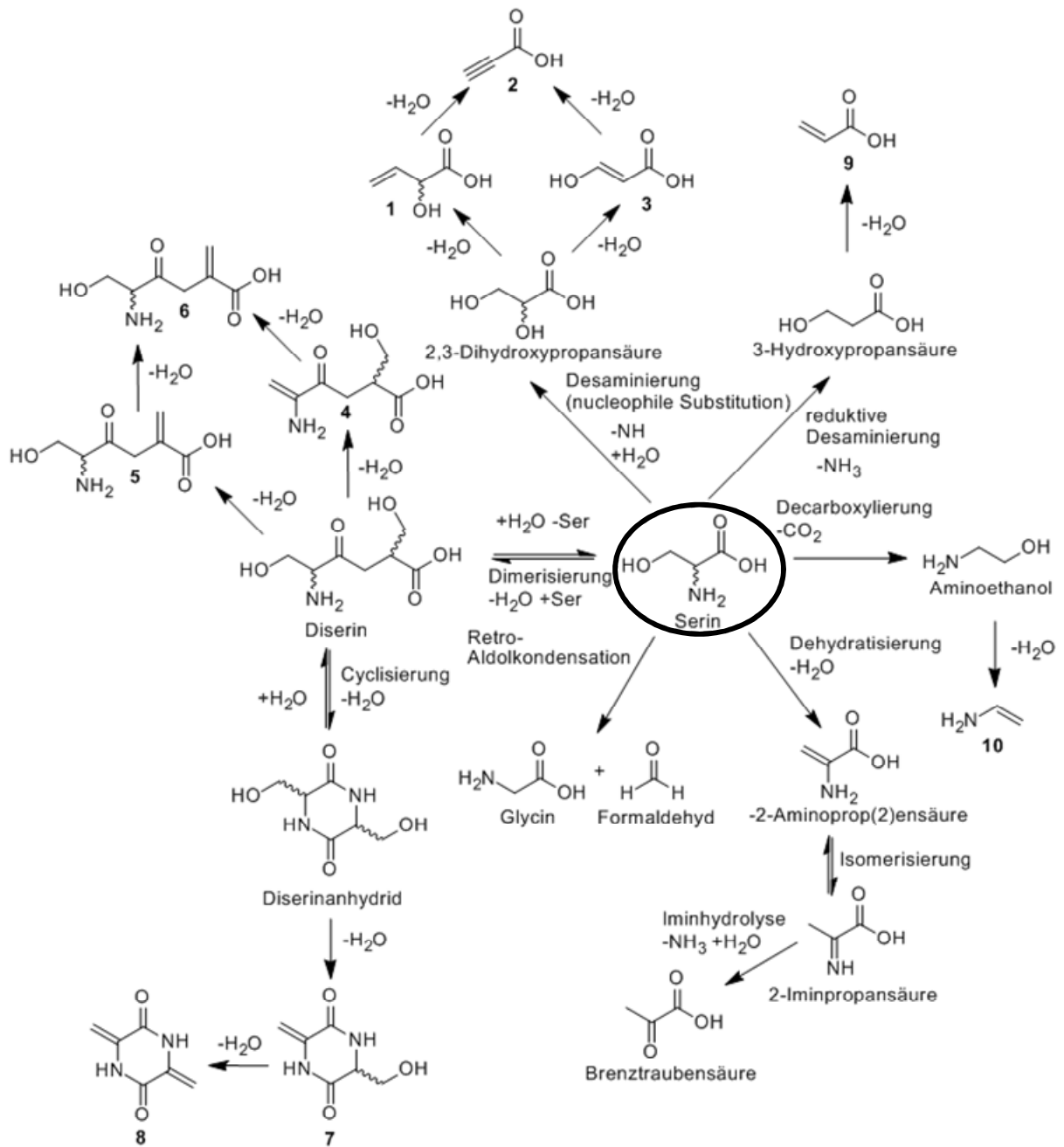


Abbildung 5-1: Reaktionsschema für die Hydrothermale Carbonisierung von Serin erweitert um mögliche Dehydratisierungsreaktionen [Sat-2004].

Hierbei entstehen vor allem durch die Dimerisierung und Cyclisierung mit anschließenden Dehydratisierungen (Substanzen 7 und 8) unpolarere Substanzen, welche als Feststoff ausfallen könnten und nur bei Serin als Ausgangsubstanzen möglich sind. Diese würden durch die mehrfache H₂O-Abstraktion auch einen entsprechenden geringeren Sauerstoffgehalt aufweisen, allerdings ist der geringere Stickstoffanteil im Feststoff hiermit nicht erklärbar. Es muss jedoch auch beachtet werden, dass es sich bei dem erhaltenen Feststoff um ein Substanzgemisch handelt und die Substanzen 7 und 8 hier nur einen Teil ausmachen könnten.

Die mögliche Dehydratisierung bei vorhandener Hydroxylgruppe eröffnet theoretisch auch bei Prolin nach einer nucleophilen Ringöffnung durch H₂O neue Reaktionswege, welche hier aber nicht mehr gesondert aufgeführt werden.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es sich bei den formulierten Dehydratisierungen um Hypothesen handelt, welche durch eine Erweiterung der von Sato et al. gefundene Dehydratisierung von Serin erhalten wurden [Sat-2004].

5.1.2 Gasphase

Zur Identifizierung der Gasphasenkomponenten wurden IR-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt. In Tabelle 5-4 sind die relevanten Schwingungen der Moleküle und die dazugehörigen Wellenzahlbereiche aufgelistet.

Tabelle 5-4: Relevante IR-Schwingungen.

Bandenlage / cm ⁻¹	zugeordnetes Molekül
3700-3600, 2349, 700-600	CO ₂
2200-2100	CO
3150-2850, 1350-1200	CH ₄
3500-3100, 1800-1500, 1150-800	NH ₃
3850, 1700-1300	H ₂ O

Bei allen aufgenommenen Spektren werden die gleichen Schwingungsmuster beobachtet, die sich teilweise in ihren Intensitäten voneinander unterscheiden. Demnach entstehen bei allen Reaktionen die gleichen Gase, allerdings in unterschiedlichen Mengen. Die Spektren zeigen alle bei 2349 cm⁻¹ die Streckschwingung und bei 700 bis 600 cm⁻¹ die Deformationsschwingung von CO₂. Weiterhin können im Bereich von 2200-2100 cm⁻¹ Schwingungen von CO zugeordnet werden, die allerdings eine viel geringere Intensität zeigen. Die Banden bei 3150-2850 cm⁻¹ und 1350-1200 cm⁻¹ lassen sich Methan zuordnen. Zusätzlich zeigen sich in allen vorliegenden Spektren Banden bei 3850 und 1700-1300 cm⁻¹, die Wasser zugeordnet werden können. Das aufgenommene IR-Spektrum der Gasphase nach der 20 stündigen HTC von Glycin bei einer Temperatur von 200 °C ist in Abbildung 5-2 dargestellt.

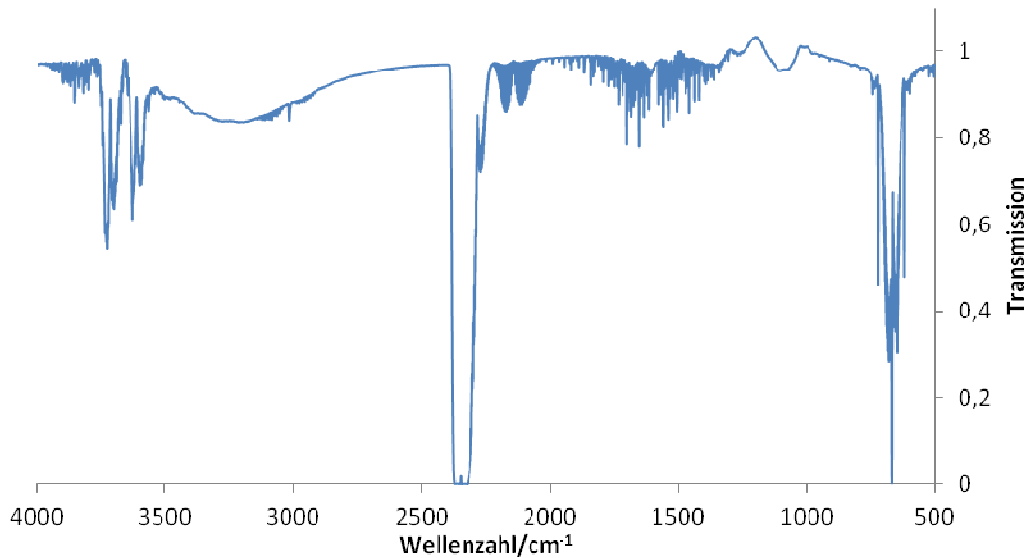


Abbildung 5-2: Gasphasen-FT-IR-Spektrum der erhaltenen Gasphase nach der HTC von Glycin bei einer Temperatur von 200 °C über 20 h.

Anhand des IR-Spektrums ist ersichtlich, dass die Gasphase aus H_2O , CO_2 und CO besteht. Analoges gilt für die Gasphase nach der 20 stündigen HTC von Serin. Vergleicht man die IR-Spektren der Gasphasen nach der HTC von Glycin und Serin (Abbildung 5-3), fällt auf, dass die CO -Banden bei Serin kleiner und die CO_2 -Banden größer relativ zu den Wasserbanden ausfallen als bei Glycin. Dies lässt den Schluss zu, dass bei der HTC von Serin weniger CO bzw. mehr CO_2 entsteht.

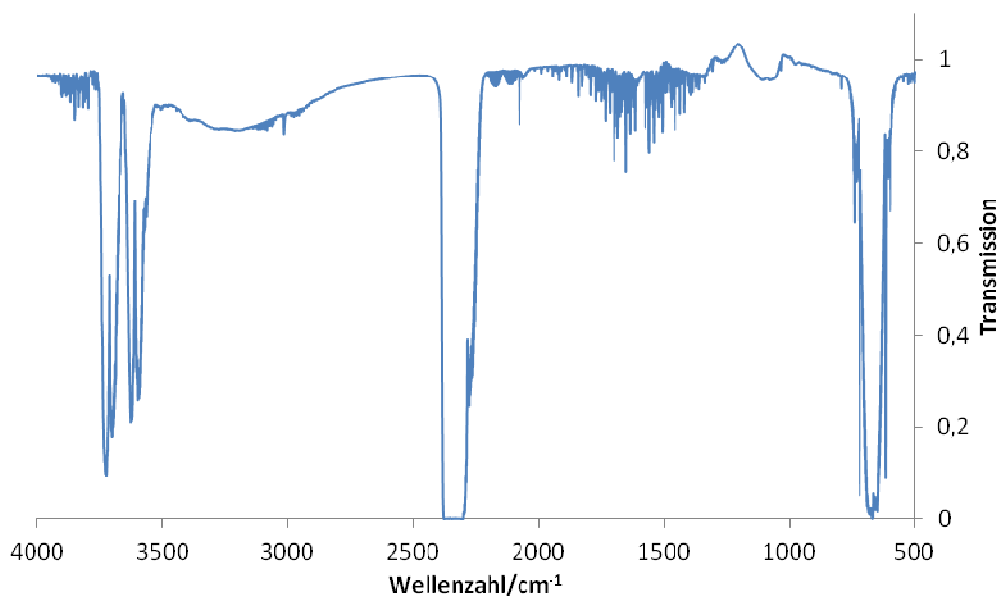


Abbildung 5-3: Gasphasen-FT-IR-Spektrum der erhaltenen Gasphase nach der HTC von Serin bei einer Temperatur von 200 °C über 20 h.

Anhand des FT-IR-Spektrums der Gasphase nach der HTC von Prolin zu erkennen, dass sich nach der HTC von Prolin ausschließlich Wasser in der Gasphase befindet. Dies bedeutet, dass während der HTC von Prolin kein CO, CO₂ oder ein anderes Gas gebildet wird. Die Bildung von CO₂ während der HTC von Glycin und Serin spricht für die Decarboxylierung. Die Entstehung von CO kann jedoch nicht durch die bereits eingeführten Reaktionsnetze erklärt werden. Eine Begründung zur Entstehung von CO wurde von N. Sato und T. Quitain gegeben. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei einer möglichen Desaminierung um eine Reduktion. Diese ist in Abbildung 5-4 nochmals mit den entsprechenden Oxidationszahlen und Elektronen dargestellt.

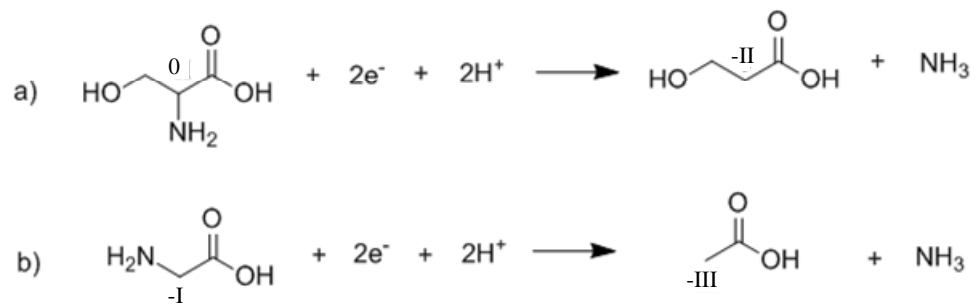


Abbildung 5-4: Reduktive Desaminierung von Glycin a) und Serin b).

Für diese Reduktion wird ein Reduktionsmittel benötigt bzw. die Reduktion muss an eine Oxidation gekoppelt sein. Die entsprechende Oxidation ist jedoch noch ungeklärt. So muss möglicherweise auch das Reaktormaterial im Bezug hierauf diskutiert werden. N. Sato und T. Quitain führten Sauerstoff als Oxidationsmittel ein. Hierbei entsteht unter anderem Ameisensäure welche zu CO und Wasser zerfällt (Abbildung 5-5).

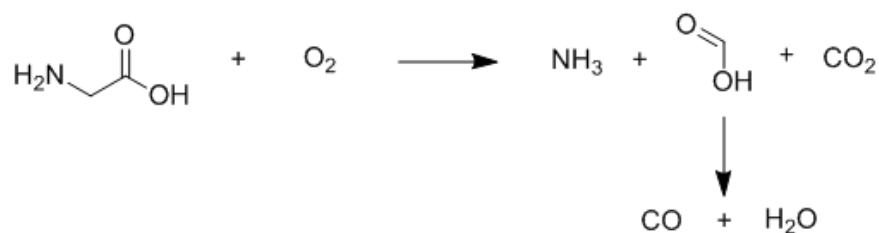


Abbildung 5-5: Reduktive Desaminierung von Glycin nach Sato et al. [Sat-2004].

Durch die in dieser Arbeit durchgeführte Inertisierung mit Helium ist auszuschließen, dass Sauerstoff im Rektionssystem vorhanden ist. Aus diesem Grund wird zur Erklärung des vorliegenden CO neben der Decarboxylierung eine Decarbonylierung mit der Aminosäure als Ausgangsprodukt formuliert.

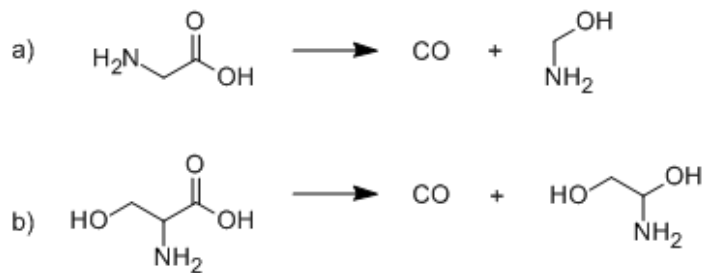


Abbildung 5-6: Decarboxylierung von Glycin a) und Serin b).

5.1.3 Flüssigphase

Die Flüssigphase wurde mittels HPLC und NMR-Spektroskopie mit Hilfe einer Wasserunterdrückung analysiert. Hierdurch konnten einige Produkte identifiziert werden, die bei der hydrothermalen Behandlung von den oben genannten Aminosäuren entstehen. Unter Zuhilfenahme der Literatur konnte ein Reaktionsnetz aufgestellt werden. Die in den Abbildungen 5-7 bis 5-9 fett hervorgehobenen Substanzen konnten analytisch eindeutig nachgewiesen werden.

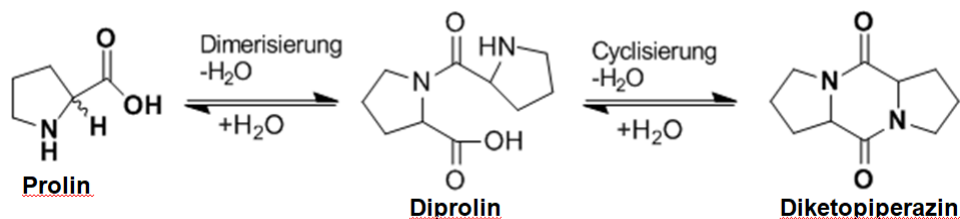


Abbildung 5-7: Reaktionsschema der bei der hydrothermalen Behandlung von Prolin ablaufenden Reaktionen.

Von der Vielzahl der denkbaren Reaktionsprodukte von Prolin konnte lediglich Diketopiperazin mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Bei den vorherrschenden Bedingungen findet also ausschließlich die Dimerisierung mit anschließender Cyclisierung statt. Der fehlende Nachweis von Diprolin deutet darauf hin, dass die Cyclisierung eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Dimerisierung aufweist. Logischerweise muss auch im thermodynamischen Gleichgewicht des Systems kaum Diprolin vorhanden sein.

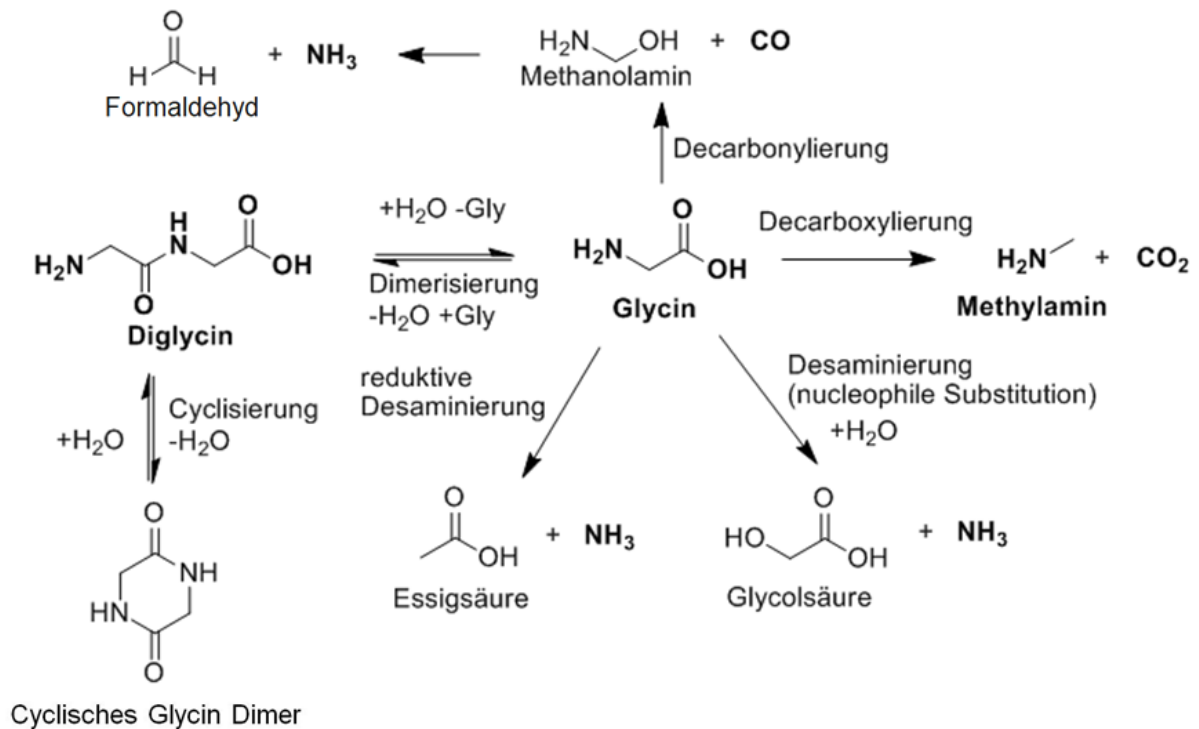


Abbildung 5-8: Reaktionsschema der bei der hydrothermalen Behandlung von Glycin ablaufenden Reaktionen.

Die Analyse der Produkte der hydrothermalen Behandlung von Glycin zeigte, dass die postulierten Reaktionen vornehmlich bestätigt werden. In der wässrigen Phase konnte ein Anstieg des pH-Wertes nach der Hydrothermalen Carbonisierung beobachtet werden. Zusätzlich wurde durch Zugabe von Natriumhydroxid gasförmiger Ammoniak ausgetrieben, welcher via IR-Spektroskopie detektiert werden konnte. Dies bestätigt die Desaminierung der Aminosäure während der hydrothermalen Behandlung.

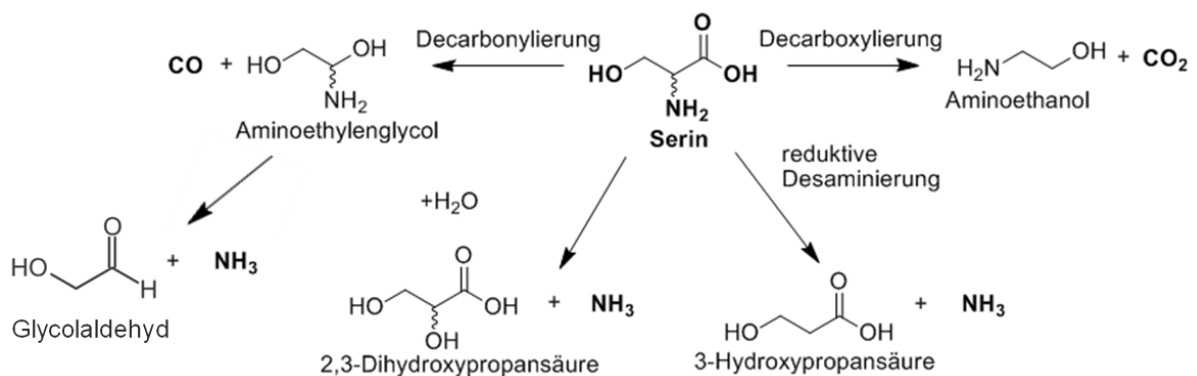


Abbildung 5-9: Reaktionsschema der bei der hydrothermalen Behandlung von Serin ablaufenden Reaktionen.

Als Reaktionsprodukte von Serin konnten CO_2 , CO und NH_3 via IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Aminoethanol wurde möglicherweise in den Chromatogrammen der

HPLC Analytik gesehen, allerdings fehlt hier eine Verifizierung mittels anderer Analysemethoden. Durch die NMR-Analyse konnten keine weiteren Substanzen identifiziert werden, daher bleiben sämtliche nicht aminischen Produkte unidentifiziert. Allerdings müssen Desaminierungsprodukte entstanden sein, da Ammoniak eindeutig nachgewiesen wurde. Da wie im Falle der hydrothermalen Behandlung von Prolin auch bei der HTC von Serin die Cyclisierung eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Dimerisierung aufweisen könnte und somit Diserin bei der HPLC unnachweisbar wäre, kann der entsprechende Reaktionspfad hier weder bestätigt noch verworfen werden. Über andere Dehydratisierungen von Serin können jedoch keine Aussagen getroffen werden.

Die IR-Spektroskopie sowie die verwendete HPLC-Analyse stellten sich als leicht zu handhabende und reproduzierbare Analysemethoden zur qualitativen Bestimmung der Gasphasenprodukte und der löslichen Amine dar. Die NMR-Analysen zeigen Probleme bei kleinen Konzentrationen der löslichen Produkte. Dennoch weist vor allem die ^{13}C -NMR ein enormes Potential bezüglich der Analyse von HTC-Produkten auf.

5.1.4 Zusammenfassung

Die mit den gewonnenen Ergebnissen aufgestellten Reaktionsschemata für die HTC aller drei Aminosäuren sind in den Abbildungen 5-10 bis 5-12 dargestellt. Die eindeutig nachgewiesenen Substanzen sind in den Abbildungen hervorgehoben.

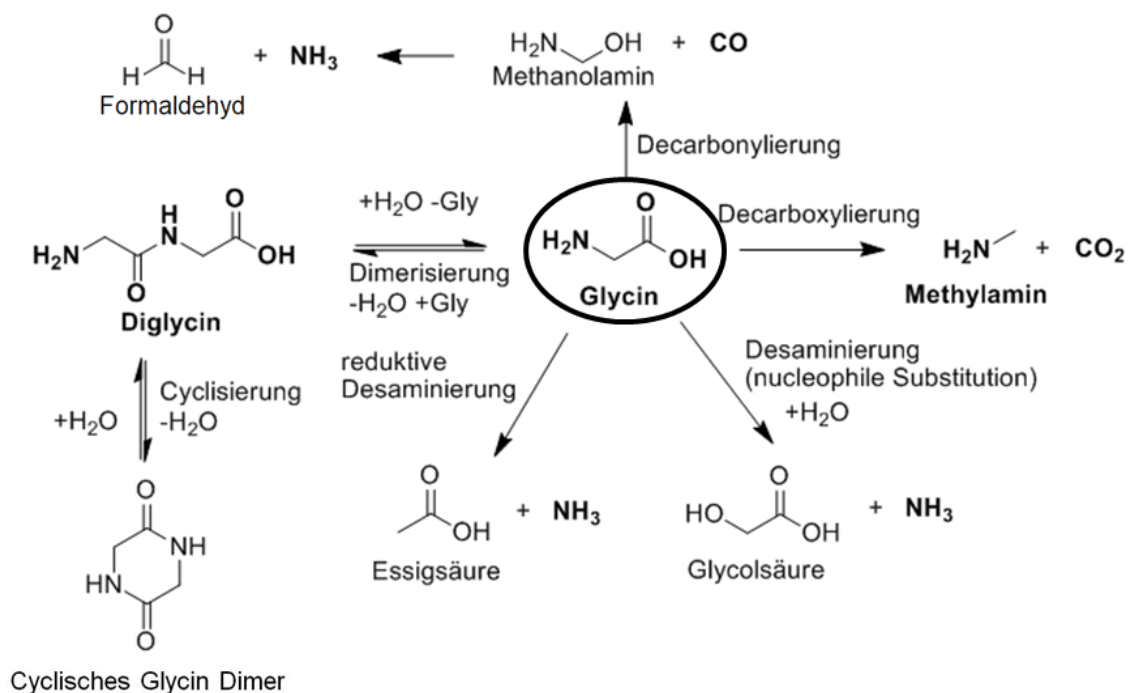


Abbildung 5-10: Reaktionsschema für die HTC von Glycin unter Einbeziehung der gewonnenen Ergebnisse. Gezeigt sind jeweils die neutralen Spezies der Moleküle.

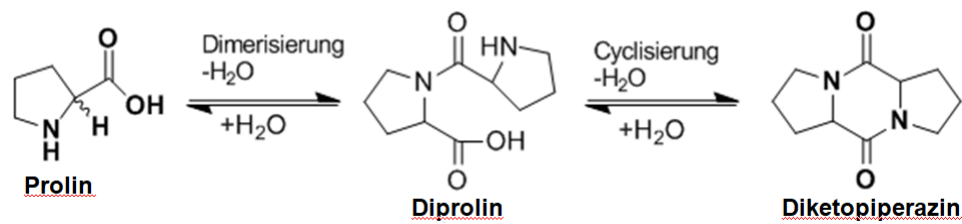


Abbildung 5-11: Reaktionsschema für die HTC von Prolin unter Einbeziehung der gewonnenen Ergebnisse. Gezeigt sind jeweils die neutralen Spezies der Moleküle.

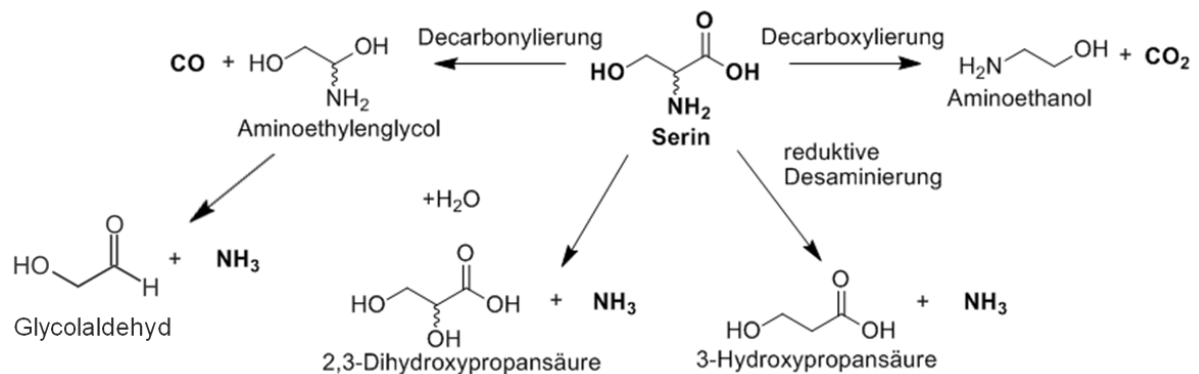


Abbildung 5-12: Reaktionsschema für die HTC von Serin unter Einbeziehung der gewonnenen Ergebnisse. Gezeigt sind jeweils die neutralen Spezies der Moleküle.

Die Analyse der HTC von Glycin zeigte, dass die postulierten Reaktionen vornehmlich bestätigt werden. Methanolamin als aminisches Produkt wurde ebenfalls mittels HPLC nachgewiesen. Essigsäure, Glycolsäure und cyclische Glycindimere können mit den erfolgreich durchgeführten Analysemethoden nicht nachgewiesen werden. Nur die NMR hätte diesbezüglich Ergebnisse liefern können. Hier wären zusätzliche Analysen notwendig. Aus diesem Grund kann auch nicht entschieden werden, ob die Desaminierung reaktiv, per nucleophiler Substitution oder durch beide Mechanismen erfolgt.

Von der Vielzahl der denkbaren HTC-Reaktionsprodukte von Prolin konnte nur Diketopiperazin mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gefunden werden. Bei den vorherrschenden Bedingungen findet also ausschließlich die Dimerisierung mit anschließender Cyclisierung statt. Der fehlende Nachweis von Diprolin deutet darauf hin, dass die Cyclisierung eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Dimerisierung aufweist. Logischerweise muss auch im thermodynamischen Gleichgewicht des Systems kaum Diprolin vorhanden sein.

Als HTC-Reaktionsprodukte von Serin wurden CO_2 , CO und NH_3 nachgewiesen. Ethanolamin wurde höchst wahrscheinlich auch mittels HPLC nachgewiesen, allerdings fehlt auch hier die Verifizierung. Da die NMR-Analyse kaum brauchbare Ergebnisse lieferte, bleiben sämtliche nicht aminische Produkte unverifiziert. Es kann deswegen auch hier nicht entschieden

werden, ob die Desaminierung reduktiv, per nucleophiler Substitution oder durch beide Mechanismen erfolgt.

Da wie im Falle der HTC von Prolin auch bei der HTC von Serin die Cyclisierung eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zu der Dimerisierung aufweisen könnte und somit Diserin bei der HPLC unnachweisbar wäre, kann der entsprechende Reaktionspfad hier weder bestätigt noch verworfen werden. Allerdings können die formulierten Dehydratisierungen mit Diserin als Edukt verworfen werden. Über alle anderen Dehydratisierungen können jedoch keine Aussagen getroffen werden. Die Retro-Aldolkondensation findet unter den untersuchten Bedingungen nicht statt, da weder Glycin noch ein aminisches Folgeprodukt gefunden wurde.

5.2 Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hydrothermalen Carbonisierung von Proteinen vorgestellt und diskutiert. Bei Proteinen handelt es sich um eine polymere Form von Aminosäuren mit zahlreichen Aufgaben in Pflanzen und Tieren. So stabilisieren Strukturproteine ähnlich dem Lignin und der Cellulose Zellwände, während andere beispielsweise zum Transport von Ionen dienen. Diese Aufgabe erfüllt auch Casein, welches als Hauptbestandteil der Milchproteine kolloidales Calciumphosphat in Micellen transportiert [Aok-1991]. Nach Ellinger und Boyne beruhen etwa 70 Gew.-% des Caseins auf den sechs häufigsten Aminosäuren [Ell-1965]. Die Zusammensetzung von Casein ist in Tabelle 5-4 aufgeführt.

Tabelle 5-5: Aminosäuren-Zusammensetzung von γ -Casein [Gor1953].

Aminosäure	Massenanteil / % (g g ⁻¹)	Aminosäure	Massenanteil / % (g g ⁻¹)
Glutaminsäure	22,9	Methionin	4,1
Prolin	17,0	Asparaginsäure	4,0
Leucin	12,0	Histidin	3,7
Valin	10,5	Tyrosin	3,7
Lysin	6,2	Alanin	2,3
Phenylalanin	5,8	Arginin	1,9
Serin	5,5	Glycin	1,5
Isoleucin	4,4	Tryptophan	1,2
Threonin	4,4	Cystein	0,0

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen beschrieben, kommt es bei der hydrothermalen Behandlung von Proteinen zur Bildung von flüssigen Produkten. Die Bildung eines Feststoffs ist auch nach einer 120 stündigen hydrothermalen Behandlung von Casein bei Temperaturen bis zu 280 °C nicht zu beobachten. Dennoch ist eine Verfärbung der Reaktionslösung mit zunehmender Reaktionszeit zu beobachten (siehe Abbildung 5-13).



Abbildung 5-13: Verfärbung der Reaktionslösung der hydrothermal behandelten Caseinlösung bei einer Temperatur von 200 °C und verschiedenen Reaktionszeiten.

Neben den reinen Aminosäuren, die aus der hydrolytischen Spaltung der Amidbindungen resultiert, konnten ebenfalls Abbauprodukte Aminosäuren nachgewiesen werden. Die genaue Quantifizierung der flüssigen Reaktionsprodukte war aufgrund der vielen sich überlagernden Produkte nicht möglich. Durch Zugabe von Zusätzen wie Citronensäure, Essigsäure und K_2CO_3 während der hydrothermalen Behandlung kam es ebenfalls lediglich zur Bildung von flüssigen Reaktionsprodukten.

5.3 Hydrothermale Carbonisierung von Casein/Lignin Mischungen

Während sich Lignin unter hydrothermalen Bedingungen zu braunkohleähnlichen Feststoffen umwandelt, kommt es bei der HTC von Casein zur Bildung von flüssigen Komponenten wie Aminosäuren, Carbonsäuren, Aminen und Aldehyden. In diesem Abschnitt wird das Verhalten von Casein/Lignin Mischungen unter hydrothermalen Bedingungen beschrieben.

5.3.1 Feststoffe

Die erhaltenen Feststoffe werden auf ihre Zusammensetzung via Elementaranalysen untersucht. Hierbei wird besonders auf den Einfluss des stickstoffhaltigen Caseins geachtet. Durch Zusatz von Lignin zu reinen Caseinlösungen können während der HTC Fragmente der Aminosäuren (Stickstoff- und Kohlenstoffgruppen) im Feststoff gebunden werden. Dies wird in Abbildung 5-14 deutlich. Mit steigendem Caseinanteil im eingesetzten Edukt, nimmt der Stickstoffgehalt im erhaltenen Feststoff zu.

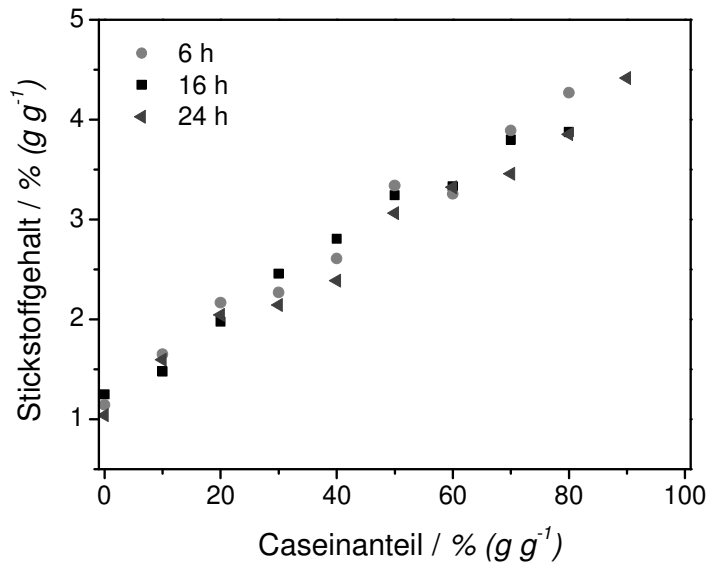


Abbildung 5-14: Stickstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe in Abhängigkeit des Caseingehalts des Ausgangsmaterials nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C.

Dabei ist die Reaktionszeit bezüglich des Stickstoffgehalts unabhängig. Bei der hydrothermalen Behandlung von reinem Casein kommt es zu keiner Feststoffbildung. Zusätzlich ist mit steigendem Caseinanteil eine Abnahme der Feststoffausbeute zu beobachten. Da es sich bei dem verwendeten Lignin um ein Naturprodukt handelt, enthält dieses ebenfalls einen Anteil von 1,2 % ($g g^{-1}$), wodurch der Stickstoffgehalt von reinem, hydrothermal umgesetztem Lignin von 1 % ($g g^{-1}$) zu erklären ist.

In Abbildung 5-15 ist der Wasserstoffgehalt der erhaltenen Proben aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass der Wasserstoffgehalt von der Reaktionszeit unabhängig ist und mit dem Caseingehalt von 6,3 bis auf 8 % ($g g^{-1}$) ansteigt.

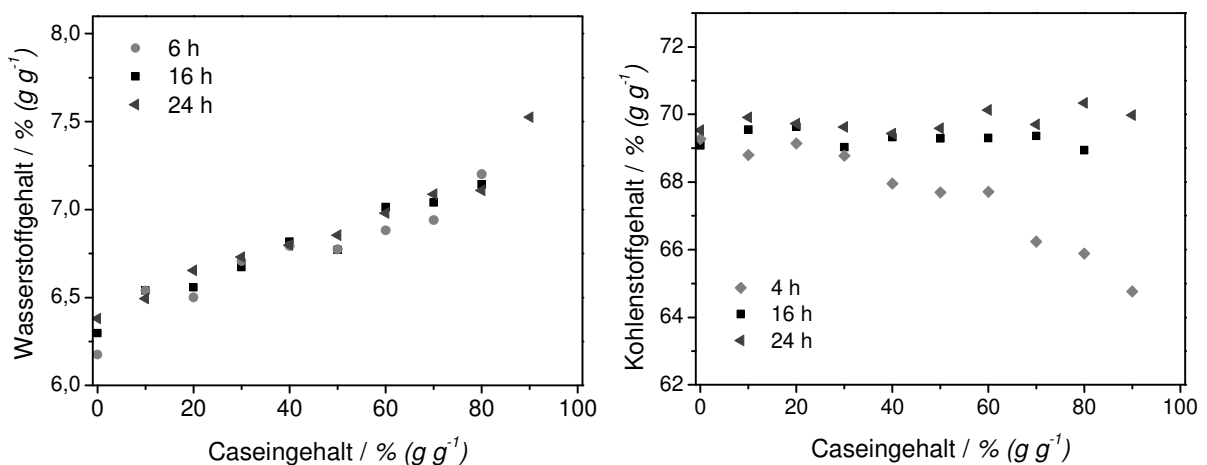


Abbildung 5-15: Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe in Abhängigkeit des Caseingehalts des Ausgangsmaterials nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C.

Der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Proben ist in Abbildung 5-15 gezeigt. Während bei reinem Lignin die Werte der Proben relativ nahe beieinander liegen (69 – 71 %) ist mit zunehmendem Caseinanteil eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionszeit zu erkennen. Bei langer Reaktionsdauer nimmt der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe nahe konstante Werte an, während dieser kurzen Reaktionszeiten von 4 und 6 Stunden mit steigendem Caseingehalt abnimmt. Dieser Unterschied beträgt bei 90 % Caseinanteil fast 6,5 % (g g^{-1}).

Der Sauerstoffgehalt wird nicht experimentell bestimmt, sondern aus der verbleibenden Massendifferenz berechnet, sodass hierbei auch andere im Casein enthaltene Atome, wie zum Beispiel Schwefel mit berechnet werden, wobei Sauerstoff einen sehr großen Teil dieser Masse ausmacht. Es zeigt sich in Abbildung 5-16, dass der Sauerstoffanteil bei reinem Lignin relativ konstant ist. Mit steigendem Caseinanteil ist eine Abnahme des Sauerstoffgehalts der Proben zu erkennen. Auch die Reaktionszeit beeinflusst den Sauerstoffgehalt in den erhaltenen Feststoffen. Lange Reaktionszeiten begünstigen die Defunktionalisierung der Proben, wodurch die Abnahme des Sauerstoffgehalts zu erklären ist.

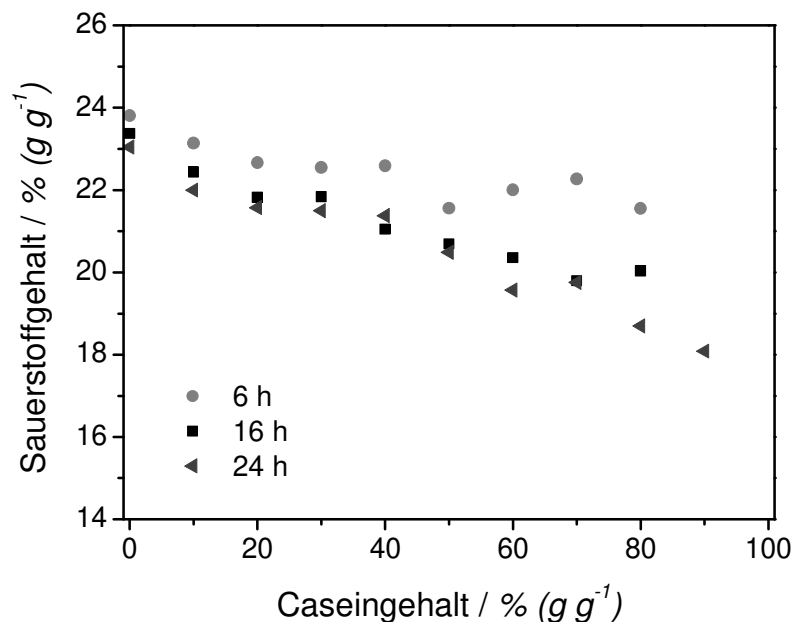


Abbildung 5-16: Sauerstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe in Abhängigkeit des Caseingehalts des Ausgangsmaterials nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C.

Durch Auftragen der Summe des eingebauten Stickstoffs und Sauerstoffs ist es möglich Aussagen über die gesamten Heteroatome in der Kohle zu treffen. Aus Abbildung 5-17 ergibt sich, dass bei kurzen Reaktionszeiten noch viele Heteroatome in der Kohle vorhanden sind, während bei langen Reaktionszeiten diese ab- bzw. ausgebaut werden. Der Einfluss der Reaktionszeit ist deutlich zu erkennen. Mit steigender Reaktionszeit wird die Defunktionalisierung begünstigt.

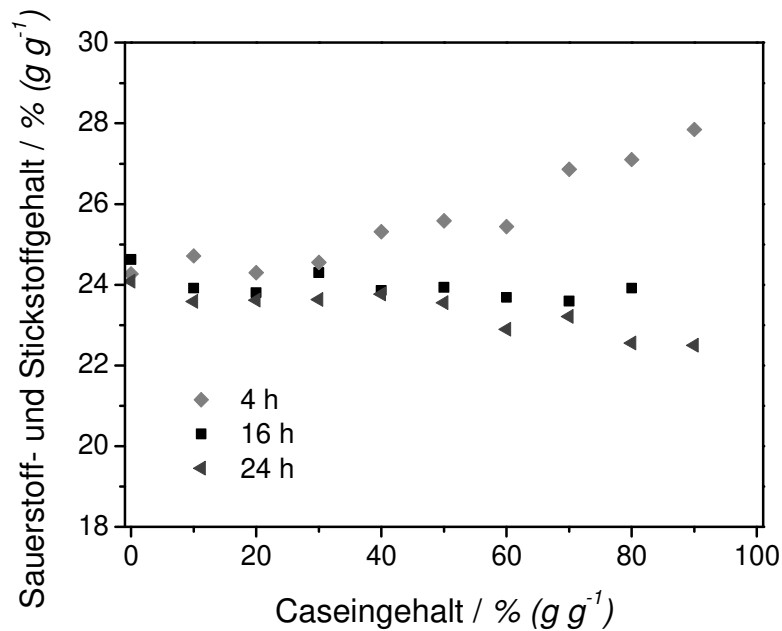


Abbildung 5-17: Summierter Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe in Abhängigkeit des Caseingehalts des Ausgangsmaterials nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei 200 °C.

Werden der Stickstoffgehalt der eingesetzten Lignin/Casein-Mischungen vor der Reaktion und der Stickstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe vergleichend gegenüber gestellt, lassen sich Rückschlüsse auf den im Feststoff „eingebauten“ Stickstoff ziehen. Je mehr Stickstoff im Eduktgemisch enthalten ist, desto mehr Stickstoff findet sich auch im erhaltenen Feststoff wieder. In Abbildung 5-18 sind der Stickstoffgehalt des Ausgangsmaterial im Verhältnis zum Stickstoffgehalt in der Biokohle aufgetragen.

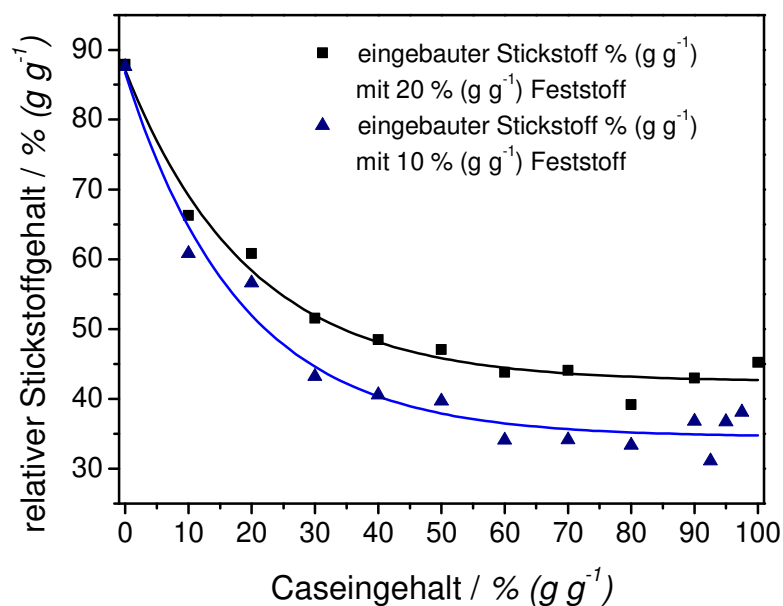


Abbildung 5-18: Relativer Stickstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe im Vergleich zum Stickstoffgehalt der eingesetzten Eduktmischung.

Aus der Auftragung in Abbildung 5-18 geht hervor, dass mit zunehmendem Caseinanteil im Edukt die relative Menge des in die Biokohle integrierten Stickstoffs abnimmt. Durch eine Erhöhung der Feststoffeinwaage von 10 auf 20 % (g g^{-1}) Trockenmasse im Eduktgemisch kommt es ebenfalls durchweg zu einer Erhöhung der relativ in die Biokohle eingebauten Stickstoffmenge. Der Verlauf des relativen Stickstoffgehalts wird durch die Erhöhung der Feststoffeinwaage nicht beeinflusst.

Um den kinetischen Verlauf der Elementarzusammensetzung der erhaltenen Biokohlen genauer betrachten zu können, sind in Abbildung 5-19 die Ergebnisse der Elementaranalysen gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

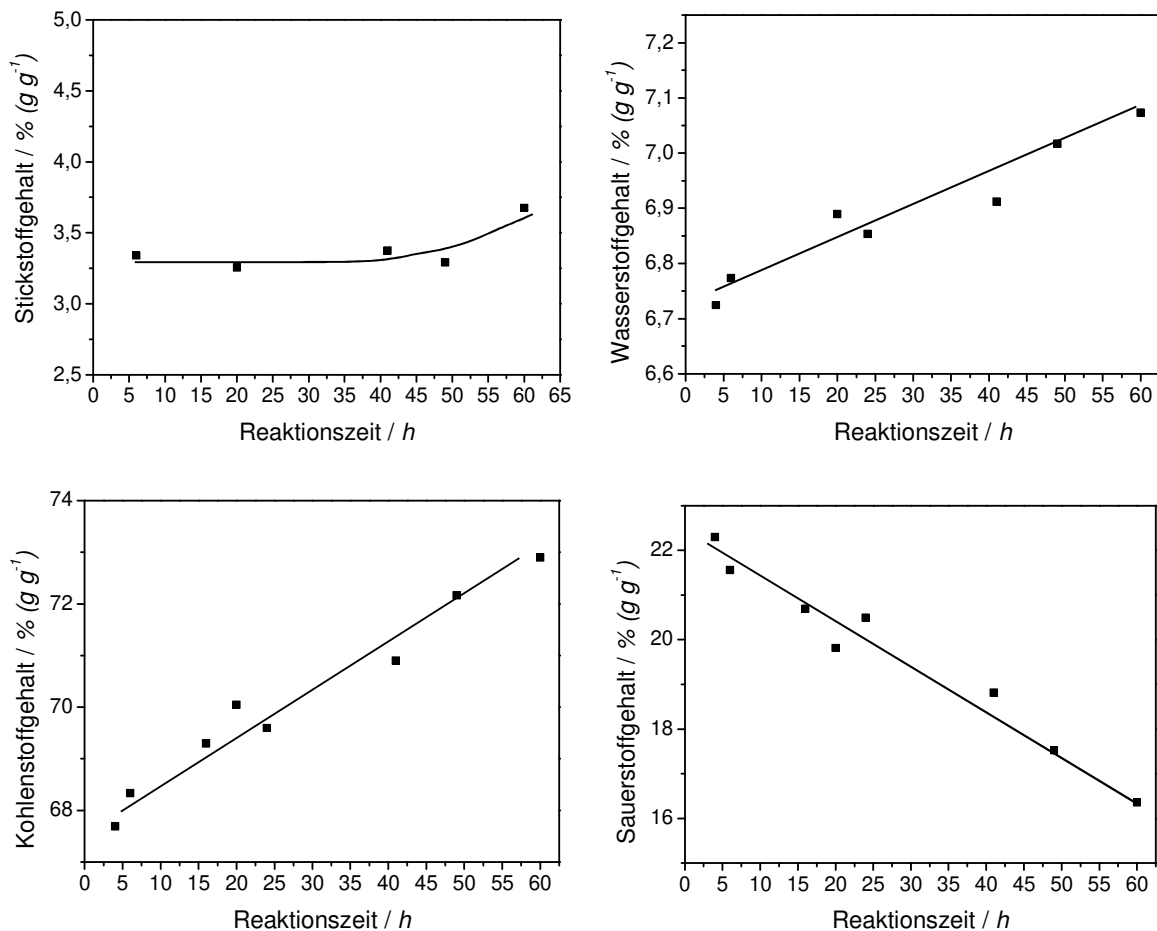


Abbildung 5-19: Elementarzusammensetzung der durch hydrothermale Behandlung von Lignin/Casein Mischungen (50:50) bei einer Temperatur von 200 °C erhaltenen Biokohlen.

Es wird deutlich, dass der Stickstoffgehalt der erhaltenen Kohlen mit steigender Reaktionszeit nur gering von 3,3 % (g g^{-1}) nach 6 Stunden auf 3,6 % (g g^{-1}) nach einer Reaktionszeit von 60 Stunden ansteigt. Der Wasserstoffgehalt der erhaltenen Feststoffe zeigt eine Erhöhung um 0,4 % (g g^{-1}) mit zunehmenden Reaktionszeiten. Die deutlichste Zunahme zeigt der Kohlenstoffgehalt mit der Reaktionszeit. So steigt der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen

Biokohle gleichmäßig von 67,6 % (g g^{-1}) nach 4 Stunden auf 73,1 % (g g^{-1}) nach 60 Stunden Reaktionszeit. Der Sauerstoffgehalt zeigt die größte Veränderung während des Reaktionsverlaufs. Es ist eine Abnahme von 22,2 % (g g^{-1}) nach 4 Stunden auf 16,1 % (g g^{-1}) nach 60 Stunden zu beobachten. Aus der kontinuierlichen Abnahme des Sauerstoffgehalts ist zu schließen, dass während der Carbonisierung vor allem Defunktionalierungsreaktionen ablaufen, bei denen Sauerstoff involviert ist. Da der Stickstoffgehalt während der Reaktion weitestgehend konstant bleibt, kann daraus geschlossen werden, dass der einmal in den Feststoff eingebaute Stickstoff nicht wieder ausgebaut wird.

5.4 Hydrothermale Carbonisierung von Aminosäure/Lignin-Mischungen

Die Hydrothermale Carbonisierung konnte erfolgreich mit Mischungen von Lignin und Aminosäuren (50 % (g g⁻¹) Lignin / 50 % (g g⁻¹) Aminosäure) bei verschiedenen Temperatur und einer Reaktionszeit von 20 Stunden durchgeführt werden.

5.4.1 Feststoffe

Zur Bestimmung der Elementarzusammensetzung werden Lignin/Aminosäure-Mischungen (jeweils 50 % (g g⁻¹) pro Komponente) angesetzt, die dann bei unterschiedlichen Temperaturen (200, 225, 175 °C) bei einer Reaktionszeit von 20 h hydrothermal behandelt werden. Zusätzlich wird ein Durchgang mit einer Reaktionszeit von 115 h durchgeführt. In den Abbildungen 5-20 bis 5-23 sind die elementaren Zusammensetzungen der erhaltenen Feststoffe bei den jeweiligen Temperaturen abgebildet.

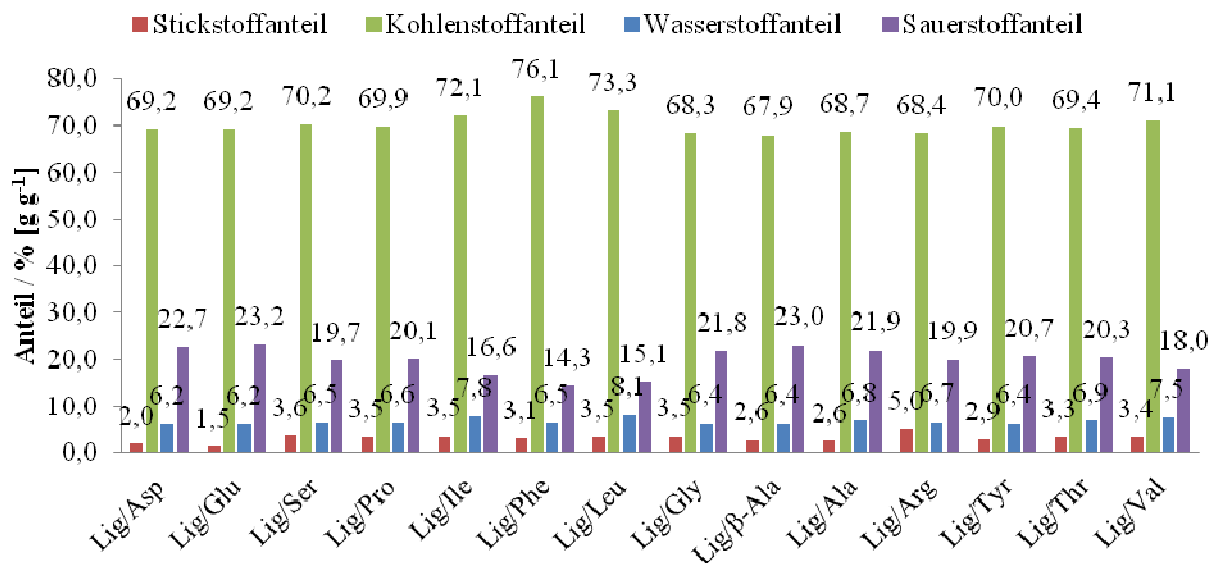


Abbildung 5-20: Graphische Darstellung der elementaren Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe (Temperatur 200 °C, Reaktionszeit 20 h).

Die Elementaranalysen der bei einer Temperatur von 200 °C für 20 Stunden hydrothermale behandelten Mischungen (Abbildung 5-20) zeigen eine ähnliche Zusammensetzung, wobei die Mischungen mit Phenylalanin und Leucin über die höchsten Kohlenstoffgehalte verfügen. Der höchste Stickstoffgehalt wird in der Arginin/Lignin-Kohle erzielt, was auf die drei zusätzlichen Stickstoffatome der Guanidinogruppe in der Seitenkette der Aminosäure zurückzuführen ist.

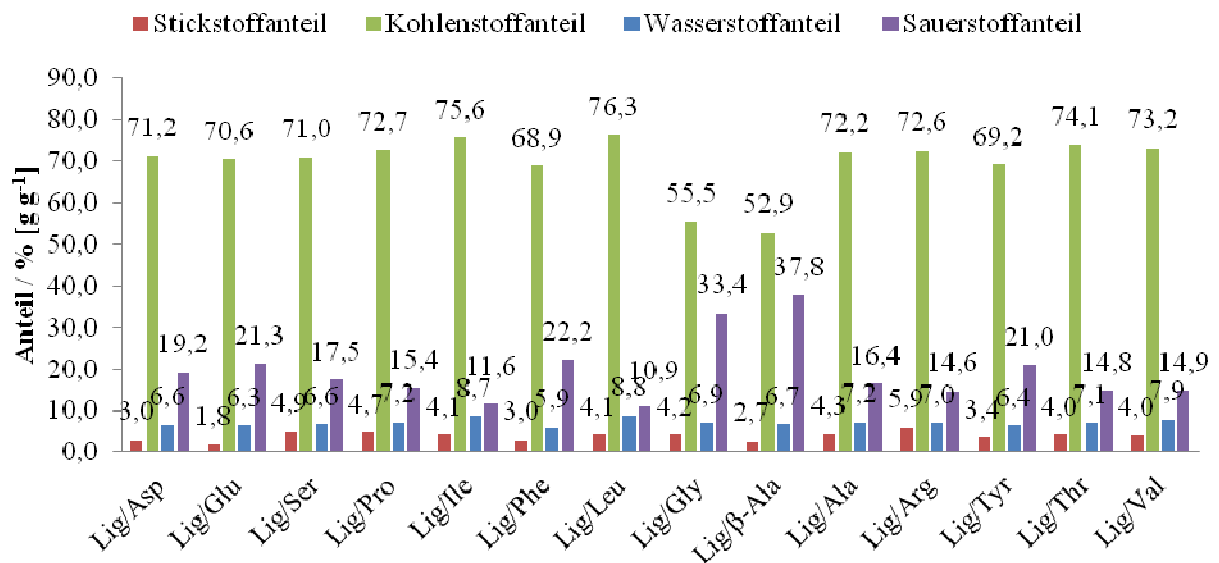


Abbildung 5-21: Graphische Darstellung der elementaren Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe (Temperatur 225 °C, Reaktionszeit 20 h).

Bei der Temperaturerhöhung auf 225 °C ist eine Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes bei allen Mischungen zu erwarten. Diese Annahme wird allerdings nicht bei allen Mischungen bestätigt, was aus Abbildung 5-21 hervorgeht, da die Glycin-, Alanin- und Phenylalanin-Proben einen absinkenden Verlauf zeigt, der auf zusätzliche Reaktionswege hinweist.

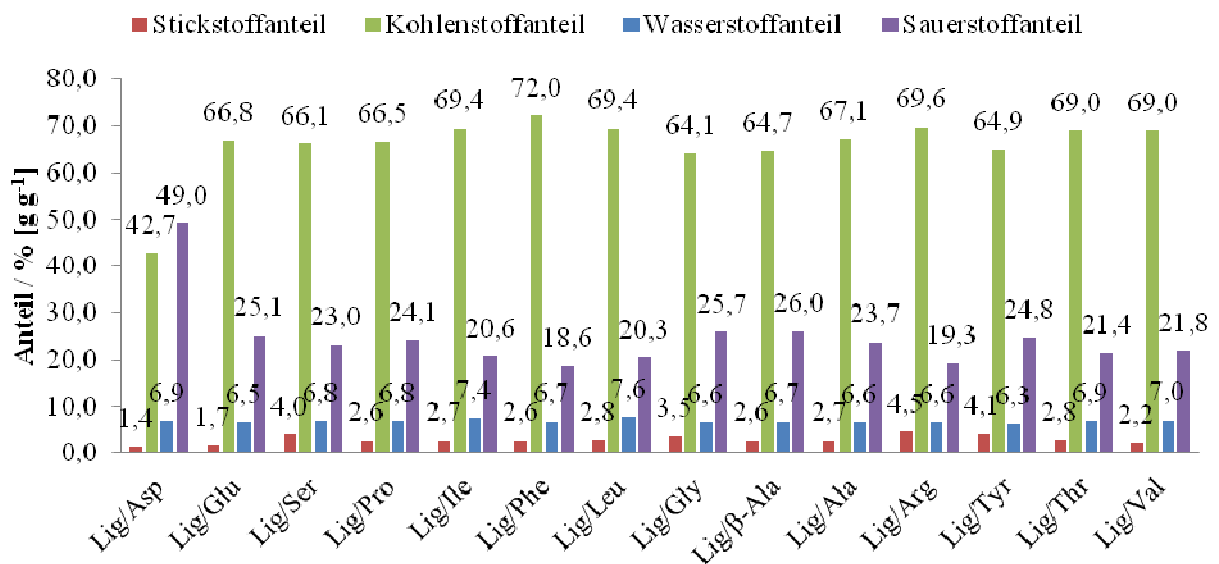


Abbildung 5-22: Graphische Darstellung der elementaren Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe (Temperatur 175 °C, Reaktionszeit 20 h).

Die bei einer Temperatur von 175 °C durchgeführte Hydrothermale Carbonisierung ist in Abbildung 5-22 aufgetragen. Es zeigt sich eine deutliche Abnahme des Kohlenstoffgehaltes bei allen angesetzten Mischungen, außer bei der mit Arginin. Besonders auffällig ist dies bei Asparaginsäure. Dieser Sachverhalt kann auf die Schwerlöslichkeit in Wasser zurückgeführt

werden, wodurch weniger Asparaginsäure reagiert. Vermutlich ist die nicht verkohlte Asparaginsäure ausgefallen, da die gemessene Zusammensetzung der der Asparaginsäure ähnelt. Aufgrund der geringen Abweichung bei Arginin kann es sich auch um eine Messschwankung handeln.

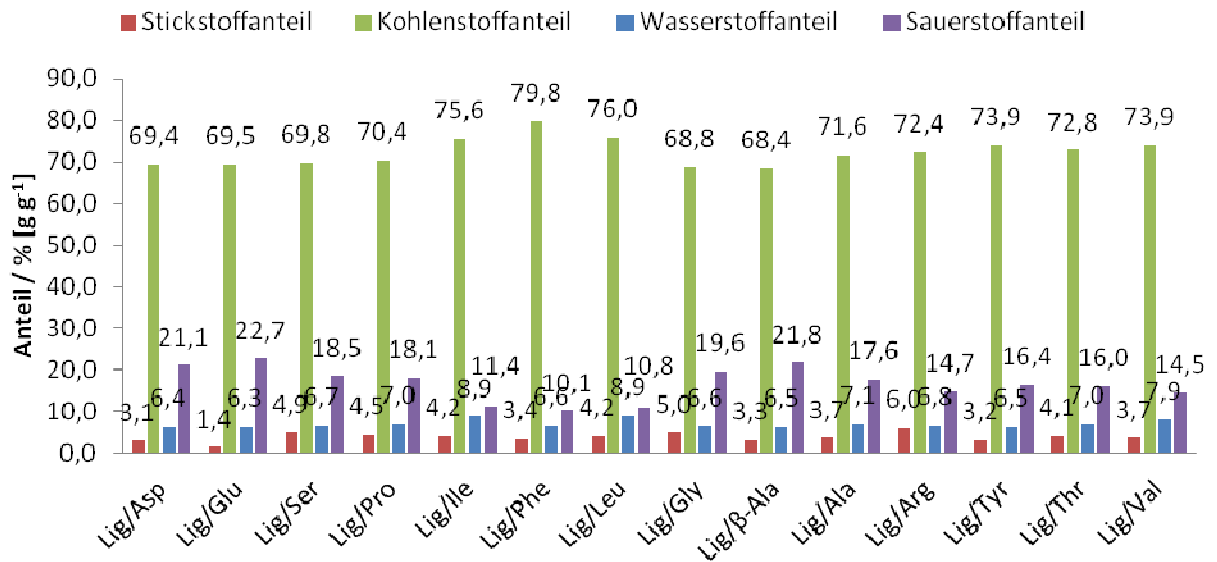


Abbildung 5-23: Graphische Darstellung der elementaren Zusammensetzung der erhaltenen Feststoffe (Temperatur 200 °C, Reaktionszeit 115 h).

Betrachtet man die Kohlen, die über einen längeren Zeitraum hydrothermal behandelt wurden, zeigen sich Ähnlichkeiten zur Zusammensetzung bei den Untersuchungen mit Temperaturerhöhung (Abbildung 5-23). Bei den Glycin- und Alanin-Kohlen bewirkt eine längere Reaktionszeit eine höhere Inkohlung, als es bei den Experimenten bei einer Temperatur von 225 °C und 20 Stunden der Fall war.

Im Folgenden sind die elementaren Zusammensetzungen erhaltenen Kohlen vergleichend dargestellt, wobei die verschiedenen Temperatur- und Zeitvariation mit der hydrothermalen Carbonisierung bei Temperaturen von 200 °C für 20 Stunden verglichen werden. In Abbildung 4-24 ist die relative Veränderung der Zusammensetzung der 225 °C- Proben zu den 200 °C-Proben aufgetragen.

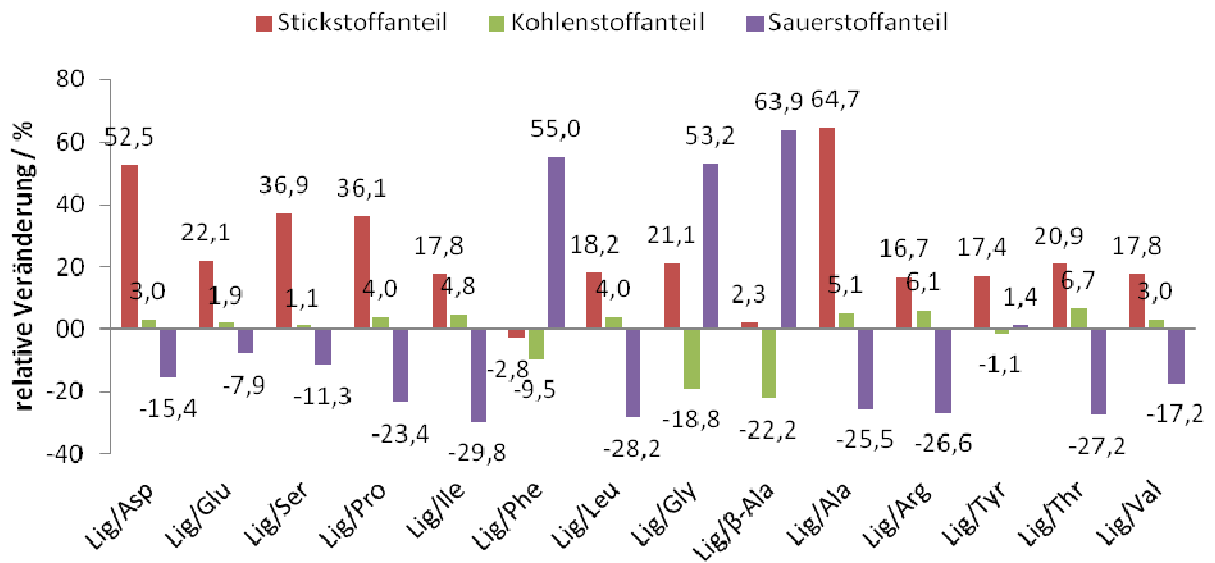


Abbildung 5-24: Relative Veränderung der bei elementaren Zusammensetzung der bei einer Temperatur von 225 °C und 200 °C erhaltenen Feststoffe (Reaktionszeit 20 h).

Beim Vergleich der resultierenden Produkte bei einer Behandlungstemperatur von 225 °C mit den 200 °C-Proben zeigt sich bei den meisten entstandenen Feststoffen eine Erhöhung des Stickstoff- und Kohlenstoffgehaltes, was auf einen höheren Inkohlungsgrad und einen verstärkten Einbau der Aminosäuren schließen lässt. Allerdings zeigt sich bei den Phenylalanin-, Glycin- und Alanin-Proben beim Kohlenstoffgehalt ein gegenläufiger Verlauf. Der Inkohlungsgrad zeigt sich auch im Trend des Sauerstoffgehaltes, bis auf bei den oben genannten Proben.

In Abbildung 5-25 ist die relative Veränderung der Zusammensetzung der 175 °C- Proben zu den 200 °C-Proben aufgetragen.

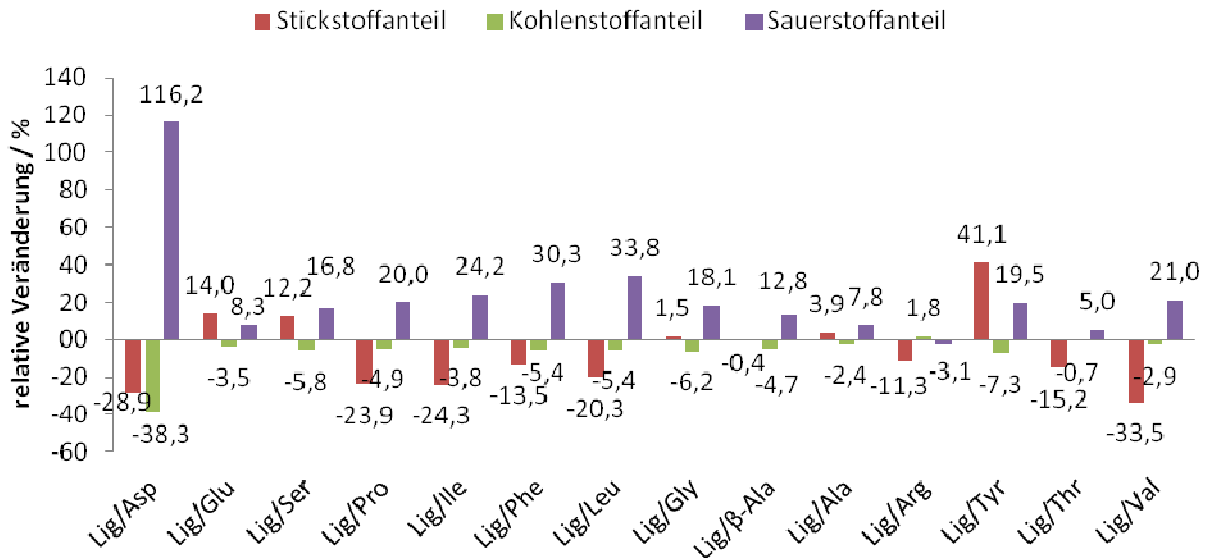


Abbildung 5-25: Relative Veränderung der bei elementaren Zusammensetzung der bei einer Temperatur von 175 und 200 °C erhaltenen Feststoffe (Reaktionszeit 20 h).

Die 175 °C-Proben zeigen in Relation zu den 200 °C-Proben beim Kohlenstoffgehalt nachvollziehbare Tendenzen. Der Kohlenstoffgehalt ist bei allen Kohlen in Folge der geringeren Wärmezufuhr und der damit verbundenen abgeschwächten Carbonisierung geringer. Diese Tatsache zeigt sich besonders bei der Asparaginsäure-Probe. Weiterhin äußert sich die schwächere Carbonisierung durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt der Kohlen. Beim Stickstoffgehalt zeigen sich jedoch keine Regelmäßigkeiten. In Abbildung 5-26 ist die relative Veränderung der Zusammensetzung der 115 h-Proben zu den 20 h-Proben aufgetragen.

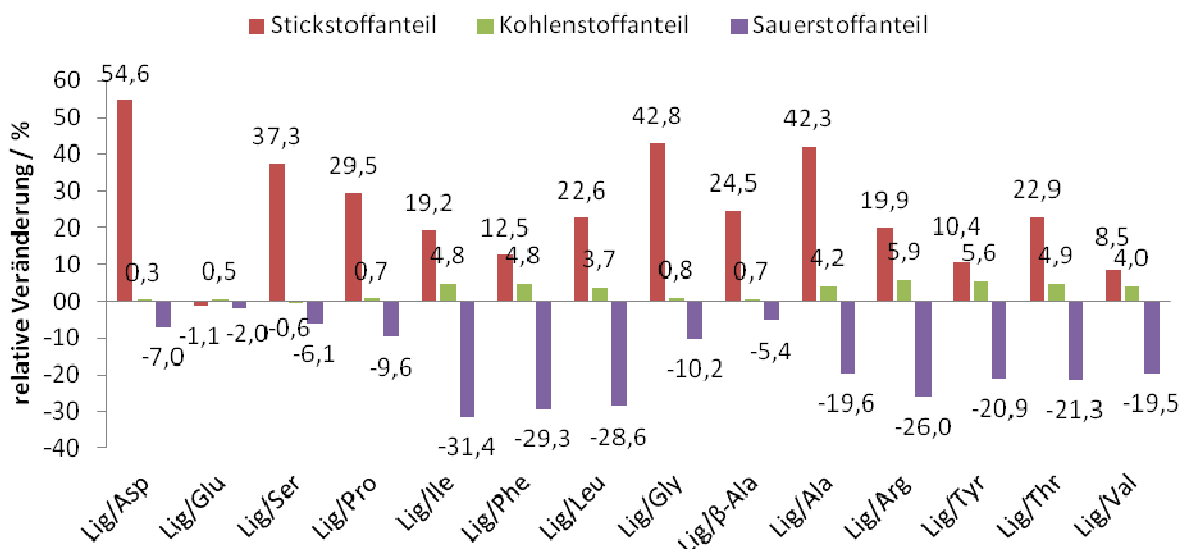


Abbildung 5-26: Relative Veränderung der bei elementaren Zusammensetzung der bei einer Reaktionszeit von 155 und 20 h erhaltenen Feststoffe (Reaktionstemperatur 200 °C).

Die Zeitvariation zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Kohlebildung. Durch die zunehmenden Stickstoff- und Kohlenstoffgehalte lässt sich der Verlauf der Reaktion erkennen, wobei der Sauerstoffgehalt entsprechend sinkt.

5.4.1.1 Stickstoff-Einbaufaktor

Zur Quantifizierung des eingebauten Stickstoffs, der auf den Einbau bzw. auf eine chemische Verknüpfung des Lignins mit den Aminosäuren hinweist, wird für die Mischungen bei einer Temperatur von 200 °C ein Einbaufaktor berechnet, der im Folgenden erläutert wird. Zunächst wird über die Einwaage und die molare Masse die Stoffmenge der Aminosäuren bestimmt. Anschließend kann über die Anzahl und die molare Masse von Stickstoff die Stickstoffmasse berechnet werden. In Tabelle 5-5 sind die Molmassen der in der Mischung mit Lignin eingesetzten Aminosäuren sowie die in der Mischung enthaltene Stoffmenge und Gesamtmasse an Stickstoff angegeben.

Tabelle 5-6: Berechnung des enthaltenen Stickstoffs in den Aminosäure/Lignin-Mischungen.

Probe	Molare Masse Aminosäure / g mol ⁻¹)	n / mmol	Masse N / g
Lignin/L-Asparaginsäure	133,10	1,1270	0,0158
Lignin/L-Glutaminsäure	147,13	1,0195	0,0143
Lignin/L-Serin	105,09	1,4273	0,0200
Lignin/L-Prolin	115,13	1,3029	0,0182
Lignin/L-Isoleucin	131,17	1,1436	0,0160
Lignin/DL-Phenylalanin	165,19	0,9080	0,0127
Lignin/L-Leucin	131,18	1,1435	0,0160
Lignin/Glycin	75,07	1,9981	0,0280
Lignin/β-Alanin	89,09	1,6837	0,0236
Lignin/DL-Alanin	89,10	1,6835	0,0236
Lignin/L(+)-Arginin	174,20	0,8611	0,0482
Lignin/L-Tyrosin	181,19	0,8279	0,0116
Lignin/L-Threonin	119,12	1,2592	0,0176
Lignin/DL-Valin	117,15	1,2804	0,0179

Der Massenanteil von Stickstoff in nicht umgesetztem Lignin beträgt 1%. Dies entspricht für eine Einwaage von 0,15 g einer Stickstoffmasse von 0,0015 g. Werden die beiden berechneten Stickstoffmassen der Stoffe aufsummiert und durch die eingewogene Gesamtmasse geteilt, wird der prozentuale Gehalt von Stickstoff in Gewichtsprozent im Ausgangsmaterial erhalten. Der Quotient aus dem Stickstoffgehalt der Elementaranalysen und den berechneten Wert des Ausgangsmaterials ergeben den Einbaufaktor.

$$\text{N – Einbaufaktor} = \frac{\text{N – Gehalt Biokohle}}{\text{N – Gehalt Ausgangsmaterial}}$$

Die höchsten Einbaufaktoren zeigen sich bei den phenylischen Aminosäuren, was darauf zurückzuführen ist, dass bei diesen die niedrigsten theoretischen N-Gehalte vorliegen. Konkurrierende Zersetzungsreaktionen, die zu einer Fragmentierung der Aminosäuren führen, laufen aufgrund des stabilen aromatischen Systems weniger ab. Den geringsten Einbaufaktor weist Glutaminsäure-Kohle auf, was auch mit den Elementaranalysen belegt werden kann. Dies kann an den beiden Carboxylgruppen liegen, die beide durch Decarboxylierungsreaktionen abgespalten werden können.

Tabelle 5-7: Berechnung des Stickstoff-Einbaufaktors.

Probe	N-Gehalt Ausgangsmaterial / % (g g ⁻¹)	N-Gehalt (exp.) / % (g g ⁻¹)	Einbaufaktor exp./theo.
Lignin/L-Asparaginsäure	5,76	1,97	0,34
Lignin/L-Glutaminsäure	5,26	1,45	0,28
Lignin/L-Serin	7,16	3,60	0,50
Lignin/L-Prolin	6,58	3,46	0,53
Lignin/L-Isoleucin	5,84	3,52	0,60
Lignin/DL-Phenylalanin	4,74	3,06	0,65
Lignin/L-Leucin	5,84	3,45	0,59
Lignin/Glycin	9,83	3,49	0,35
Lignin/β-Alanin	8,36	2,64	0,32
Lignin/DL-Alanin	8,36	2,58	0,31
Lignin/L(+)-Arginin	16,58	5,02	0,30
Lignin/L-Tyrosin	4,37	2,87	0,66
Lignin/L-Threonin	6,38	3,33	0,52
Lignin/DL-Valin	6,48	3,37	0,52

Weiterhin fällt auf, dass die Leucin- und Isoleucin-Kohlen über nahezu identische Einbaufaktoren verfügen, was auf die ähnliche chemische Struktur zurückzuführen sein kann. Der höchste theoretische Wert von Stickstoff ist bei Arginin-Kohle erreicht, was an den vier Stickstoffatomen pro Molekül liegt. Es ergibt sich, wie aus den Elementaranalysen hervorgeht, ebenfalls der höchste experimentelle Wert. Die übrigen Werte der Einbaufaktoren liegen zwischen 0,3 und 0,5. Der Einbaufaktor zeigt deutlich, dass es bei allen untersuchten Mischungen zu Nebenreaktionen kommt und ein Teil des Stickstoffs in die Flüssig- und Gasphase übergehen muss. Zudem ist keine Regelmäßigkeit von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Aminosäuren zu erkennen. Dies kann bedeuten, dass Feststoffreaktionen bei den untersuchten Mischungen in der Flüssigphase ebenso wahrscheinlich sind wie Reaktionen mit den gelösten Aminosäuren. Jedoch kann auch die Tatsache, dass die Löslichkeit der in Wasser schwerlöslichen Aminosäuren durch die vorherrschenden Bedingungen (200 °C, 20 bar) zunimmt, dafür sorgen, dass Reaktionen in der Flüssigphase verstärkt ablaufen. Trägt man die Einbaufaktoren der einzelnen Aminosäuren gegen Stickstoffgehalt im Ausgangsmaterial auf, zeigt sich bei den neutralen Aminosäuren eine lineare Beziehung der beiden Werte (Abbildung 5-27). Weiter fällt auf, dass saure Aminosäuren verhältnismäßig wenig und basische Aminosäuren überproportional viel Stickstoff in den Feststoff einbauen.

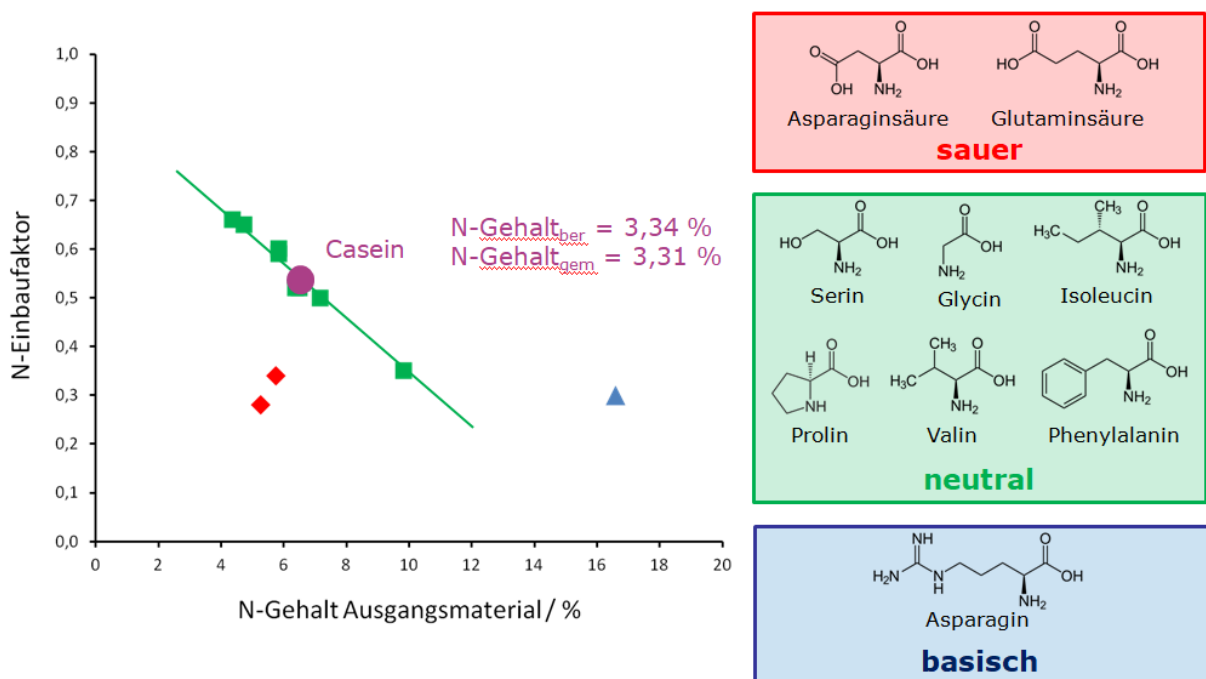


Abbildung 5-27: Auftragung der N-Einbaufaktoren gegen den Stickstoffgehalt im Ausgangsmaterial sowie der berechnete und gemessene Stickstoffgehalt einer hydrothermal umgesetzten Mischung eines Modellproteins (Casein) mit Lignin bei einer Temperatur von 200 °C über 20 h.

Betrachtet man nun ein Modellprotein wie Casein und setzt diese analog zu den Aminosäuren in einer Mischung mit Lignin um, lässt sich durch Bestimmung des Stickstoffgehalts im Ausgangsstoff eine recht genaue Vorhersage über den im Feststoff eingebauten Stickstoff machen (siehe Abbildung 5-27).

5.4.1.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung ausgewählter Feststoffe

In diesem Teil der Arbeit werden die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die daraus erhaltenen Erkenntnisse bezüglich der Morphologie vorgestellt und anschließend diskutiert. Es wurden Kohlen vermessen, die bei unterschiedlichen Temperaturen hydrothermal carbonisiert wurden.

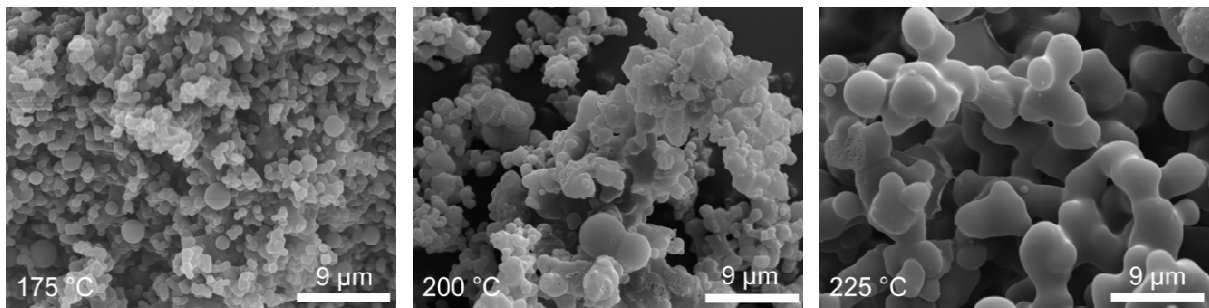


Abbildung 5-28: REM-Aufnahmen des bei verschiedenen Temperaturen und einer Reaktionszeit von 20 h erhaltenen Lignin/Glycin-Feststoffes.

In Abbildung 5-28 zeigt sich, dass Lignin/Glycin-Kohle eine kugelförmige Morphologie aufweist. Betrachtet man die Temperaturvariation der Lignin/Glycin-Kohle, kann man im Zuge der Temperaturerhöhung ein Zusammenwachsen besagter sphärischer Strukturen feststellen. Während bei 200 °C bereits weniger dieser Strukturen ausgebildet werden, zeigen sich bei 225 °C stark durchgewachsene Strukturen, die auf eine kompaktere Struktur des Feststoffes hinweisen.

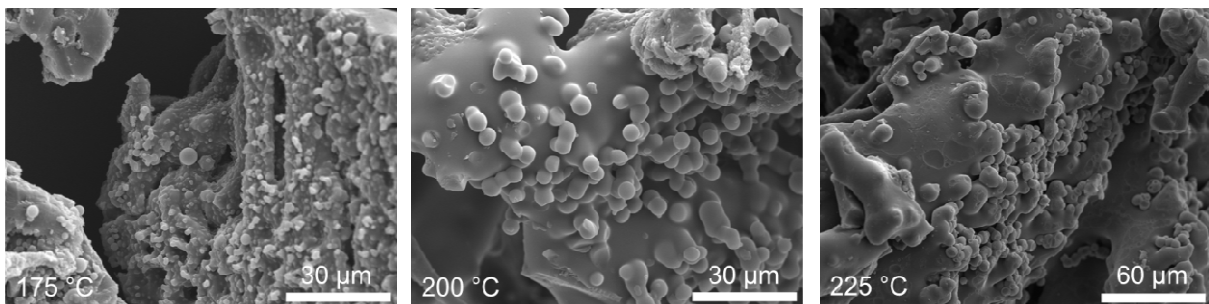


Abbildung 5-29: REM-Aufnahmen des bei verschiedenen Temperaturen und einer Reaktionszeit von 20 h erhaltenen Lignin/Prolin-Feststoffes.

Lignin/Prolin-Kohle besitzt bei 175 °C ebenfalls kugelförmige Strukturen auf der Oberfläche (Abbildung 5-29). Allerdings nimmt die Anzahl der sphärischen Strukturen bei 200 °C ab, was zur Bildung eines verbundenen Gefüges führt. Eine weitere Temperaturerhöhung hat keinen großen Einfluss auf die Morphologie der erhaltenen Produkte.

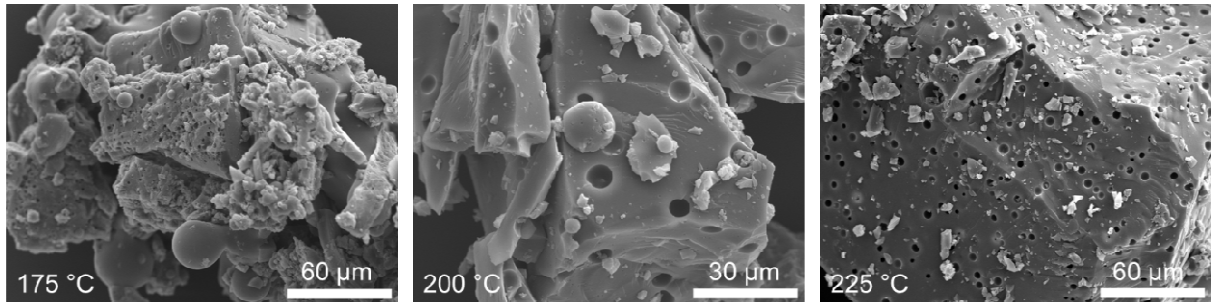


Abbildung 5-30: REM-Aufnahmen bei verschiedenen Temperaturen und einer Reaktionszeit von 20 h erhaltene Lignin/Leucin-Feststoffe.

Während bei den bereits angesprochenen Kohletypen als Hauptelement kugelförmige Strukturen vorliegen, kommt es bei Lignin/Leucin-Kohle zur Ausbildung plattenförmiger Gebilde, die zusätzlich über eine Porosität verfügen (Abbildung 5-30). Während bei 175 °C auch andere diffuse Strukturen vorliegen, kommt es bei 200 °C primär zur Ausbildung poröser Plättchen. Bei 225 °C kommt es vermehrt zu einer Porenbildung, was auf eine verstärkte Ausgasung hinweist. Ebenfalls auffällig ist die Ausbildung größerer Fragmente.

5.4.1.3 DRIFT-Spektroskopie

Die Bestimmung der funktionellen Gruppen der ausgewählten Proben findet durch DRIFT-Spektroskopie statt. Durch die Verwendung von getrocknetem Lignin als Referenz kann die chemische Veränderung, die während der hydrothermalen Carbonisierung stattfindet, beobachtet werden. Die Temperaturvariation erlaubt zudem Aussagen bezüglich des Inkohlungsgrades und wie groß der Einfluss der Temperatur auf die jeweilige Mischung ist. In den Abbildungen 5-31 bis 5-34 sind die DRIFT-Spektren der hydrothermal behandelten Lignin/Aminosäure-Mischungen bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Zur Auswertung der Spektren sind in Tabelle 14 die relevanten Schwingungen der funktionellen Gruppen mit den zugehörigen Wellenzahlbereichen aufgeführt.

Tabelle 5-8: IR-Absorptionen funktioneller Gruppen [Hes-2005].

Bandenlänge / cm^{-1}	zugeordnete funktionelle Gruppe
3700-3100	O-H (Alkohol, Phenol, Carbonsäure)
3500-3100	N-H (Amide, Amine, Imine)
3000-2800	aliphatische C-H
1750-1650	C=O (Aldehyde, Ketone, Carbonsäure)
1600, 1520	C=C _{aromatisch}
1120-1040	C-O (Hydroxyl, Ether)

Bei allen aufgenommenen Spektren zeigen sich im Bereich von $3700\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ Schwingungen von OH-Gruppen, die aber auch von NH-Schwingungen überlagert werden. Bei tieferen Wellenzahlen zwischen $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ liegen aliphatische C-H-Schwingungen. Weiterhin ist in allen Spektren eine scharfe Bande bei $1750\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, die einer C=O-Schwingung zugeordnet werden kann. Im Bereich um 1600 und 1520 cm^{-1} sind Aromatenschwingungen zu erkennen. Außerdem lassen sich C-O-Schwingungen bei 1120 cm^{-1} in allen Spektren ausfindig machen.

Im Folgenden sollen die DRIFT-Spektren der Proben, die durch Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen entstanden sind, miteinander verglichen werden. Die auftretenden Unterschiede und Gemeinsamkeiten sollen herausgestellt und anschließend diskutiert werden.

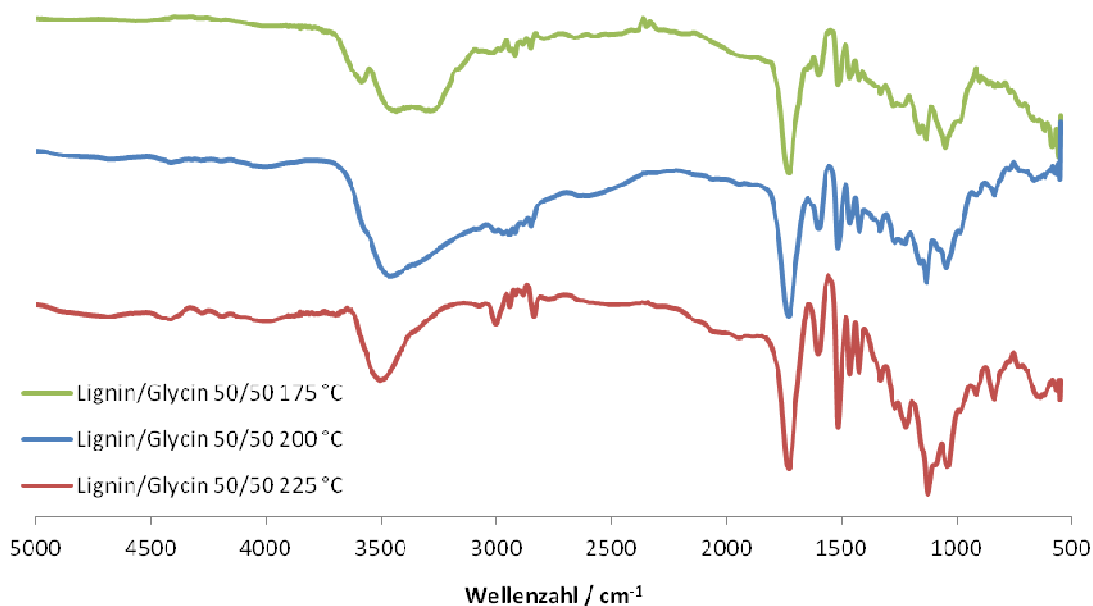


Abbildung 5-31: DRIFT-Spektrum der über 20 h hydrothermal behandelten Lignin/Glycin Mischungen.

Die Lignin/Glycin-Proben (Abbildung 5-31) zeigen im Bereich von 3500 cm^{-1} eine Veränderung mit der Temperatur, die auf die O-H-Schwingung zurückzuführen ist. Zunächst ist eine stärkere Ausprägung der Bande bei 200 °C zu beobachten, die dann bei 225 °C wieder schwächer wird. Der Anstieg von Sauerstoff kann auch in der Elementaranalyse beobachtet werden. Die Abschwächung der Bande bei 3500 cm^{-1} bei einer Temperatur von 225 °C kann aber auch auf den verstärkten Einbau von Stickstoff hinweisen, da sich die Schwingungen von sekundären Aminen ebenfalls in diesem Bereich befinden und die Aminogruppe als potentiell Reaktionszentrum angesehen wird. Dort können auch Kondensationsreaktionen ablaufen. Da bei höheren Temperaturen eine verstärkte Dehydratisierung zu erwarten ist, müssen bei Glycin-Mischungen andere Reaktionen bei Temperaturen von über 200 °C eine chemische Funktionalisierung bewirken. Weiterhin zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung eine Abschwächung der Banden bei $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ hervorruft, die mit einer Abschwächung von C-H-Schwingungen gleichgesetzt werden kann. Dieser Sachverhalt lässt sich ebenfalls mit Hilfe der Elementarzusammensetzung belegen, da dort ein abfallender Kohlenstoffgehalt erkennbar ist. Die Verstärkung der Aromatenschwingungen bei 1570 cm^{-1} lassen darauf schließen, dass bei einer Temperaturerhöhung bei der hydrothermalen Behandlung neue aromatische Strukturen entstehen. Die C-O-Bande um 1120 cm^{-1} wird bei steigender Temperatur größer, was vermuten lässt, dass Etherbindungen und Methoxygruppen während der Reaktion gebrochen werden [Kann-2012].

Das ungewöhnliche Verhalten von Glycin während der hydrothermalen Carbonisierung kann auf die gute Wasserlöslichkeit zurückzuführen sein. Außerdem ist Glycin in der Lage

langkettige sowie cyclische Polymere zu bilden, die ebenfalls in die flüssige Phase übergehen können.

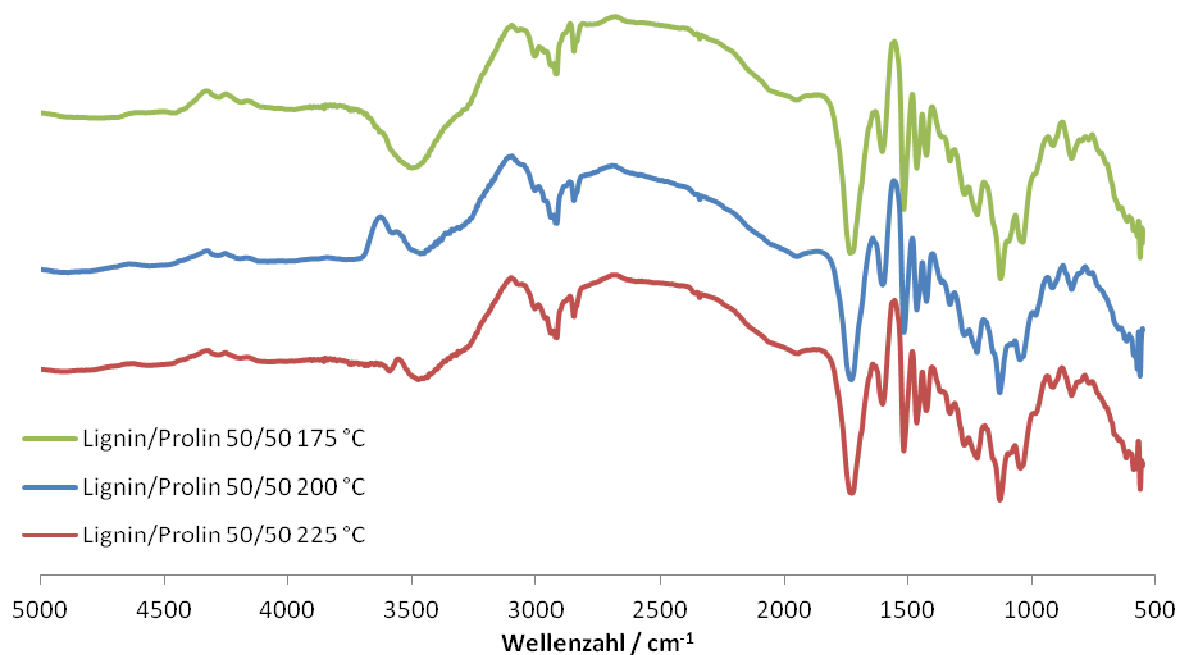


Abbildung 5-32: DRIFT-Spektrum der über 20 h hydrothermal behandelten Lignin/Prolin Mischungen.

Das Spektrum der Lignin/Prolin-Proben (Abbildung 5-25) zeigt wenig Veränderung mit steigender Temperatur. Im Bereich um 3550 cm^{-1} , in dem O-H-Schwingungen liegen, zeigen sich Veränderungen, welche sich zunächst bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in einem Anstieg der Bande äußert, die bei $225 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder schwächer wird. Diese Beobachtung kann durch bisherige Studien nicht erklärt werden, da mit steigender Temperatur der Grad der Inkohlung steigt und als Hauptreaktionen Dehydratisierungen ablaufen, die sich im Spektrum als negative Ausschläge bemerkbar machen sollten. Eine mögliche Erklärung könnte eingelagertes Wasser infolge unzureichender Trocknung der Kohle sein oder die Absorption von Wasser aus der Luft. Eine Besonderheit in den Spektren der Lignin/Prolin-Proben ist die Bande bei 3150 cm^{-1} , die N-H-Schwingungen zugeordnet werden kann. Ein Indiz hierfür ist die Ausbildung von zwei Banden bei 3070 cm^{-1} , die allerdings stark überlagert auftreten. Zusätzlich kann eine Abschwächung der C=O-Schwingung bei 1745 cm^{-1} mit steigender Temperatur von 175 zu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden. Dabei kann es sich um Carbonylgruppen handeln, die durch Dehydratisierungsreaktionen gebildet werden.

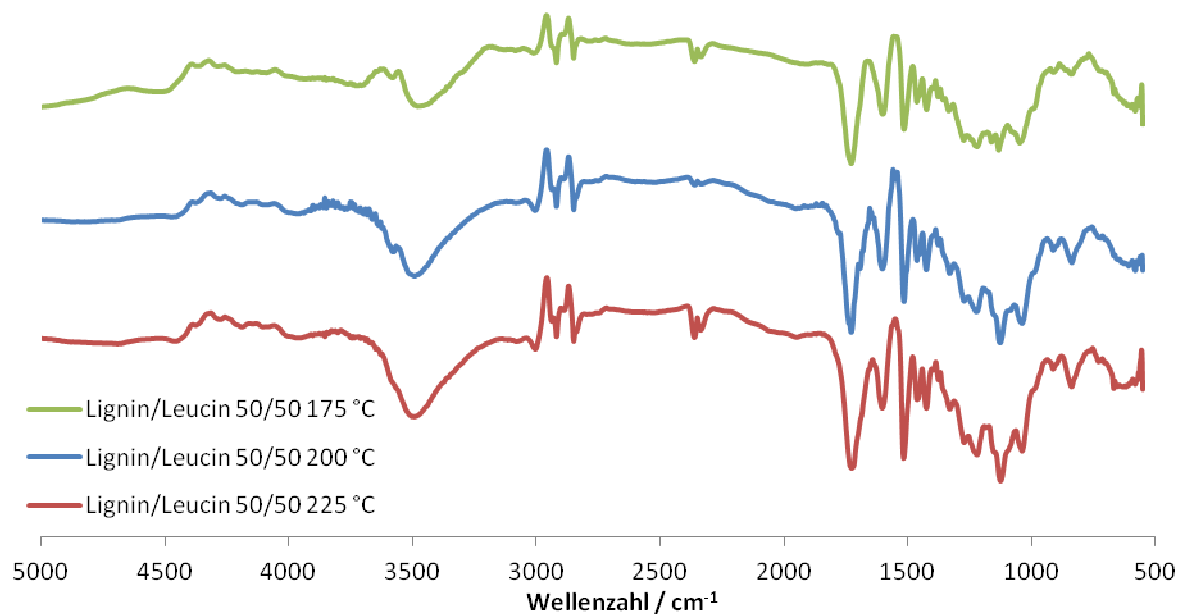


Abbildung 5-33: DRIFT-Spektrum der über 20 h hydrothermal behandelten Lignin/Leucin Mischungen.

Der zunehmende Inkohlungsgrad mit steigender Temperatur kann bei den Lignin/Leucin-Proben am leichtesten nachvollzogen werden (Abbildung 5-26). Die O-H-Schwingung bei 3500 cm^{-1} zeigt einen deutlichen, absinkenden Verlauf, der auf eine zunehmende Dehydratisierung zurückzuführen sein kann. Außerdem zeigen sich verstärkte C-H-Schwingungen bei 2950 und 2850 cm^{-1} mit zunehmender Temperatur. Diese Erkenntnisse lassen sich wiederum mit den Elementaranalysen korrelieren, da die Lignin/Leucin-Proben einen klaren Verlauf bezüglich des Einbaus von Kohlenstoff zeigen. Im Bereich der C=O-Schwingung bei 1740 cm^{-1} kann ebenfalls eine Veränderung beobachtet werden, die sich in Form einer Bandenzunahme nach unten äußert, die als zunehmendes Ablaufen von Decarboxylierungsreaktionen beschrieben werden kann. In den Lignin/Leucin-Proben lässt sich, wie bei den Lignin/Glycin-Proben, ebenfalls ein Brechen von Etherbindungen ($1120 - 1040\text{ cm}^{-1}$) beobachten, die in Folge der zunehmenden Inkohlung auftreten.

Im Folgenden sollen Mischungen mit variierten Zusammensetzungen von Lignin und Leucin bei 200 °C aufgeführt werden, um Veränderungen der chemischen Struktur zur ermitteln, die aufgrund des Verhältnisses der beiden Stoffe entstehen.

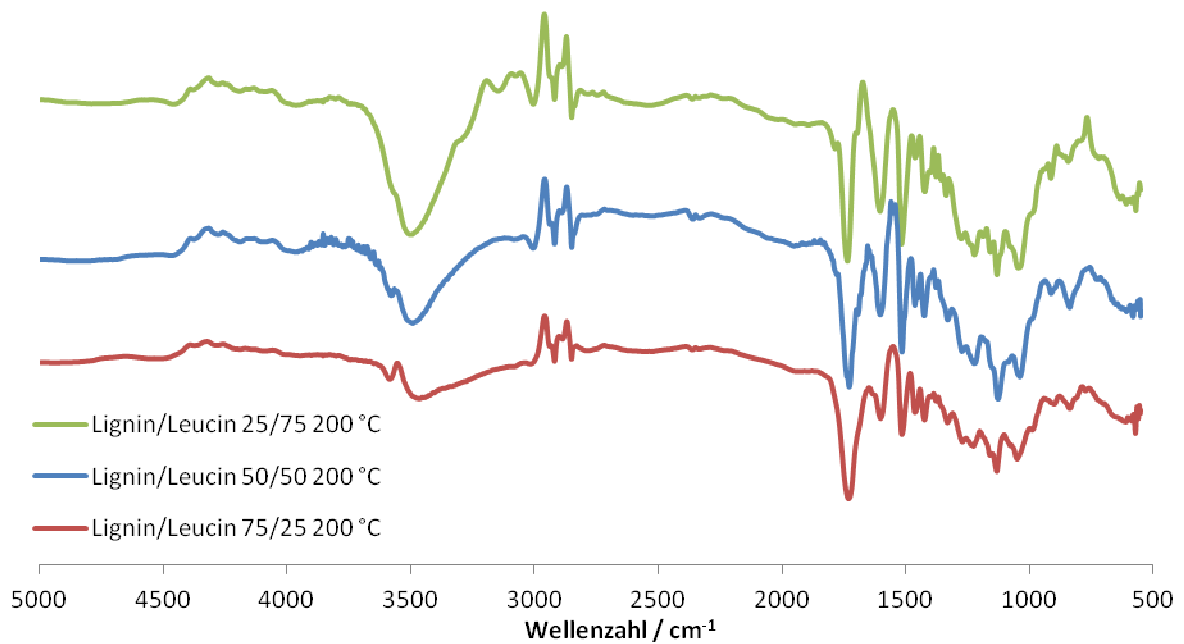


Abbildung 5-34: DRIFT-Spektrum über 20 h hydrothermal behandelte Lignin/Leucin Mischungen.

Vergleicht man die Spektren der unterschiedlichen Lignin/Leucin-Mischungen (Abbildung 5-27) miteinander, fällt auf, dass sich im Bereich der O-H-Schwingung bei 3500 cm^{-1} und der C-H-Schwingungen bei $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ die größten Unterschiede ergeben. Eine Erhöhung des Leucin-Gehaltes bewirkt eine Absenkung der OH-Bande, was auf eine verstärkte Dehydratisierung schließen lässt. Eine entsprechende Erhöhung des Ligningehaltes hat einen komplementären Effekt und erhöht die OH-Bande, was zeigt, dass Proben mit einem höheren Lignin-Gehalt über mehr OH-Gruppen verfügen. Dies ist insofern nachvollziehbar, da sich im Ausgangsmaterial mit höherem Lignin-Gehalt ebenfalls mehr OH-Gruppen befinden. Während das Spektrum der Probe mit dem höheren Leucin-Gehalt zusätzliche C-H-Schwingungen aufweist, verhält es sich bei den Proben mit den geringeren Leucin-Gehalten umgekehrt. Nicht nur durch eine Erhöhung der Temperatur, sondern auch durch eine Erhöhung des Lignin-Gehaltes kann das Auflösen von Etherbindungen im Bereich 1139 cm^{-1} beobachtet werden.

5.4.1.4 Bestimmung der Brennwerte

Zur Bestimmung der Standardverbrennungsenthalpie der Kohlen wird das Bombenkalorimeter mit Benzoesäure kalibriert. Die Verbrennung der Benzoesäure und des eingespannten Drahtes kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:

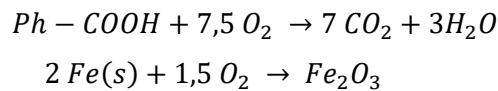


Tabelle 5-9: Übersicht über die Literaturwerte [CRC-1991].

Literaturdaten bei 298,15 K

Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\theta$ CO_2 (g)	-393,509 kJ/mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\theta$ H_2O (l)	-285,83 kJ/mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\theta$ Ph-COOH (s)	-385,05 kJ/mol
Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\theta$ Fe_2O_3 (s)	-825,5 kJ/mol

Aus den molaren Standardbildungsenthalpien lassen sich die molaren Standardverbrennungsenthalpien der Stoffe folgendermaßen berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\theta(\text{Benzoesäure}) &= 7 * \Delta_B H^\theta(\text{CO}_2) + 3 * \Delta_B H^\theta(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_B H^\theta(\text{Ph} - \text{COOH}) \\ &= -3227,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\theta(\text{Eisen}) &= 0,5 * \Delta_B H^\theta(\text{Fe}_2\text{O}_3) \\ &= -412,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Die Änderung der inneren Energie bei der Verbrennung kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta_R U^\theta = \Delta_R H^\theta - RT \sum v_i$$

Daraus ergeben sich für die innere Energien der Stoffe die entsprechenden Werte.

$$\begin{aligned}\Delta_R U^\theta(\text{Benzoessäure}) &= -3227,003 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - R * 298,15 \text{ K} * (-0,5) \\ &= -3225,764 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_R U^\theta(\text{Eisen}) &= -412,75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - R * 298,15 \text{ K} * (-0,75) \\ &= -410,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

Die Gesamtänderung der inneren Energie kann dementsprechend additiv aus den Teilbeiträgen berechnet werden, wobei diese mit den Stoffmengen gewichtet werden.

$$\Delta U_{ges} = \Delta_R U_{Benzoessäure}^\theta * n_{Benzoessäure} + \Delta_R U_{Eisen}^\theta * n_{Eisen} \quad \text{Gl. 1}$$

Die Einwaage und die daraus berechneten Stoffmengen sind in Tabelle 5-8 angegeben. Die Masse des verwendeten Eisendrahtes beträgt 0,0207 g, was einer Stoffmenge von $3,71 * 10^{-4}$ mol entspricht.

Tabelle 5-10: Einwaage der Kalibrierung.

	Gewicht Pastille / g	Gewicht / g	Stoffmenge / mmol
Benzoessäure_1	0,7796	0,7589	6,2144
Benzoessäure_2	0,7584	0,7377	6,0408

Die berechnete Gesamtänderung der inneren Energie und die daraus ermittelten Kalorimeterkonstanten sind in Tabelle 5-9 zusammengefasst. Die Temperaturdifferenz wird mit Hilfe eines Zwickelabgleichs ermittelt. Die Kalorimeterkonstante c wird wie folgt berechnet.

$$c = \frac{-\Delta U_{ges}}{\Delta \text{Messgröße}}$$

Tabelle 5-11: Kalorimeterkonstanten.

	ΔU_{ges} / kJ	$\Delta \text{Messgröße}$ / mV	Kalorimeterkonstante c / kJ mV⁻¹
Benzoessäure_1	-20,1984	6,00	3,3664
Benzoessäure_2	-19,6384	5,86	3,3490

Die weiteren Berechnungen werden mit dem Mittelwert der Kalorimeterkonstanten durchgeführt ($c = 3,3577 \text{ kJ mV}^{-1}$). Die Messergebnisse und die daraus berechneten Brennwerte sind in Tabelle 5-10 dargestellt.

Tabelle 5-12: Ergebnisse der Kalorimetrie.

Probe	Masse / g	Δ Messgröße / mV	ΔU_{Ges} / kJ	ΔU_{Kohle} / kJ	Brennwert / kJ kg ⁻¹
LigGly_50/50_200C_20h	0,6037	5,15	-17,31	-17,15	-28413,61
LigGly_25/75_200C_20h	0,6936	6,40	-21,49	-21,34	-30762,67
LigGly_75/25_200C_20h	0,5388	4,54	-15,24	-15,08	-27997,31
LigGly_50/50_225C_20h	0,4476	4,00	-13,43	-13,28	-29666,02
LigGly_50/50_175C_20h	0,6553	5,53	-18,55	-18,40	-28082,34
LigPro_50/50_200C_20h	0,4436	3,97	-13,33	-13,18	-29704,14
LigPro_25/75_200C_20h	0,3971	3,18	-10,67	-10,52	-26496,70
LigPro_75/25_200C_20h	0,7148	6,11	-20,50	-20,35	-28464,56
LigPro_50/50_225C_20h	0,6804	6,36	-21,37	-21,21	-31180,03
LigPro_50/50_175C_20h	0,6244	5,27	-17,69	-17,54	-28090,06
LigLeu_50/50_200C_20h	0,7226	7,18	-24,09	-23,94	-33133,91
LigLeu_25/75_200C_20h	0,6045	6,05	-20,32	-20,17	-33369,51
LigLeu_75/25_200C_20h	0,8303	7,78	-26,12	-25,96	-31270,51
LigLeu_50/50_225C_20h	0,4575	4,77	-16,01	-15,86	-34667,94
LigLeu_50/50_175C_20h	0,5475	5,07	-17,01	-16,86	-30794,83
Lignin	0,6596	4,91	-16,48	-16,33	-24758,89

Aus den Brennwerten der untersuchten Kohlen geht hervor, dass die Erhöhung der Temperatur bei der hydrothermalen Carbonisierung, wie in der Literatur beschrieben, einen fundamentalen Einfluss aufweist. Man erkennt in Tabelle 5-10, dass die Brennwerte der verbrannten Proben im Bereich des Brennwertes von Steinkohle (31700 kJ kg^{-1}) liegen, wobei die Proben, die bei einer Temperatur von $175 \text{ }^\circ\text{C}$ produziert wurden, einen geringeren Wert aufweisen. Bei der $225 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe der Lignin/Leucin-Mischung zeigt sich der höchste Brennwert, der im Bereich von Graphit (33800 kJ kg^{-1}) liegt. Allerdings kann ebenfalls der Einfluss der Zusammensetzung beobachtet werden. Während es bei höheren Glycin- und Leucin-Anteilen zu höheren Brennwerten kommt, verhält es sich bei einem höheren Prolin-Anteil umgekehrt. Der höhere Brennwert, der bei höheren Leucin-Gehalten erreicht wird, lässt sich auch mittels der DRIFT-Spektroskopie belegen, bei der auf einen höheren Inkohlungsgrad

geschlossen werden konnte. Zur Korrelation der Ergebnisse der Elementaranalysen mit den Ergebnissen der kalorimetrischen Messungen wird der Brennwert gegen das O/C-Verhältnis im van-Krevelen-Diagramm (Abbildung 5-28) aufgetragen.

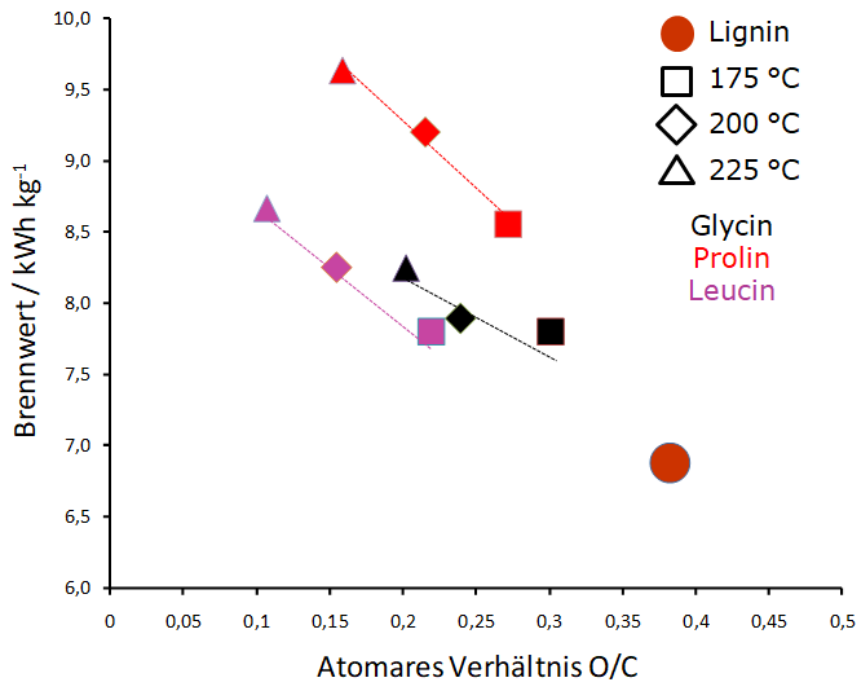


Abbildung 5-35: Brennwert der erhaltenen Feststoffe in Abhängigkeit ihres O/C-Verhältnisses.

Aus Abbildung 5-28 geht hervor, dass der Brennwert mit sinkendem O/C-Verhältnis zunimmt. Die Prolin- und Leucin-Proben weisen einen linearen Trend auf, die Glycin-Probe jedoch nimmt zwar im Brennwert zu, besitzt aber aufgrund des ungewöhnlichen O/C-Verhältnis keine klare Entwicklung.

Zur weiteren Verifizierung des Brennwertes wird dieser mit einem theoretisch berechneten Wert verglichen. Dieser Brennwert wird nach der empirischen Formel nach Dulong [Emi-2005] berechnet:

$$\Delta_R H_{Dulong} = 339,1 * w_C + 1442,8 * \left(w_H - \frac{w_O}{8} \right) + 104,7 * w_S \quad [kJ \, kg^{-1}]$$

Hierzu werden die entsprechenden Werte der Elementaranalysen eingesetzt, wobei der Schwefelgehalt w_S vernachlässigt wird. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 5-11 aufgeführt. Obige Gleichung wird zusätzlich mit einem Faktor -1 multipliziert, da es sich hierbei um die freiwerdende Energie handelt. Um die gemessenen Ergebnisse zu verifizieren, wird die relative Abweichung zum theoretisch berechneten Wert ermittelt.

$$rel. \, Abweichung = \left| \frac{Brennwert_{Dulong} - Brennwert_{exp}}{Brennwert_{Dulong}} \right| \quad \text{Gl. 13}$$

Tabelle 5-13: Vergleich der experimentell und empirisch bestimmten Brennwerte.

Probe	exp. Brennwert / kJ kg^{-1}	Brennwert Dulong / kJ kg^{-1}	rel. Abweichung / %
LigGly_50/50_200C_20h	-28413.61	-28456.87	0.15
LigGly_50/50_225C_20h	-29666.02	-22794.22	30.15
LigGly_50/50_175C_20h	-28082.34	-26658.48	5.34
LigPro_50/50_200C_20h	-29704.14	-29579.72	0.42
LigPro_50/50_225C_20h	-31180.03	-32298.90	3.46
LigPro_50/50_175C_20h	-28090.06	-28009.85	0.29
LigLeu_50/50_200C_20h	-33133.91	-33789.38	1.94
LigLeu_50/50_225C_20h	-34667.94	-36599.55	5.28
LigLeu_50/50_175C_20h	-30794.83	-30836.33	0.13
Lignin	-24758.89	-24674.51	0.34

Beim Vergleich der experimentellen mit den theoretischen Werten zeigen sich keine großen Abweichungen, was die Gültigkeit der experimentellen Werte bestätigt.

5.4.2 Gasphase

Zur Identifizierung der Gasphasenkomponenten wurden IR-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Temperaturvariationen sind im Folgenden dargestellt. In Tabelle 5-12 sind die relevanten Schwingungen der Moleküle und die dazugehörigen Wellenzahlbereiche aufgelistet.

Tabelle 5-14: Relevante IR-Schwingungen.

Bandenlage / cm^{-1}	zugeordnetes Molekül
3700-3600, 2349, 700-600	CO_2
2200-2100	CO
3150-2850, 1350-1200	CH_4
3500-3100, 1800-1500, 1150-800	NH_3
3850, 1700-1300	H_2O

Bei allen aufgenommenen Spektren werden die gleichen Schwingungstypen beobachtet, die sich teilweise in ihren Intensitäten voneinander unterscheiden. Demnach entstehen bei allen

Reaktionen die gleichen Gase, allerdings in unterschiedlichen Mengen. Die Spektren zeigen alle bei 2349 cm^{-1} die Streckschwingung und bei 700 bis 600 cm^{-1} die Deformationsschwingung von CO_2 . Weiterhin können im Bereich von 2200 - 2100 cm^{-1} Schwingungen von CO zugeordnet werden, die allerdings eine viel geringere Intensität zeigen. Die Banden bei 3150 - 2850 cm^{-1} und 1350 - 1200 cm^{-1} lassen sich Methan zuordnen. Zusätzlich zeigen sich in allen vorliegenden Spektren Banden bei 3850 und 1700 - 1300 cm^{-1} , die Wasser zugeordnet werden können.

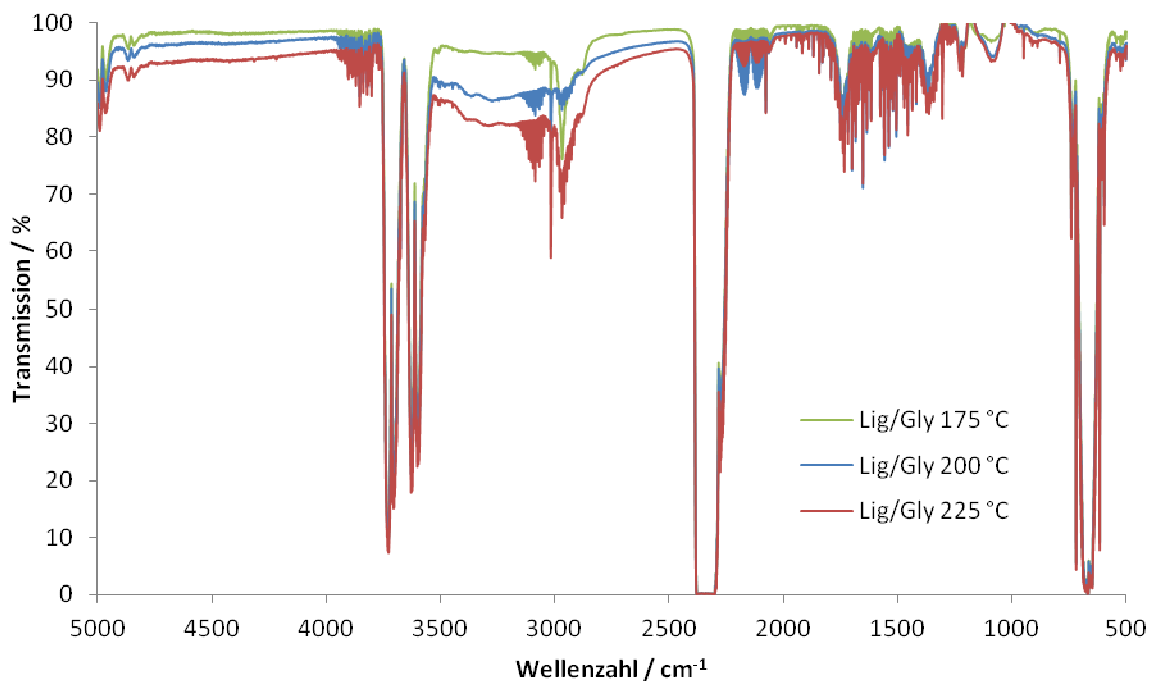


Abbildung 5-36: IR-Spektrum der erhaltenen Gasphase der HTC von Lignin-Glycin-Mischungen.

Im Spektrum der Lignin/Glycin-Kohle lässt sich ein leichter Anstieg von Methan mit der Temperatur beobachten, welcher sich in einer Bandenverbreiterung bei 3150 - 3000 cm^{-1} äußert. Ansonsten weichen die entstehenden Gase nur wenig in ihrer Intensität voneinander ab.

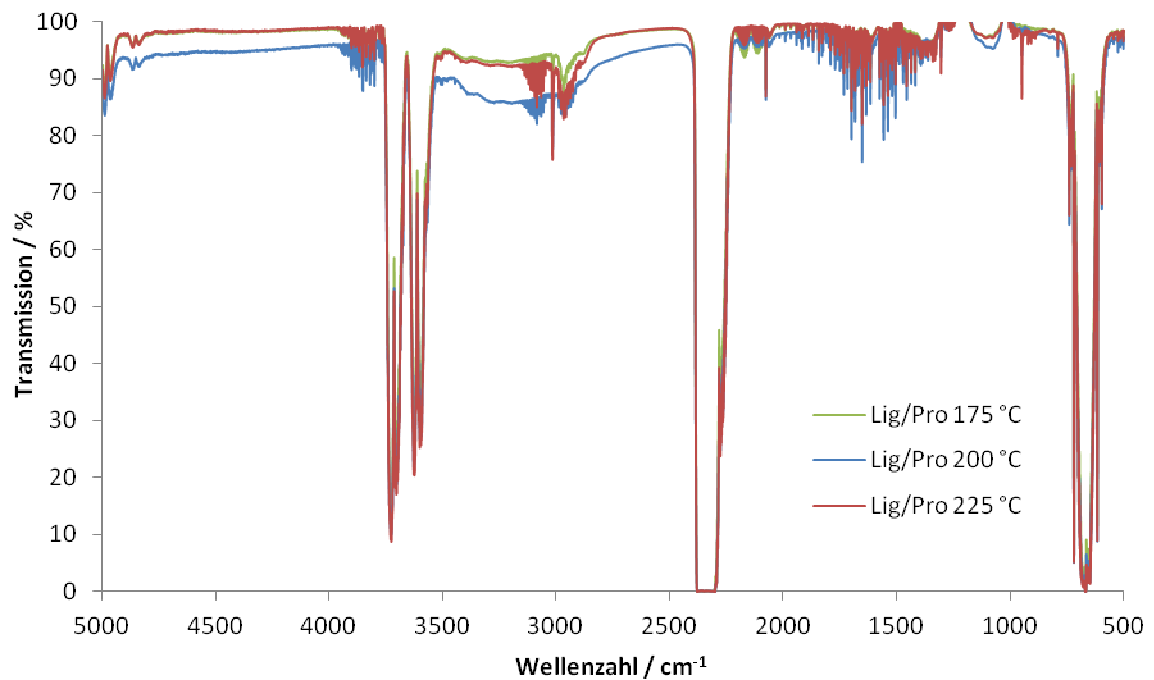


Abbildung 5-37: IR-Spektrum der erhaltenen Gasphase der HTC von Lignin-Protein Mischungen.

Das Spektrum der Lignin/Protein-Kohle zeigt einen ähnlichen Verlauf der Methanbildung mit steigender Temperatur. Zusätzlich kann bei 225 °C die Bildung einer neuen Schwingung im Fingerprint-Bereich bei 950 cm^{-1} beobachtet werden, die Ammoniak zugeordnet werden kann.

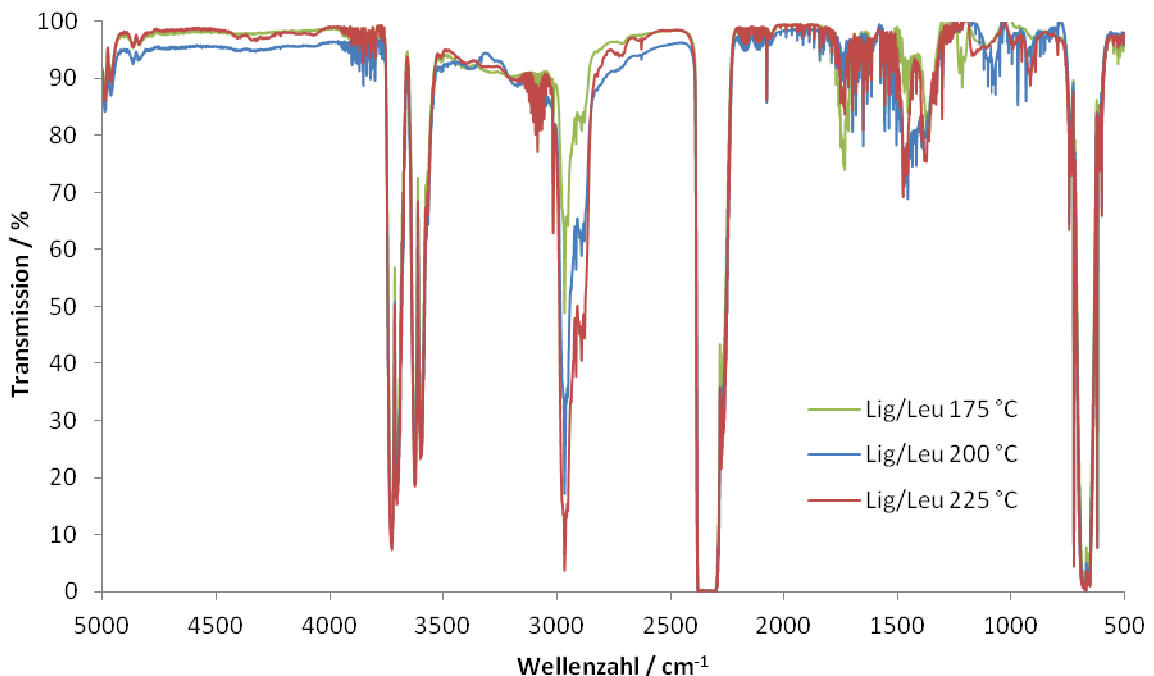


Abbildung 5-38: IR-Spektrum der erhaltenen Gasphase der HTC von Lignin-Protein Mischungen.

Die verstärkte Bildung von Methan im Zuge der Temperaturerhöhung kann bei der Lignin/Leucin-Probe am leichtesten erkannt werden, da die Banden bei 2970 cm^{-1} in ihrer

Intensität stark zunehmen. Die starke Ausgasung mit steigender Temperatur kann ebenfalls mit den REM-Aufnahmen der Kohlen korreliert werden, da es bei höheren Temperaturen zur verstärkten Bildung von Poren kommt. Außerdem findet die Bildung einer neuen Bande bei 950 cm^{-1} , die Ammoniak zugeordnet werden kann, bereits bei 200 °C statt. Diese verliert bei 225 °C allerdings leicht an Intensität.

Die Untersuchungen der Gasphasen zeigen, dass die CO_2 -Bildung im betrachteten Temperaturbereich von $175\text{-}225\text{ °C}$ konstant bleibt, wohingegen die Bildung von Methan durch eine höhere Temperatur begünstigt wird. Decarboxylierungsreaktionen, die für die Bildung von CO_2 verantwortlich sind, laufen bei den betrachteten Reaktionen demnach bei einer Temperatur von 175 °C bereits nahezu vollständig ab. Die besonders hohe Methanbildung bei der Lignin/Leucin-Kohle ist vermutlich auf den Alkylrest der Aminosäure zurückzuführen. Die Spektren zeigen, dass CO_2 als Hauptkomponente entsteht, wobei auch kleinere Mengen CH_4 und CO gebildet werden. Weiterhin lassen sich bei höheren Temperaturen Spuren von Ammoniak erkennen. Die Banden, die in jedem Spektrum bei 3850 cm^{-1} und $1700 - 1300\text{ cm}^{-1}$ zu sehen sind, können Wasser zugeordnet werden. Da die Reaktoren bei den Messungen noch warm waren, kann die damit verbundene Dampfdrucksteigerung für die aufgenommenen Wasserbanden verantwortlich sein.

5.5 Hydrothermale Carbonisierung von Ölen und Fetten

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Hydrothermalen Carbonisierung von Ölen und Fetten gezeigt. Als ein Bestandteil von Fett wurde Glycerin in weiteren Versuchen eingesetzt. Die erhaltenen Feststoffe wurden mittels Elementaranalyse und DRIFT-Spektroskopie untersucht und die Neben- und Zwischenprodukte in der Flüssigphase via HPLC identifiziert und quantifiziert. Die Reaktionsprodukte in der Gasphase werden mit Hilfe der IR-Spektroskopie bestimmt. Danach sollen noch die Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Zusätzen diskutiert werden.

Bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Fetten kommt es zu keiner Bildung von Biokohle. Selbst bei Temperaturen von über 290 °C und Reaktionszeiten von 144 Stunden bildet sich kein Feststoff. Das Fett zeigte jedoch eine schwarze Färbung nach der Reaktion. Die Analyse der wässrigen Phase ergab, dass es während der hydrothermalen Behandlung zu einer hydrolytischen Spaltung der Fettsäureester kommt (Abbildung 5-32).

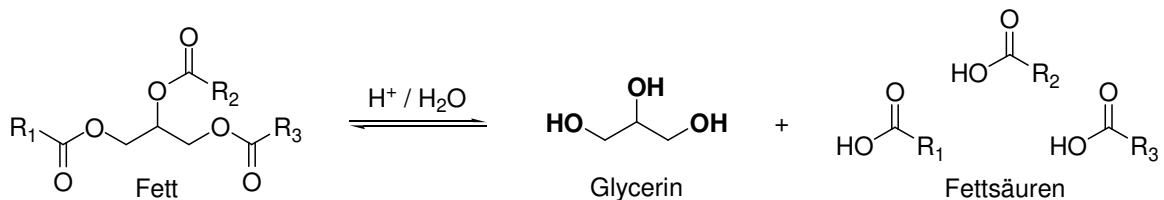


Abbildung 5-39: Säurekatalysierte hydrolytische Spaltung von Fett.

Die so freigesetzten Fettsäuren zeigen selbst unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktion. In Experimenten mit ungesättigten Fettsäuren konnten mögliche Decarboxylierungsreaktionen nicht beobachtet werden. Die Umsetzung des durch hydrolytische Spaltung freigesetzten Glycerins konnte aufgrund des geringen Masseanteils im Fett nicht beobachtet werden. Das Verhalten von Glycerin unter hydrothermalen Bedingungen wurde daher in separaten Versuchen untersucht. Dabei konnte die Bildung von kohleartigen Feststoffen beobachtet werden. Die Bildung der Biokohle aus Glycerin wird in den folgenden Abschnitten weiter beleuchtet.

5.6 Hydrothermale Carbonisierung von Glycerin

Um abzuschätzen bei welchen Reaktionsparametern es zu einer Kohlebildung kommt, wurden zunächst Versuche mit 20 %igen (g g^{-1}) Glycerinlösungen durchgeführt. Dabei wurde die Reaktionstemperatur zwischen 250 und 290 °C sowie die Reaktionszeit zwischen 2 und 96 Stunden variiert. Die von den Versuchsparametern abhängige Kohlebildung ist in Abbildung 5-40 dargestellt.

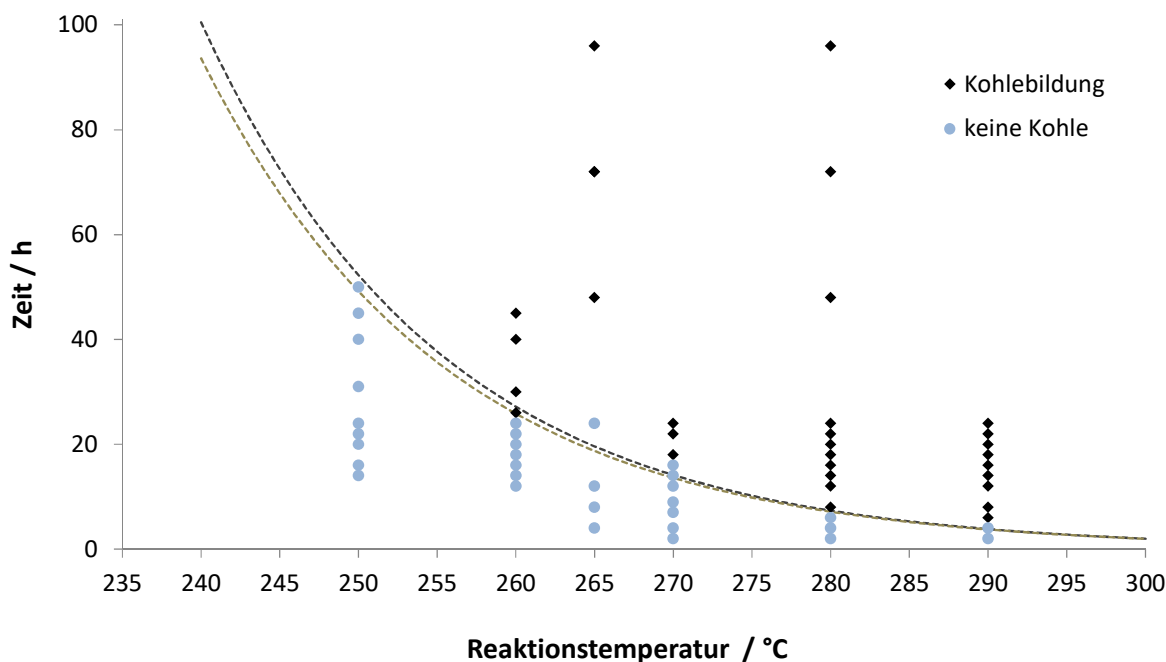


Abbildung 5-40: Reaktionsparameter (Reaktionstemperatur und -zeit) abhängige Kohlebildung der Hydrothermalen Carbonisierung von wässrigen Glycerin-Lsg. (20 % (g g^{-1})).

Mit steigender Reaktionstemperatur wird die Bildung von kohleartigen Feststoffen zu geringeren Reaktionszeiten verschoben. So konnte bei einer Temperatur von 260 °C nach 24 Stunden bei 290 °C schon nach 4 Stunden eine Kohlebildung festgestellt werden. In den nächsten Abschnitten sollen nun die erhaltenen Feststoffe, die gebildete Gasphase und die nach der hydrothermalen Behandlung von Glycerin zurückbleibende Flüssigphase betrachtet werden.

5.6.1 Feststoff

Die aus den verschiedenen Versuchen erhaltenen Biokohlen wurden mittels Elementaranalyse auf ihre molekulare Zusammensetzung untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffgehalt der erhaltenen Biokohlen weder von der Reaktionszeit noch von der -temperatur abhängig ist. Der Kohlenstoffgehalt der Biokohlen hat sich

verglichen zum Edukt Glycerin auf 81 - 82 % (g g^{-1}) mehr als verdoppelt und übersteigt somit den Kohlenstoffgehalt von Braunkohle (65 - 75 % (g g^{-1})) bei weitem [Rie2009]. Mit einem Wasserstoffgehalt von 6,8 % (g g^{-1}) ergibt sich ein C/H/O-Verhältnis von 10/10/1. Die starke Abnahme des Sauerstoffgehalts von 50 % (g g^{-1}) im Ausgangsmaterial Glycerin auf 12 % (g g^{-1}) in der erhaltenen Kohle lässt darauf schließen, dass während der hydrothermalen Behandlung Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen ablaufen.

Mittels DRIFT-Spektroskopie können Veränderungen der chemischen Funktionalitäten an der Oberfläche der kohleartigen Feststoffe bestimmt werden. Für die Untersuchung der erhaltenen Feststoffe wird folgende Bandenzuordnung zu Grunde gelegt.

Tabelle 5-15: Bandenzuordnung der DRIFT-Spektren.

Wellenzahl / cm^{-1}	Schwingung
3500 - 3300	OH vs
3000 - 2800	aliphatische CH_3 , CH_2 vs
1730 - 1710	$\text{C}=\text{O}$ vs
1620 - 1590	aromatische Ringschwingung
1290 - 1050	C - O vs

Die aufgenommenen DRIFT-Spektren von einigen erhaltenen Feststoffen sind in folgender Abbildung 5-42 dargestellt.

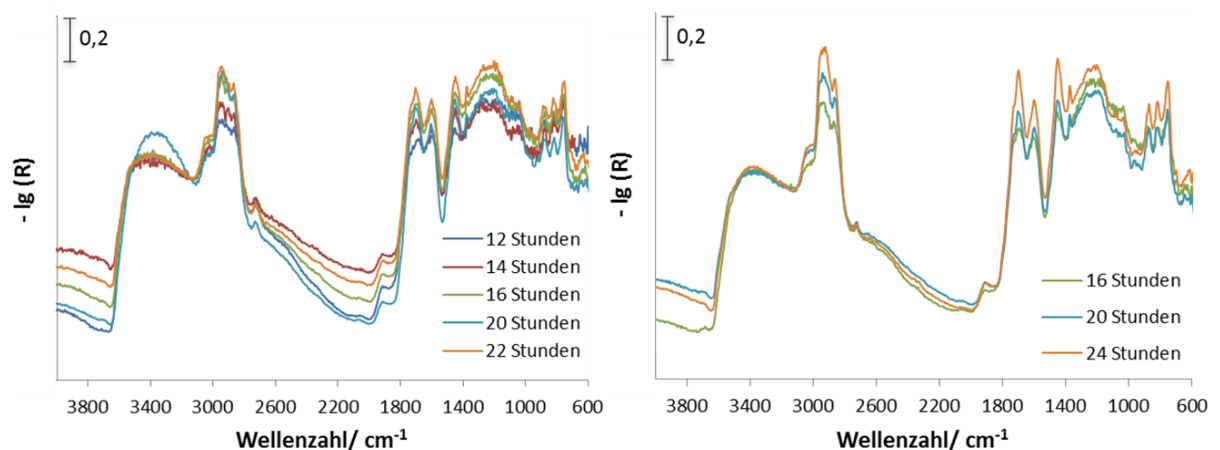


Abbildung 5-41: DRIFT-Spektren der kohleartigen Feststoffe nach der hydrothermalen Behandlung von 20%iger (g g^{-1}) Glycerinlösung bei einer Temperatur von 280 °C (links) und 290 °C (rechts) bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.

Dabei werden die Banden zwischen 3500 und 3300 cm^{-1} einer OH-Valenzschwingung (vs), die zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} aliphatischen CH-Valenzschwingungen zugeordnet. Die $\text{C}=\text{O}$ Valenzschwingung ist bei Wellenzahlen zwischen 1730 und 1710 cm^{-1} zu finden. Zwischen 1620 - 1590 cm^{-1} sind aromatische Ringschwingungen zu beobachten. Zudem sind zwischen 1290 und 1050 cm^{-1} C-O Valenzschwingungen zu erkennen.

Es ist zu sehen, dass die Valenzschwingungsbanden der Hydroxylgruppen bei steigenden Reaktionszeiten konstant bleiben. Ebenso zeigen die Banden der aromatischen Ringschwingung keine Abhängigkeit bezüglich der Reaktionszeit. Starke Änderungen der Schwingungsbanden sind bei den aliphatischen C-H, C=O und den C-O Valenzschwingungen zu beobachten. Mit steigenden Reaktionszeiten kommt es zu einer Intensitätszunahme dieser Schwingungsbanden. Die Temperatur bei der hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin zeigt keinen Einfluss auf die Oberflächenfunktionalitäten der erhaltenen Kohlen.

Wie bereits im Theorieteil beschrieben, stellt Acrolein eines der Hauptprodukte der Dehydratisierung von Glycerin dar. Auf Grund der hohen Reaktivität kann Acrolein zahlreiche Reaktionen eingehen. Acrolein und seine Reaktionsprodukte können wegen ihrer hohen Funktionalität und Reaktivität polymerartige Strukturen aufbauen. Im Folgenden werden für den Aufbau von solchen Strukturen relevante Reaktionstypen vorgestellt. Durch Reaktion mit Alkoholen kann Acrolein Etherstrukturen aufbauen sowie Acetale bilden (Abbildung 5-42).

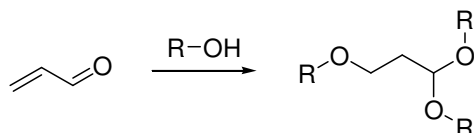


Abbildung 5-42: Reaktion von Acrolein mit Alkoholen zum Vollacetal.

Aldehyde wie Acetaldehyd und Acrolein können mit α -CH-Aciden Verbindungen unter Aldoladdition bzw. Aldolkondensation reagieren. Abbildung 5-36 zeigt beispielhaft die Aldoladdition von Acrolein mit Aceton. Hierbei ermöglichen die funktionellen Gruppen nach der Reaktion weitere Reaktionsschritte wie Dehydratisierung.

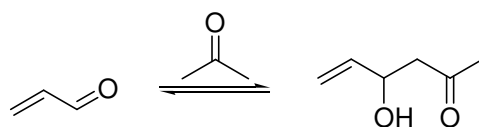


Abbildung 5-43: Aldoladdition zwischen Aceton und Acrolein.

In Gegenwart von Wasser und Protonen kann Acrolein hydratisiert werden. So steht Acrolein im Gleichgewicht mit 3-Hydroxypropanal, welches mit sich selbst unter Dimerisierung zum Halbacetal reagieren kann. Zusätzlich kann Acrolein mit 3-Hydroxypropanal unter Aldolkondensation zum 4-Oxo-1,7-Heptandial umgesetzt werden, welches durch intramolekulare Aldolreaktion cyclisiert. In Abbildung 5-44 sind die Reaktionen von Acrolein mit Wasser aufgeführt.

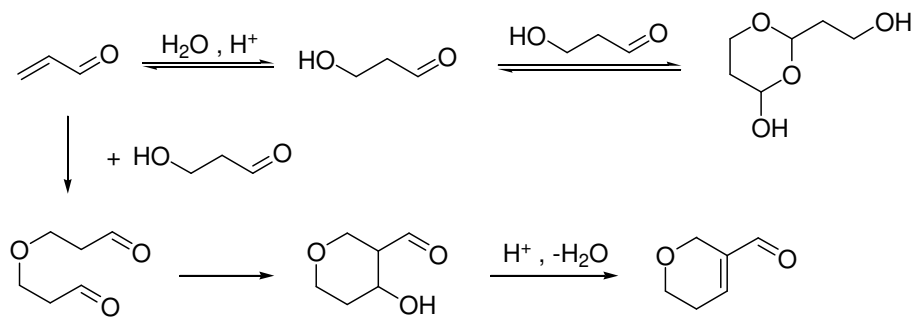


Abbildung 5-44: Reaktion von Acrolein mit Wasser und Folgereaktionen [Leh-2008].

Diels-Alder-Reaktionen sind vermutlich maßgeblich für den Aufbau großer Oligomerstrukturen verantwortlich. Acrolein kann mit sich selbst in einer Diels-Alder-Reaktion dimerisieren. Acetaldehyd tautomerisiert zum Ethenol (Vinylalkohol) und kann so als Dienophil fungieren und ebenfalls umgesetzt werden. Abbildung 5-45 zeigt die Reaktion von Acrolein und Vinylalkohol zu Pyranaldehyd und 3,4-Dihydro-2H-Pyran-2-Carbaldehyd.

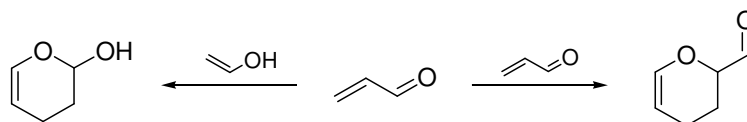


Abbildung 5-45: Dimerisierung von Acrolein und Reaktion zwischen Acrolein und Vinylalkohol.

Mit Carbonsäuren kann Acrolein unter Säurekatalyse zum entsprechenden Ester reagieren.

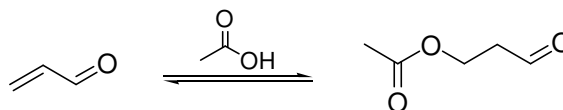


Abbildung 5-46: Reaktion von Essigsäure mit Acrolein.

Aus den genannten Reaktionen können sich zunächst Oligomere bilden. Diese können dann weiter zu Polymeren und letztendlich zu einer Kohlestruktur reagieren. In Abbildung 5-47 ist beispielhaft die Bildung eines Oligomers dargestellt.

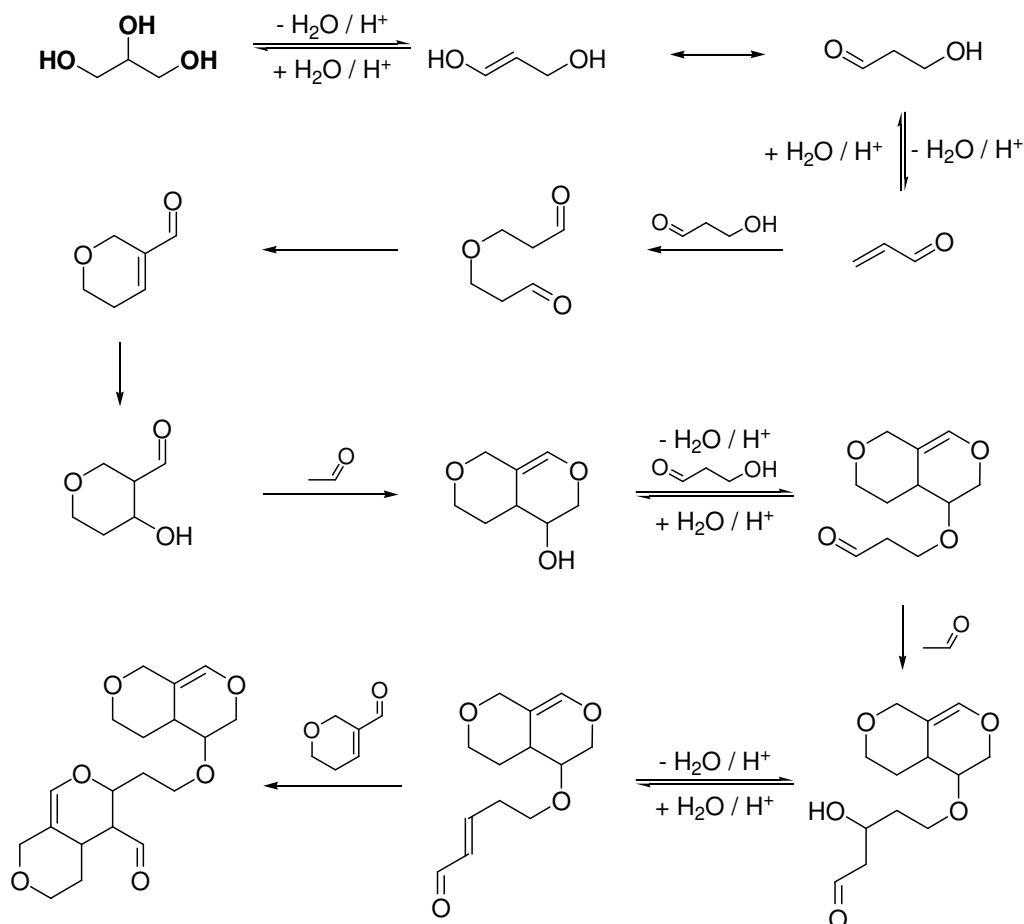


Abbildung 5-47: Vorschlag zur Bildung eines Oligomers aus Abbauprodukten von Glycerin.

Die oben beschriebenen Reaktionen wurden für den Aufbau eines Oligomers verwendet. Zunächst wird Glycerin zu Acrolein dehydratisiert, welches dann mit einer Alkoholgruppe zu einem Acetal reagiert und anschließend cyclisiert. Durch Dehydratisierung und Diels-Alder-Reaktion werden größere Ringsysteme aufgebaut. Aldolreaktionen bauen Ketten auf, die an Alkoholgruppen dehydratisiert werden können und weiter in Diels-Alder-Reaktion zum Aufbau von größeren Oligomeren reagieren. Das oben beispielhaft dargestellte Oligomer weist ein C/H/O-Verhältnis von 19/24/6 auf. Damit ist der Sauerstoffgehalt deutlich höher verglichen zu den experimentell erhaltenen Biokohlen aus der hydrothermalen Behandlung von Glycerin. Daraus lässt sich schließen, dass die oben beispielhaft gezeigte Struktur unter hydrothermalen Bedingungen weiter reagiert. Vor allem durch Dehydratisierungs- und Decarboxylierungsreaktionen wird der Sauerstoffgehalt im weiteren Verlauf der Carbonisierung weiter gesenkt.

5.6.2 Gasphase

Die Gasphase nach der hydrothermalen Behandlung von Glycerin wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Gasphasenspektren weisen untereinander keinen qualitativen Unterschied auf. Die Reaktionszeit sowie die Reaktionstemperatur scheinen keinen Einfluss auf die qualitative Zusammensetzung der Gasphase nach der hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin zu haben. In Abbildung 5-50 ist exemplarisch das Gasphasenspektrum einer hydrothermal bei einer Temperatur von 280 °C für 20 Stunden behandelten Glycerinlösung (20 % (g g⁻¹)) gezeigt.

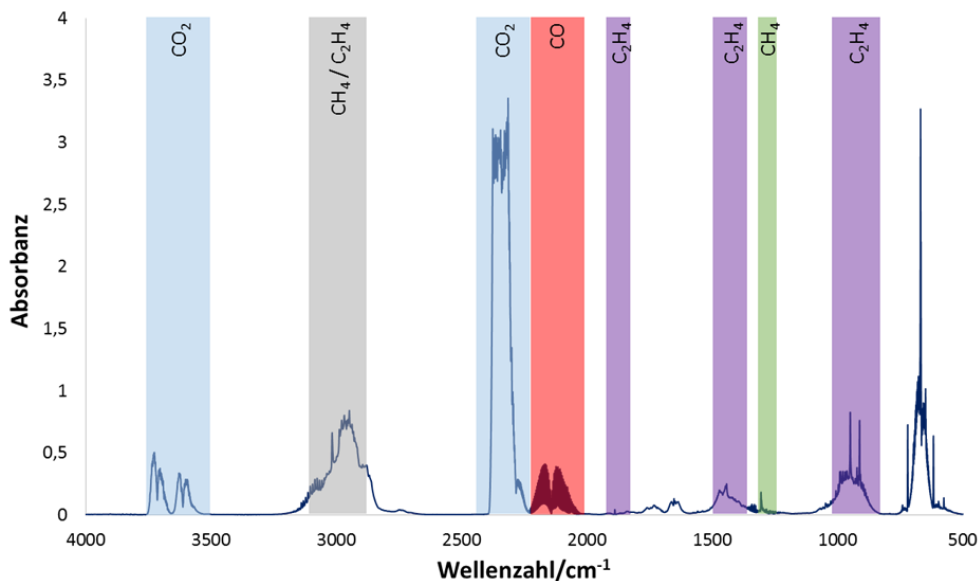


Abbildung 5-48: Zusammensetzung des Reaktionsgases nach der hydrothermalen Carbonisierung von wässriger Glycerin-Lsg. (20 % (g g⁻¹), 280 °C, 20 h).

Aus den IR-Spektren konnten Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Ethen und Methan identifiziert werden. Zusätzlich lässt sich feststellen, dass es bei langen Reaktionszeiten mit steigender Temperatur zu einer Erhöhung des Methananteils in der Gasphase kommt. Des Weiteren verringert sich die Menge von CO in der Gasphase mit zunehmender Reaktionszeit, während der Methananteil ansteigt.

5.6.3 Flüssigphase

In diesem Abschnitt soll auf die flüssigen Produkte eingegangen werden. Die Zwischen- und Nebenprodukte, die bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin entstehen, wurden erfolgreich mittels MS gekoppelter GC Analyse identifiziert. Zur Quantifizierung wurde das bereits vorgestellte HPLC-System verwendet. In Abbildung 5-51 ist ein Chromatogramm der Flüssigphase einer 20 %igen hydrothermal bei einer Temperatur von 290 °C für 24 Stunden behandelten Glycerinlösung gezeigt.

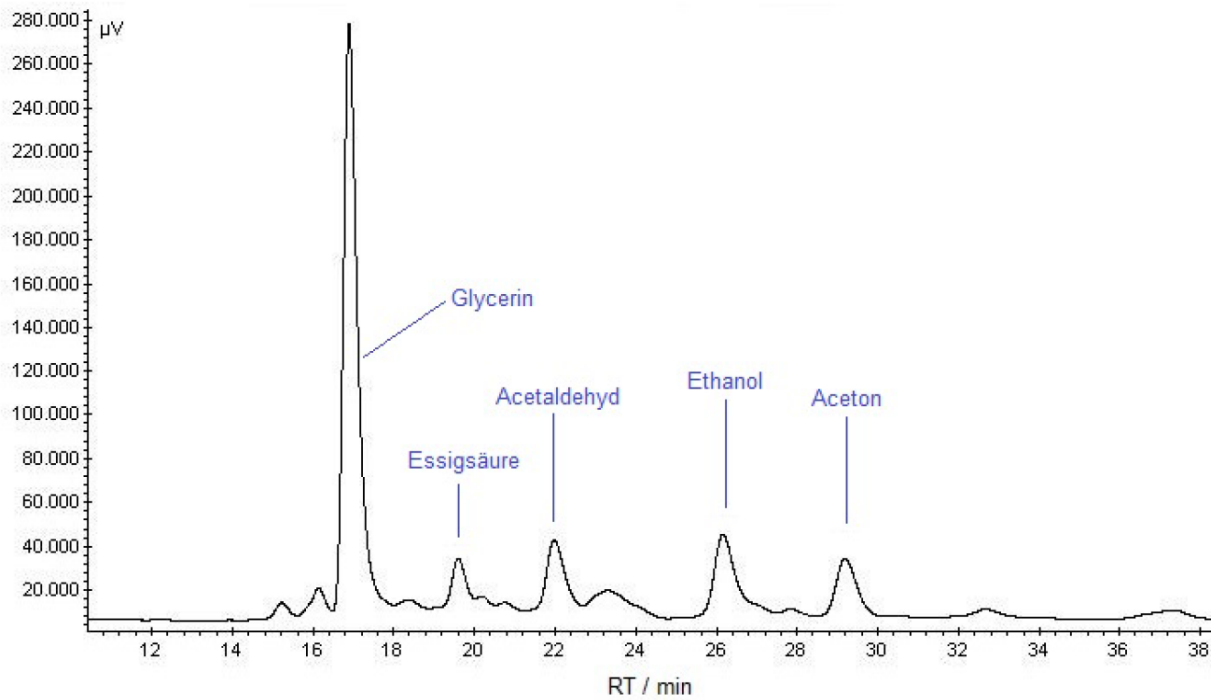


Abbildung 5-49: Chromatogramm der Flüssigphase nach der hydrothermalen Behandlung von wässrigen Glycerin-Lsg. (20 % (g g⁻¹), 290 °C, 24 h).

Es ist gut zu erkennen, dass Essigsäure, Acetaldehyd, Ethanol und Aceton neben unumgesetzten Glycerin die Hauptsubstanzen in der Flüssigphase darstellen. Des Weiteren konnten Isopropanol und Propanol als weitere Nebenprodukte identifiziert werden. Durch kinetische Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen konnten sowohl der Glycerinumsatz als auch die Konzentrationsverläufe der Neben- und Zwischenprodukte zeitlich aufgezeichnet werden. In Abbildung 5-52 sind die Konzentrationen der identifizierten Neben- und Zwischenprodukte gegen die Reaktionszeit bei einer Temperatur von 290 °C aufgetragen. Die Neben- und Zwischenprodukte der bei einer Temperatur von 280 und 270 °C durchgeführten Versuche zeigten einen sehr ähnlichen Konzentrationsverlauf. Lediglich das Konzentrationsmaximum an Acetaldehyd verschiebt sich mit steigender Reaktionstemperatur hin zu kürzeren Reaktionszeiten.

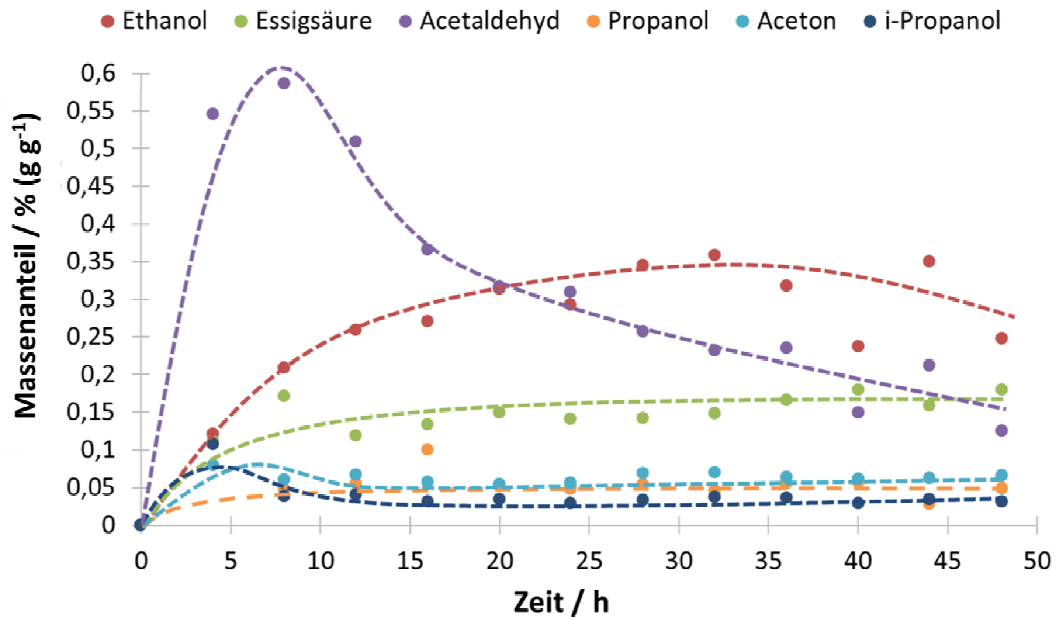


Abbildung 5-50: Konzentrationsverläufe der Zwischen- und Nebenprodukte der hydrothermalen Carbonisierung von wässrigen Glycerin-Lsg. bei einer Temperatur von 290 °C.

Die Konzentration an Aceton, Propanol, i-Propanol und Essigsäure steigen mit zunehmender Reaktionszeit zunächst an und bleibt im weiteren Reaktionsverlauf unabhängig von der Temperatur konstant. Der Massenanteil von Aceton, i-Propanol und Propanol liegt während des gesamten Reaktionsverlaufs unter 0,1 % (g g^{-1}), der Anteil an Essigsäure steigt bis auf 0,15 % (g g^{-1}) an. Da die Konzentrationen nach Erreichen eines bestimmten Werts konstant bleiben, kann angenommen werden, dass es sich bei diesen Substanzen um Nebenprodukte handelt. Der Konzentrationsverlauf von Acetaldehyd durchläuft unabhängig von der Reaktionstemperatur ein Maximum, fällt danach ab und stellt daher ein Zwischenprodukt dar. Der maximale Massenanteil an Acetaldehyd beträgt 0,6 % (g g^{-1}). Mit längeren Reaktionszeiten steigt der Massenanteil von Ethanol in der Reaktionslösung bei allen Reaktionstemperaturen bis auf 0,35 % (g g^{-1}) an. Da die Ethanolkonzentration in den Versuchen bei einer Temperatur von 290 °C nach Reaktionszeiten von 40 Stunden abfällt, handelt es sich bei Ethanol ebenfalls um ein Zwischenprodukt, welches im Reaktionsverlauf abreagiert.

Des Weiteren wurde der Glycerinumsatz in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aufgezeichnet. In Abbildung 5-46 ist der Umsatz an Glycerin während der hydrothermalen Carbonisierung für Temperaturen von 270, 280 und 290 °C gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

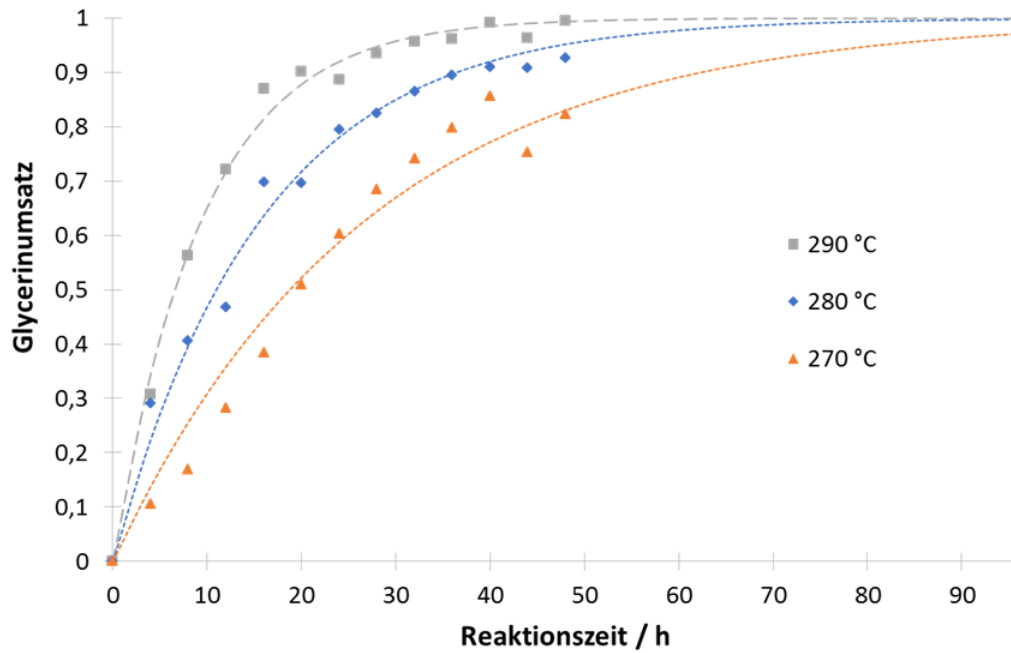


Abbildung 5-51: Glycerinumsatz in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei Reaktionstemperaturen von 270, 280 und 290 °C (20 % (g g⁻¹) Glycerin in Wasser).

Wie zu erwarten weist der Abbau von Glycerin bei der hydrothermalen Behandlung eine starke Temperaturabhängigkeit auf. So wird bei einer Temperatur von 270 °C ein Glycerinumsatz von 50 % zwischen 16 bis 20 Stunden erreicht, während dies bei einer um 10 K höheren Reaktionstemperatur zwischen 12 und 16 Stunden der Fall ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 290 °C wird bereits nach 4 bis 8 Stunden ein 50%iger Glycerinumsatz erreicht.

Der Abbau von Glycerin im wässrigen Medium wird in der Literatur als eine Reaktion erster Ordnung beschrieben [Büh-2002], [Ott-2006], daher wurden die erhaltenen Umsatzverläufe mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gefittet. Aus den so bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k kann die Aktivierungsenergie des Glycerinabbaus bestimmt werden. Die Berechnung der Aktivierungsenergie über einen Arrheniusansatz wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

5.6.4 Aktivierungsenergie des Glycerinabbaus

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird die Aktivierungsenergie nach Arrhenius bestimmt.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

In Tabelle 5-16 sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Reaktionstemperaturen aufgeführt, welche in Abbildung 5-54 aufgetragen sind.

Tabelle 5-16: Daten für die Auftragung des Arrheniusplots.

Reaktionstemperatur / °C	T ⁻¹ / K ⁻¹	k / h ⁻¹	ln(k)
270	0,00184	0,03694	-3,2985
280	0,00181	0,06321	-2,7613
290	0,00178	0,10526	-2,2513

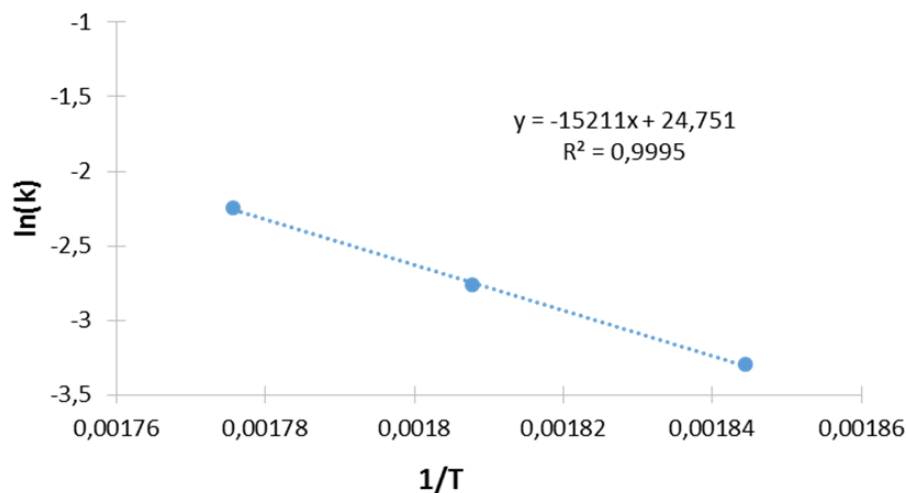


Abbildung 5-52: Arrheniusauftragung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie des Glycerinabbaus.

Die gefundene Aktivierungsenergie für den hydrothermalen Abbau von Glycerin liegt mit 126 kJ mol⁻¹ unter der von Ott berichteten Aktivierungsenergie von 150 kJ mol⁻¹ [Ott-2006]. Allerdings wurden die Experimente von Ott bei einer höheren Temperatur von bis zu 390 °C, einem Druck von 25 - 34 MPa und in einem Plug-Flow-Reaktor mit Verweilzeiten von 10 - 60 s durchgeführt. Für die Hydrothermale Carbonisierung kann dies daher nur als Orientierung betrachtet werden.

Tabelle 5-17: Ergebnisse aus der Arrheniusauftragung.

Aktivierungsenergie / kJ mol ⁻¹	Arrheniusfaktor / h ⁻¹
126	5,61 · 10 ¹⁰

5.6.5 Einfluss von Zusätzen

Im Weiteren wurde der Einfluss von verschiedenen Zusätzen auf den hydrothermalen Umsatz von Glycerin und die dabei gebildete Kohlemenge untersucht. In Abbildung 5-55 sind die Umsätze an Glycerin sowie die erhaltene Kohlemenge bezüglich des verwendeten Zusatzes aufgetragen. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 280 °C und einer Verweilzeit von 20 Stunden durchgeführt. Der Zusatz sowie die verwendete Menge sind im Balkendiagramm angegeben und beziehen sich auf die eingesetzte Gesamtmasse (3 g). In allen Experimenten wurden 600 mg Glycerin eingesetzt.

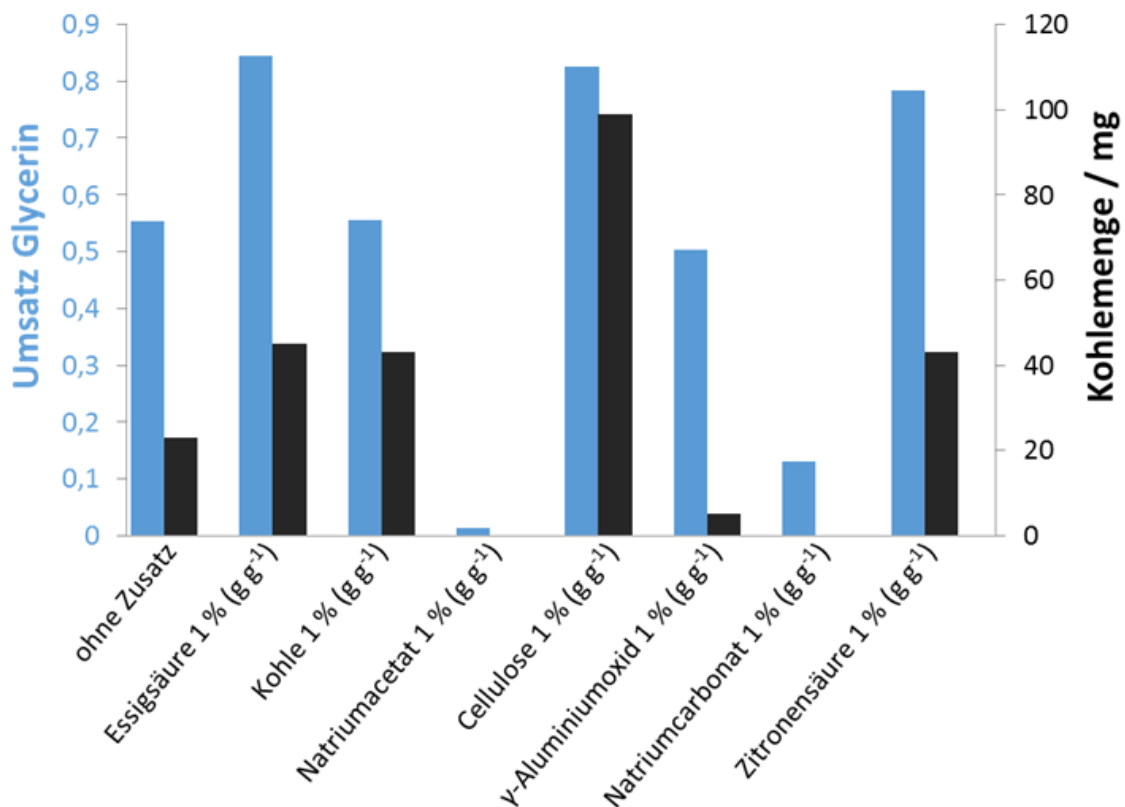


Abbildung 5-53: Glycerinumsatz und gebildete Kohlemenge bei einer Temperatur von 280 °C und einer Reaktionszeit von 20 Stunden unter Einsatz verschiedener Zusätze.

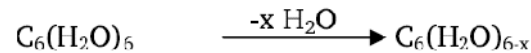
Sowohl durch den Zusatz von Essigsäure als auch von Zitronensäure kommt es wie zu erwarten zu einer Steigerung des Glycerinumsatzes. Durch die Zugabe von Säure wird der Glycerinabbau katalysiert, was die Annahme eines ionischen Reaktionsmechanismus bestätigt. Zusätzlich kommt es fast zu einer Verdopplung der Kohleausbeute. Die Zugabe von Natriumacetat als auch Natriumcarbonat zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Hydrothermale Carbonisierung von Glycerin. Hier ist nach 20 Stunden Reaktionszeit der Glycerinumsatz bei etwa 1 % mit Natriumacetat und 12 % mit Natriumcarbonat. Außerdem wurde bei beiden Versuchen keine Biokohle erhalten. Beide Zusätze verhindern also den Abbau von Glycerin und die Bildung von kohleartigen Feststoffen, da sie in wässrigen

Lösungen basisch reagieren. Bei der Zugabe von 3 mg Kohle (erhalten aus dem Versuch ohne Zusatz) ist kein Einfluss auf den Glycerinumsatz zu erkennen. Die Ausbeute an Kohle konnte jedoch um 20 mg gesteigert werden. Dies lässt vermuten, dass die unter hydrothermalen Bedingungen entstehenden Abbauprodukte von Glycerin mit Reaktionszentren an der zugegebenen Kohle reagieren können, wodurch es von Beginn der Reaktion an zur Bildung von Kohle kommt.

Durch Zugabe von 1 % γ -Aluminiumoxid sollte der Einfluss eines Feststoffs mit großer Oberfläche untersucht werden. Der Umsatz an Glycerin wird durch die Anwesenheit von Aluminiumoxid während der Reaktion nicht beeinflusst und wirkt sich negativ auf die Bildung von Kohle aus. Den größten Effekt der untersuchten Zusätze hat Cellulose. Dabei kommt es bei einer Zugabe von 1 % Cellulose zu einer deutlichen Umsatzsteigerung an Glycerin um fast 30 auf 83 %. Zusätzlich wird eine vier Mal höhere Kohleausbeute verglichen zum Versuch ohne Zusatz erhalten. Zu erklären ist diese Steigerung durch die bei der hydrothermalen Behandlung von Cellulose entstehenden Zwischenprodukte, die neue Reaktionspfade für Glycerin eröffnen. Bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Cellulose entstehen reaktive Zwischenprodukte wie Furfural und Hydroxymethylfurfural, die mit Glycerin reagieren und so die Kohlebildung beschleunigen können.

6 Zusammenfassung

Die Hydrothermale Carbonisierung ist ein Verfahren mit dem feuchte Abfallbiomasse in braunkohleähnliche Feststoffe umgewandelt werden kann. In einer Art chemischen Trocknung wird im Wesentlichen dem Kohlenhydratanteil in der Biomasse Wasser entzogen, wodurch die Energiedichte im Produkt auf bis zu 30 MJ kg^{-1} gesteigert werden kann.



Besonders ist hierbei, dass die Biomasse feucht verwendet werden kann, wodurch energieintensives Trocknen entfällt. Die moderaten Bedingungen (Temperaturen von $180 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$ und Drücken von 10 bis 40 bar), die fortschreitende Verknappung von fossilen Brennstoffen und die politisch vorangetriebene Energiewende haben die Hydrothermale Carbonisierung erneut in den Fokus der Industrie gerückt.

Um ein HTC-Verfahren rational auslegen zu können, werden mechanistische und kinetische Kenntnisse der ablaufenden Reaktionen benötigt. Die schwankende Zusammensetzung und die eingeschränkte Lagerfähigkeit von realer Biomasse macht ein reproduzierbares Arbeiten nahezu unmöglich. Daher werden in dieser Arbeit Modellkomponenten verwendet mit denen Bestandteile realer Biomasse simuliert werden. Die Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose und Lignin sind bereits in vielen Arbeiten untersucht worden. Aus diesem Grund befasst sich diese Arbeit vor allem mit der Hydrothermalen Carbonisierung von Proteinen sowie Ölen und Fetten. Über das Verhalten dieser Biomassebestandteile unter hydrothermalen Bedingungen ist bisher nur wenig in der Literatur bekannt. Diese Wissenslücke soll mit dieser Arbeit zumindest teilweise gefüllt werden.

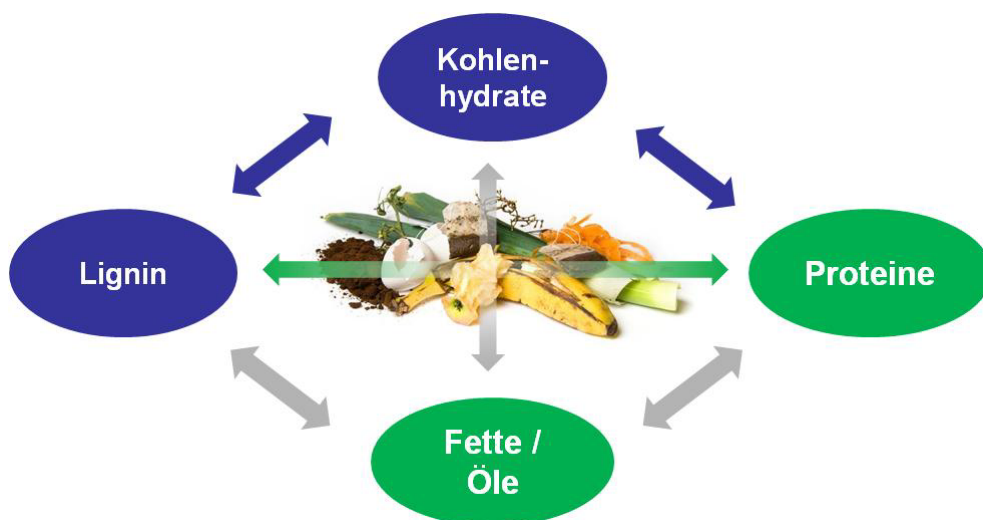


Abbildung 6-1: Schematische Zusammensetzung realer Biomasse aus Modellbestandteilen. Bereits untersuchte Modellkomponenten und deren Wechselwirkungen untereinander sind in blau dargestellt. Die in dieser Arbeit untersuchten Modellkomponenten und Wechselwirkungen sind grün markiert, die noch zu untersuchenden Wechselwirkungen mit grauen Pfeilen gekennzeichnet.

Als Modellkomponenten für proteinhaltige Biomasse wurde zunächst das chemische Verhalten der kleinsten Bausteine von Proteinen, den Aminosäuren, unter hydrothermalen Bedingungen untersucht. Da es bei der Umsetzung von Proteinen und Aminosäuren hauptsächlich zur Bildung von flüssigen Produkten kommt, wurde im nächsten Schritt Mischungen aus Aminosäuren und Lignin hydrothermal behandelt. Dabei konnten braunkohleähnliche Feststoffe erhalten werden. Des Weiteren wurde das Verkohlungsverhalten von Glycerin untersucht, da es natürlich in Fetten/Ölen in Form von Triglyceriden vorliegt und dementsprechend ein Teil realer Biomasse darstellt. Im Folgenden sind die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst:

HTC von Casein und Aminosäuren

Bei der hydrothermalen Behandlung von Proteinen kommt es zu einer hydrolytischen Spaltung der Peptidbindung. Proteine werden zunächst in Peptide und weiter zu Aminosäuren gespalten. Bei der hydrothermalen Behandlung des Modellproteins Casein über einen Zeitraum von 120 Stunden bei einer Temperatur von bis zu 280 °C wird kein Feststoff, sondern lediglich flüssige Produkte erhalten. Von den untersuchten Aminosäuren Glycin, Prolin und Serin zeigte lediglich Serin nach einer Behandlung bei einer Temperatur von 200 °C und über 20 Stunden eine Feststoffbildung. Der Sauerstoffgehalt des erhaltenen Feststoffs lag mit 14,5 % (g g^{-1}) stark unter dem der eingesetzten Aminosäure (45,7 % (g g^{-1})). Die Defunktionalisierung während der Bildung des Feststoffs lässt sich durch die in der Gasphase gefundenen Reaktionsprodukte CO , CO_2 und NH_3 bestätigen. In der wässrigen Phase konnten nach der hydrothermalen Behandlung der einfachsten Aminosäure, Glycin, Diglycin und Methylamin nachgewiesen werden. Auch bei der hydrothermalen Umsetzung von Prolin kommt es zu einer Dimerisierung, gefolgt von einer Cyclisierung zum Diketopiperazin. Die Bildung des cyclischen Glycin Dimers wird hingegen nicht beobachtet. Des Weiteren können weder Essigsäure noch Glycolsäure mit der durchgeführten Analytik nicht nachgewiesen werden, wodurch nicht geklärt werden kann, ob die Desaminierung reaktiv, per nucleophiler Substitution oder beiden Mechanismen erfolgt.

HTC von Aminosäure/Lignin Mischungen

Während bei der hydrothermalen Behandlung von reinen Aminosäuren bzw. Casein keine Feststoffe erhalten werden, kommt es bei der Hydrothermale Carbonisierung von Mischungen aus Aminosäuren/Casein und Lignin zur Bildung kohleartiger Feststoffe. Die im Verhältnis zum eingesetzten Lignin höhere Ausbeute an Feststoff und der erhöhte Stickstoffgehalt der erhaltenen Kohlen zeigen, dass Aminosäure oder/und deren Abbauprodukte in den Feststoff integriert werden.

In den Ergebnissen der Elementaranalysen zeigt sich die zunehmende Inkohlung, die durch eine Erhöhung der Prozesstemperatur und Verweilzeit erzielt wird. Der zunehmende Inkohlungsgrad kann ebenfalls in den Veränderungen der Banden in den aufgenommenen DRIFT-Spektren der erhaltenen Feststoffe bestätigt werden. Makroskopisch lässt sich die mit steigender Reaktionszeit fortschreitende Inkohlung durch eine zunehmende dunkel Färbung der Feststoffe beobachten. Parallel werden auch strukturelle Umwandlungen im mikroskopischen Bereich via Rasterelektronenmikroskop beobachtet. Die erhaltene Morphologie im Feststoff ist dabei von der verwendeten Aminosäure abhängig. Die nach der hydrothermalen Carbonisierung erhaltene Gasphase zeigen vor allem CO, CO₂ und NH₃. Abhängig von der verwendeten Aminosäure kommt es zusätzlich zur Bildung von Methan, welches mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Die durch die Hydrothermale Carbonisierung der Aminosäure-Lignin Mischungen erhaltenen Feststoffe weisen steinkohleähnliche Brennwerte auf. Durch die Korrelationen der elementaren Zusammensetzungen mit den kalorimetrischen Untersuchungen war es möglich, den Inkohlungsgrad graphisch darzustellen. Aus den DRIFT-Spektren und den kalorimetrischen Messungen geht hervor, dass die Zusammensetzung der Mischung einen erheblichen Einfluss auf die entstehenden Feststoffe hat. Die in der Literatur beschriebenen Reaktionen, die Dehydratisierung und Etherspaltung, konnten in den DRIFT-Spektren auch für die Aminosäure/Lignin Mischungen nachgewiesen werden. Decarboxylierungsreaktionen, die prinzipiell bei allen Aminosäuren ablaufen können, konnten ebenfalls bestätigt werden.

HTC von Ölen und Fetten

Glycerin als Abbauprodukt der säurekatalysierten hydrolytischen Spaltung von Fetten wurde bei verschiedenen Temperaturen, Verweilzeiten und mit verschiedenen Zusätzen umgesetzt und anschließend die Reaktionsprodukte analysiert. Während bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Aminosäure/Lignin Mischungen bei Temperaturen von 200 °C Feststoffe erhalten werden, kommt es bei der Hydrothermalen Behandlung von Glycerin erst bei Temperaturen von 260 °C zur Bildung eines kohleartigen Feststoffs. Durch Erhöhung der Temperatur kann dabei die Reaktionsdauer bis zur Bildung des Feststoffs verkürzt werden. Die erhaltenen Feststoffe zeigen dabei unabhängig von den Reaktionsparametern einen Kohlenstoffgehalt im Feststoff von über 80 % (g g⁻¹). Neben der Feststoffbildung konnten Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, Aceton und Essigsäure als Nebenprodukte in der Flüssigphase identifiziert werden. Zusätzlich stellt Acetaldehyd ein Zwischenprodukt bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Glycerin dar. Neben CO und CO₂ befinden sich Ethan, Methan und Ethen nach der hydrothermalen Behandlung von Glycerin in der Gasphase. Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen begünstigen dabei die Bildung von

Methan. Aus den Temperatur- und Verweilzeitvariation konnten Geschwindigkeitskonstanten und schließlich die Aktivierungsenergie für den hydrothermalen Abbau von Glycerin bestimmt werden.

7 Ausblick

Die Verknappung der fossilen Rohstoffe in der Zukunft und die politischen Vorgaben den CO₂-Ausstoß zu verringern zwingen die Wirtschaft vermehrt auf Nachhaltigkeit in der Produktion von Energie und Grundstoffen zu setzen. Daher ist die Umstellung der chemischen Industrie weg von der Erdölchemie hin zu einer Chemie die auf nachwachsenden Rohstoffen aufgebaut ist eine zentrale Aufgabe. Allgemein bietet Biomasse ein ungemeines Potential zur stofflichen und energetischen Nutzung. Die HTC ist ein einfaches Verfahren zur Verwertung von Biomasse, die durch eine hohe Toleranz auf alle Arten von organischem Material anwendbar ist. Sie kann in Zukunft aus organischen Rest- und Abfallstoffen wertvolle Produkte erzeugen, die dann energetisch oder stofflich weiterverwendet werden können. In Zukunft ist das Carbonisierungsverhalten weiterer Modellsubstanzen zu untersuchen. Aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen soll ein Konzept für das Carbonisierungsverhalten realer Biomasse, entsprechend ihrer Zusammensetzung, entwickelt werden. Biomasse kann je nach ihrem Ursprung sehr verschiedene Zusammensetzungen aufweisen. Daher sind optimale Prozessbedingungen für eine möglichst effiziente Nutzung unabdingbar.

Neben der Variation der Reaktionstemperatur, des Druckes und der Verwendung von Zusätzen bei der Hydrothermalen Carbonisierung von Mischungen müssen im nächsten Schritt Versuche mit realer Biomasse durchgeführt werden. Die aus den Versuchen erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe ermöglichen die Berechnung kinetischer Parametern. Mit der Entwicklung eines Reaktionsmodells und der Simulation der Kinetik kann begonnen werden, wenn genügend experimenteller Daten zusammengetragen sind. Dabei ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass es sich bei den meisten Ausgangssubstanzen um wasserunlösliche Verbindungen handelt, wodurch der Phasentransfer bei der Entwicklung eines kinetischen Modells berücksichtigt werden muss. Des Weiteren müssen die für die einzelnen Modellsubstanzen aufgestellten Reaktionsnetze zu einer Globalkinetik zusammengeführt werden. Das so erarbeitete Modell kann dann auf die Hydrothermale Carbonisierung von Mischungen aus mehreren Modellkomponenten sowie reale Biomasse angewendet werden. Durch Vergleich der berechneten mit den experimentell gewonnenen Daten kann das Modell verifiziert und falls nötig angepasst werden. Mit Hilfe eines solchen Modells wären eine rationale Auslegung eines HTC-Verfahrens und die optimale Nutzung von Biomasse durch Anpassung der Reaktionsparameter in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Biomasse möglich.

8 Literaturverzeichnis

- [Aki-2002] N. Akiya, P. E. Savage, *AIChE Journal*, 2002, 44, 2, 405-415.
- [Ale-2009] R. Alenezi, G. A. Leeke, R. C. D. Santos, *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, 87, 867-873.
- [And-2012] B. Anderer, R. Schuhmann, *Berichtsband zur Tagung: Folgenutzung von Deponien*, 2012, 104-110.
- [Ant-2006] M. Antonietti, *Max Planck Forschung*, 2006, 4, 77-78.
- [Arn-2007] J.-D. Arndt, S. Freyer, R. Geier, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, 5, 521-528.
- [Aok-1991] T. Aoki, *Amer. Chem. Soc.*, 1991, 12, 164-181.
- [Bac-2009] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, *Phys. Chem. C*, 2009, 113, 9644-9654.
- [Bar-2011] E. Barker-Hemings, C. Cavallotti, A. Cuoci, *Chia Laguna*, 2011.
- [Ber-1928a] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, 1928, 461, 192-220.
- [Ber-1928b] F. Bergius, *Die Naturwissenschaften*, 1928, 1, 1-10.
- [Ber-1930] E. Berl, H. Koch, *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1930, 43, 1018-1019.
- [Ber-1932a] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, 1932, 493, 97-123.
- [Ber-1932b] E. Berl, A. Schmidt, *Justus Liebig Annalen der Chemie*, 1932, 493, 283-303.
- [Ber-1939] E. Berl, D. Koerber, *Journal of Agricultural and Food Chemistry Society*, 1939, 61, 154-157.
- [Bou-2009] N. Boukis, *Gülzower Fachgespräche* 33, 2009, 88-95.
- [Büh-2002] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 22, 37-53.
- [Bur-1987] E. Burtscher, O. Bobleter, *J. Chrom.*, 1987, 44, 353-363.
- [Chi-1999] C. Shu, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 4332-4335.
- [Cox-2007a] J. S. Cox, T. M. Seward, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71, 2264-2284.
- [Cox-2007b] J. S. Cox, T. M. Seward, *Geochim Cosmochim Acta*, 2007, 71, 797-820.
- [Dec-2010] DECHEMA, GDCh, DGMK, VCI: *Positionspapier - Rohstoffbasis im Wandel*, 2010.
- [Ell-1965] G. Ellinger, E. Boyne, *British Journal of Nutrition*, 1965, 19, 589.

-
- [Fai-2005] M. Faisal, N. Sato, A. T. Quitain, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 5472-5477.
- [Fal-2011a] C. Falco, F. Perez Caballero, F. Babonneau, *Langmuir*, 2011, 27, 14460-14471.
- [Fal-2011b] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, *Green Chem.*, 2011, 13, 3273-3281.
- [Fan-2008] Z. Fang, T. Sato, R. L. Smith Jr., *Bioresource Technology*, 2008, 99, 3424-3430.
- [Fue-2010] A. B. Fuertes, M. Camps Abestain, M. Sevilla, *Soil Research*, 2010, 48, 7, 618-626.
- [Fun-2013] A. Funke, F. Reeb, A. Kruse, *Fuel Processing Technology*, 2013, 115, 261-269.
- [Gar-1999] G. Garrote, H. Dominguez, J. C. Parajo, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2010, 57, 191-202.
- [Ger-2005] J. V. Gerpen, *Fuel Processing Technology*, 2005, 86, 1097-1107.
- [Gor1953] W. G. Gordon, W. F. Semmett, M. Bender, *Journal of American Chemical Society*, 1953, 75, 1678-1679.
- [Gri-1983] U. Grigull, *Brennstoff Wärme Kraft*, 1983, 35, 6.
- [Gui-2009] M. Guiotoku, C. R. Rambo, F. A. Hansel, *Materials Letters*, 2009, 63, 2707-2709.
- [Guo-2013] S. Guo, L. Guo, J. Yin, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013, 78, 95-102.
- [Has-2007] R. Hashaikh, *Fuel*, 2007, 86, 1614-1622.
- [Hei-2010] S. M. Heilmann, H. T. Davis, L. R. Jader, *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34, 6, 875-882.
- [Hel-1994] H. C. Helgeson, J. P. Amend, *Thermochemica Acta*, 1994, 245, 89-119.
- [Hoe-2011] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuels*, 2011, 25, 1802-1810.
- [Hof-2007] H. Hofbauer, S. Fürsinn, *Chemie Ingenieur Technik*, 2007, 79, 579-590.
- [Hou-1986] T. J. Houser, D. M. Tiffany, Z. Li, *Fuel*, 1986, 65, 827-823.
- [Iye-1997] S. D. Iyer, M. T. Klein, *J. Supercrit. Fluids*, 1997, 10, 191-200.
- [Jie-2011] Jie Fu, F. Shi, L. T. Thompson Jr., *American Chemical Society*, 2011, 1, 227-231.
- [Kan-2001] A. Kang, A. T. Quitain, H. Daimon, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2001, 79, 65-70.
- [Kar-2005a] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, *Chemical Engineering Journal*, 2005, 108, 127-137.

-
- [Kar-2005b] S. Karagöz, T. Bhaskar, A. Muto, J. Technol. Biotechnol, 2005, 80,1097-1102.
- [Kat-1992] A. R. Katritzky, S. M. Allin, M. Siskin, ChemInform, 1996, 27, 48, 399-406.
- [Kle-2015] M. Klemm, R.Glowacki, M. Nelles, Hydrothermale Prozesse, DBFZ (Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH), 2015.
- [Kre-1950] D. van Krevelen, Fuel, 1950, 29, 269-284.
- [Kru-2005] A. Kruse, E. Dinjus, Z. Phys. Chem., 2005, 219, 341-366.
- [Kru-2007a] A. Kruse, E. Dinjus, Journal of Supercritical Fluids, 2007, 39, 362-380.
- [Kru-2007b] A. Kruse, E. Dinjus, Journal of Supercritical Fluids, 2007, 41, 361-379.
- [Kru-2011] A. Kruse, Chemie Ingenieur Technik, 2011, 83, 1381-1389.
- [Kru-2013] A. Kruse, A. Funke, M.-M. Titirici, Current Opinion in Chemical Biology, 2013, 17, 515-521.
- [Leh-2008] V. Lehr, Dissertation, TU Darmstadt, 2008.
- [Les-1999] H. P. Lesutis, R. Glaser, C. L. Liotta, Chem. Commun.,1999, 20, 2063-2064.
- [Li-2003] J. Li, T. B. Brill, J. Phys. Chem. A, 2003, 107, 5987-5992.
- [Lie-2013] M. Liebeck, C. Pfeiffer, A. Drochner, Chemie Ingenieur Technik, 2013, 85, 516-522.
- [Lie-2014] M. Liebeck, Dissertation, TU Darmstadt, 2014.
- [Liu-2010] Z. Liu, F.-S. Zhang, J. Wu, Fuel, 2010, 89, 510-514.
- [Miz-1996] T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff, J. Phys. Chem., 1996, 100, 403-408.
- [MPF-2006] Max-Planck-Forschung, 2006, 2, 20-25.
- [Mun-1995] M. Sohn, C. T. Ho, J. of. Agric. and Food Chem., 1995, 43, 12.
- [Ott-2006] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, Green Chem., 2006, 8, 214-220.
- [Pin-2013] P. C. Pinto, C. E. Costa, A. E. Rodrigues, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52, 4421-4428.
- [Pra-2010] Praktikumsskript Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum, 2010.
- [Qad-2011] L. Qadariyah, M. Sumarno, S. Machmudah, Bioresource Technology, 2011, 102, 9267-9271.
- [Qia-1993] Y. Qian, M. H. Engel, A. S. Macko, School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, 1993.

-
- [Qui-2001] A. T. Quitain, N. Sato, H. Daimon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 5885-5888.
- [Ram-1987] S. Ramayya, A. Britain, C. DeAlmeida, *Fuel*, 1987, 66, 1364-1371.
- [Rav-2015] M. Ravber, Z. Knez, M. Skerget, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 2015, 29, 351-355.
- [Sak-1999] S. Sakanishi, N. Ikeyama, T. Sakaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 2177-2181.
- [Sat-2004] N. Sato, A. T. Quitain, K. Kang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 3217-3222.
- [Sch-2008] J. Schwenkenberger, *Berliner Zeitung*, 25.08.2008.
- [Sev-2009a] M. Sevilla. A. B. Fuertes, *Carbon*, 2009, 47, 2281-2289.
- [Sev-2009b] M. Sevilla. A. B. Fuertes, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 4195-4203.
- [Sha-2002] R. K. Shama, J. B. Wooten, V. L. Baliga, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 771-783.
- [Sha-2004] R. K. Shama, J. B. Wooten, V. L. Baliga, *Fuel*, 2004, 83, 1469-1482.
- [Shi-2001] E.-J. Shin, M. R. Nimlos, R. J. Evans, *Fuel*, 2001, 83, 1469-1482.
- [Ste-2013] J. Stemann, *Dissertation*, TU Berlin, 2013.
- [Sun-2006] B. Sundqvist, O. Karlsson, U. Westermark, *Wood Sci. Technol.*, 2006, 40, 549-561.
- [Tay-2001] J. D. Taylor, J. I. Steinfeld, J. W. Tester, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 67-74.
- [Tes-1999] J. W. Tester, J. A. Cline, *Corrosion*, 1999, 55, 1088-1100.
- [Tit-2007a] M.-M. Titirici, A. Thomas, M. Antonietti, *New. J. Chem.*, 2007, 31, 787-789.
- [Tit-2007b] M.-M. Titirici, A. Thomas, S. Yu, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4205-4212.
- [Tit-2009] M.-M. Titirici, R. Demir-Cakan, N. Bacille, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 484-490.
- [Tje-2005] B. F. Tjeersdema, H. Militz, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005, 63, 102-111.
- [Tow-1988] S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27, 143-149.
- [Tsa-1992] C. C. Tsao, Y. Zhou, X. Liu, *J. Supercrit. Fluids*, 1992, 5, 107-113.
- [Wat-2005] M. Watanabe, Y. Aizawa, R. Iisa, *Carbohydrate Research*, 2005, 340, 1925-1930.
- [Xu-2008] C. Xu, N. Lad, *Energy & Fuels*, 2008, 22, 635-642.

-
-
- [Yan-2009] W. Yan, T. C. Acharjee, C. J. Coronella, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28, 3, 435-440.
- [Yao-2007] C. Yao, Y. Shin, L. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 42, 15141-15145.
- [Yon-2012] T. L.-K. Yong, Y. Matsumura, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 11975-11988.

Timo Benjamin Dörr
Akademiestraße 27
63450 Hanau

08. Mai 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Timo Benjamin Dörr
Akademiestraße 27
63450 Hanau

08. Mai 2018

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Timo Dörr
Anschrift	Akademiestraße 27 63450 Hanau
Geburtstag	05.08.1985
Geburtsort	Frankfurt a. M.

Schulbildung

08/1992 - 06/1996	Geschwister Scholl Grundschule Großkrotzenburg
07/1996 - 07/2005	Franziskaner Gymnasium Großkrotzenburg

Studium

10/2006 - 10/2009	Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt, Bachelor of Science
10/2009 - 02/2012	Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt, Master of Science
04/2012 - 12/2016	Promotionsstudium und wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt, Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Beruf

Seit 01/2017	Junior Production Support Manager bei Böhlinger Ingelheim
--------------	---

Darmstadt den 08. Mai 2018