

Abbaukinetik von Buchenholz und den Bestandteilen Cellulose, Lignin und *D*-Xylose unter HTC-Bedingungen

Fabian Bär, Jan H. Curtze, Timo Dörr, Alfons Drochner und Herbert Vogel*

DOI: 10.1002/cite.201900015

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Die energetische Nutzung organischer Abfälle kann die Tank-vs.-Teller-Problematik mildern. Durch Einsatz der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) kann aus Abfallbiomasse und insbesondere Feuchtbioasse eine energiereiche Biokohle erhalten werden. Durch die Bestimmung der Abbaukinetik von Cellulose, *D*-Xylose und Lignin konnte das Reaktionsverhalten bestimmt und gegenüber einer realen Biomasse (Buchenholz) validiert werden.

Schlagwörter: Biokohle, Buchenholz, Cellulose, Hydrothermale Carbonisierung, Lignin, *D*-Xylose

Eingegangen: 20. Januar 2019; *revidiert:* 13. September 2019; *akzeptiert:* 18. September 2019

Degradation Kinetics of Beech Wood and its Components Cellulose, Lignin and *D*-Xylose at HTC Conditions

Usage of renewable resources is of growing importance. To avoid the conflict of growing food vs. energy plants, organic wastes have to be used. The hydrothermal carbonization (HTC) is a simple process to gain dry and energy-rich biochar especially from wet biomass. By determining the degradation kinetics of the three biomass components cellulose, *D*-xylose and lignin, the reaction behavior could be determined and was validated against a real biomass (beech wood).

Keywords: Beech wood, Biocoal, Cellulose, Lignin, *D*-Xylose, Hydrothermal carbonization

1 Einleitung

Jährlich fallen ca. 18 Mio. Tonnen Lebensmittelabfälle in der BRD dezentral an [1], werden gesammelt und anschließend kompostiert. Die Nutzung dieser Biomasse via Biogas oder Rotte-Technologie könnte die Problematik von Tank vs. Teller [2] entschärfen. Nachteilig ist hier, dass der größte Teil des Kohlenstoffs als CO₂ verloren geht.

Als Alternative bietet sich die HTC-Technologie (hydrothermale Carbonisierung) an, bei der der Wassergehalt der Biomasse durch chemische Trocknung (z. B. C₆(H₂O)₆ → C₆H₂O + 5 H₂O) reduziert wird. Dabei spielt der Wassergehalt keine Rolle, da es nicht verdampft werden muss. Da der Kohlenstoff der Biomasse weitgehend im festen Produkt erhalten bleibt, ist der Kohlenstoffkreislauf damit geschlossen. Die HTC wandelt Biomasse in heißem Wasser (ca. 200 °C und 16 bar) in Biokohle um, die mechanisch z. B. durch Filtration getrocknet werden kann. Das verbleibende Filtrat kann in Biogasanlagen oder Kläranlagen synergistisch entsorgt werden. Durch die HTC werden eine höhere Energiedichte des zu transportierenden Materials erreicht und so Transportkosten gemindert. Die aus dem Prozess

erhaltene Biokohle kann nun zentral weiterverwertet werden, entweder als Energie- und/oder Kohlenstoffquelle.

Eine Problematik dieser Technologie ist die sehr heterogene Zusammensetzung der Abfallbiomasse, was die Auslegung eines HTC-Reaktors erschwert. Um einen chemischen Reaktor auszuliegen, ist aber die Kenntnis der chemischen Kinetik der zugrundeliegenden Reaktionen essenziell.

Die einzelnen Biomassebestandteile Kohlenhydrate (Cellulose, Hemicellulose), Lignin, Proteine sowie Öle/Fette sowie deren Interaktionen in Mischungen wurden in der Literatur beschrieben (vgl. Abb. 1). Es konnte gezeigt werden, dass Feststoff beim Umsatz von Lignin und Kohlenhydraten gebildet wird. Proteine sowie Fette/Öle bilden für sich allein keinen Feststoff. Proteine reagieren mit Kohlen-

Dr.-Ing. Fabian Bär, Dr.-Ing. Jan H. Curtze, Dr.-Ing. Timo Dörr,
Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner, Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel
herbert.vogel@tu-darmstadt.de

TU Darmstadt, Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Deutschland.

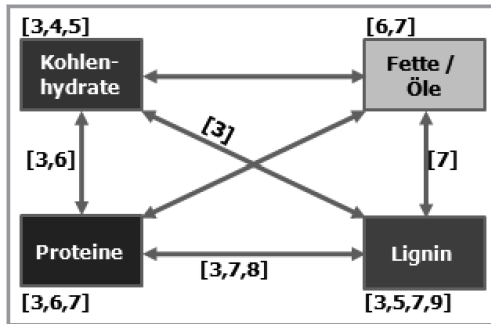


Abbildung 1. Bisher in der Literatur untersuchte Biomassebestandteile.

hydraten bzw. Lignin (Maillard-Reaktion) und werden darüber in den Feststoff eingebaut. Fette/Öle zeigen keine Tendenz zur Reaktion unter HTC-Bedingungen.

Das Thema dieser Publikation ist die Untersuchung der realen Biomasse Buchenholz (als Beispiel für Abfälle aus der Gehölzpflege z. B. an Straßen) und ihrer Bestandteile (hier: Cellulose, Lignin und *D*-Xylose (für Hemicellulose), Abb. 2). Zum einen soll ein Vergleich des Reaktionsverhaltens zwischen Modell und realer Biomasse erhalten und zum anderen die Abbaukinetik als Funktion der Prozessparameter wie Temperatur und Reaktionsdauer ermittelt werden. Es wird gezeigt, dass die Abbaukinetik der Hauptbestandteile der Kinetik der realen Biomasse Buchenholz sich durch eine massengewichtete Linearkombination der reinen Bestandteile in guter Näherung approximieren lässt. Daraus folgt: Ist die Zusammensetzung der realen Biomasse bekannt, so kann mit der Kenntnis der Kinetik der reinen Bestandteile die Abbaukinetik der Biomasse angegeben werden. Eine rationale Auslegung und Fahrweise des HTC-Reaktors ist damit möglich.

$$\text{Eigenschaft realer Biomasse}_j = \sum_{i=1}^3 w_i \cdot \text{Eigenschaft}_i \quad (1)$$

mit $i = 1$: Cellulose, $i = 2$: Hemicellulose (*D*-Xylose), $i = 3$: Lignin und $j =$ Brennwert, Kinetik und elementare Zusammensetzung.

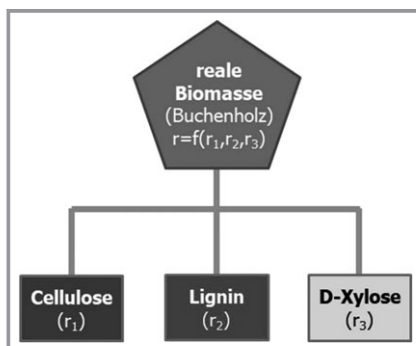


Abbildung 2. Schematische Darstellung der massengewichteten Linearkombination ($r =$ Reaktionsgeschwindigkeit).

2 Experimenteller Teil

2.1 Reaktor

In Batchautoklaven (V2A-Stahl) mit einem Volumen von je 3,8 und 38 mL wurden 0,3 bzw. 3 g Ausgangssubstanz und ein Magnetrührstab gegeben sowie auf 3 bzw. 30 g mit vollentsalztem Wasser aufgefüllt. Bei Temperaturen von 150–250 °C unter Rühren und dem Dampfdruck von Wasser wurden die Proben für unterschiedliche Zeiten umgesetzt. Die Aufheizdauer beträgt je nach Temperatur ca. 20 bis 40 min und ist nicht in der Reaktionsdauer mit inbegriffen. Der Druck während der Reaktion war oberhalb des Gleichgewichtsdrucks von Wasser, so dass die Reaktion in der flüssigen Phase ablief. Nach der Reaktion wurde die feste Phase abfiltriert und die erhaltenen Biokohle über Nacht bei 50 °C getrocknet und gravimetrisch bestimmt.

2.2 (Modell-)Substanzen

Als Ausgangssubstanzen wurden Lignin (Protobind 1000, GreenValue SA), Cellulose (mikrokristallin $\varnothing \sim 90 \mu\text{m}$, Acros Organics, extra pure), *D*-Xylose (Fisher Scientific, 98 %) und Buchenholzspäne (GOLDSPAN® B 5/10 (A) und B 20/160 (B), Hauptkornbereiche 0,4–1 mm und 3,0–10,0 mm, Johannes Brandenburg GmbH & Co. KG) verwendet.

2.3 Analytik

2.3.1 HPLC

Vor der HPLC wurden 2 mL des Filtrats mit 0,27 g Amberlite IR-120 (Sigma Aldrich) für 15 min behandelt und anschließend mit einem Spritzenfilter in die Probenvials der HPLC gegeben. Als HPLC-System wurde ein Autosampler (Spark Basic Marathon, 20 μL) mit einem Varian ProStar 215 Modul mit 0,002 molarer Schwefelsäure bei 1 mL min^{-1} über die Interaction ION-300/ H^+ -Säule bei 25 °C gegeben. Die Analyse erfolgte mit einem Varian RI ProStar 350 und der Software Galaxie Chromatography Data System 1.0.

2.3.2 Elementaranalyse

Für die elementare Zusammensetzung der Biokohle wurde ein VarioEL III CHN (Elementar Analysensysteme GmbH) verwendet und die Brennwerte mittels eines Bombenkalorimeters (IKA C200, IKA® Works, Inc.) bestimmt.

2.3.3 DRIFT-Spektroskopie

Die DRIFT-Spektren (*diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) der Biokohle wurden mit einem IR-Spektrometer der Firma Bruker (Typ Vertex 70) gemes-

sen. Im Messbereich von $5000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} wurden 1000 Spektren pro Messung akkumuliert. Die Methodik der Messungen ist in [10] beschrieben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einfluss von Partikelgröße, Temperatur und Reaktionsdauer auf die Umsetzung von Buchenholz

Um den Einfluss der Partikelgrößen zu bestimmen wurden Buchenholzspäne mit einem Hauptkornbereich von 1–3 mm (A) und 3–10 mm (B) verwendet. Abb. 3 zeigt Auszüge aus den erhaltenen Ergebnissen. Hierbei wird deutlich, dass die Partikelgröße keinen Einfluss auf Ausbeute und Zusammensetzung hat. Die Temperaturerhöhung bewirkt einen Ausbeuteverlust an Biokohle aus Buchenholz. Der Ausbau von sauerstoffhaltigen Komponenten (H_2O , CO_2 , Oxygenaten) bedingt einen Anstieg des Kohlenstoffgehalts der Biokohle.

Mittels DRIFT-Spektroskopie können Aussagen über den Grad der Defunktionalisierung der Oberfläche getätigt werden. Schematisch sind in Abb. 4 unterschiedliche Oberflächenfunktionen nach [11–13] eingezeichnet. Nach 24 h

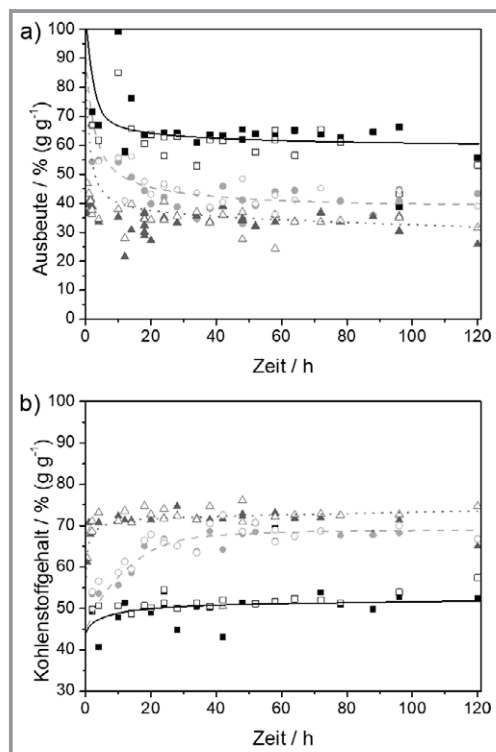


Abbildung 3. Feststoffausbeute (a) und Kohlenstoffgehalt (b) von Buchenholzkohle als Funktion der Zeit bei drei Temperaturen und zwei Partikelgrößen (A und B). 150 °C: — Sichtlinie, □ A, ■ B; 200 °C: --- Sichtlinie, ○ A, ● B; 250 °C: ... Sichtlinie, △ A, ▲ B.

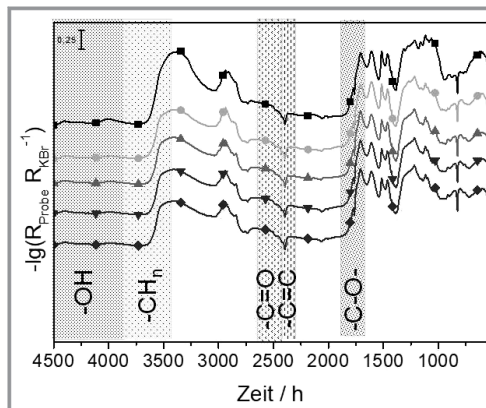


Abbildung 4. DIRFT-Spektren der umgesetzten Buchenholzspäne (B) bei 200 °C als Funktion der Zeit. ■ 12 h, ● 24 h, ▲ 48 h, ▼ 72 h und ◆ 96 h.

ist keine weitere Defunktionalisierung der Kohle erkennbar und damit die Reaktion abgeschlossen. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts wird im Rückgang der Carbonyl-Spezies und dem Anstieg von CH-Banden deutlich. Die Kombination zwischen DRIFTS und TPD (temperaturprogrammierte Desorption) zur Bandenidentifikation ist in der Literatur [9, 14–16] beschrieben.

3.2 Einfluss von Temperatur und Reaktionsdauer auf den Abbau der Modellkomponenten Cellulose, Lignin und Xylose

Die Umsetzungskinetiken (Zusammensetzung, Ausbeute) der einzelnen Substanzen in der HTC bei drei Temperaturen und Reaktionsdauern t_R (in h) von bis zu 120 h in Batchexperimenten können über Hyperbelfunktionen mit den Parametern a und b approximiert werden (Gl. (2)):

$$\text{Elementgehalt (Gew.-%)} = a - \frac{b}{t_R} \quad (2)$$

Die Modellsubstanzen zeigen den erwarteten Verlauf; der Kohlenstoffgehalt steigt mit Zeit und Temperatur, die Ausbeute nimmt ab bis sich die Zusammensetzung sowie die Ausbeute der erhaltenen Kohle im weiteren Reaktionsverlauf nicht mehr ändert (Abb. 5) [17, 18]. Die Biokohle-Ausbeute von Xylose steigt mit der Temperatur an, da sich Xylose gut in Wasser löst und (ca. 2 h) zeitverzögert ausfällt; bei Cellulose und Lignin kann bei kürzeren Zeiten noch feste Ausgangssubstanz erhalten werden.

3.3 Kinetik und Zusammensetzung

Für die Zusammensetzung der Buchenholzspäne wurde die von Schwiderski et al. [19] ermittelte Zusammensetzung angenommen (Cellulose: 44 %, Lignin: 30 %, Xylose: 26 %). Der Ansatz wurde von Kang et al. [20] bereits stark verein-

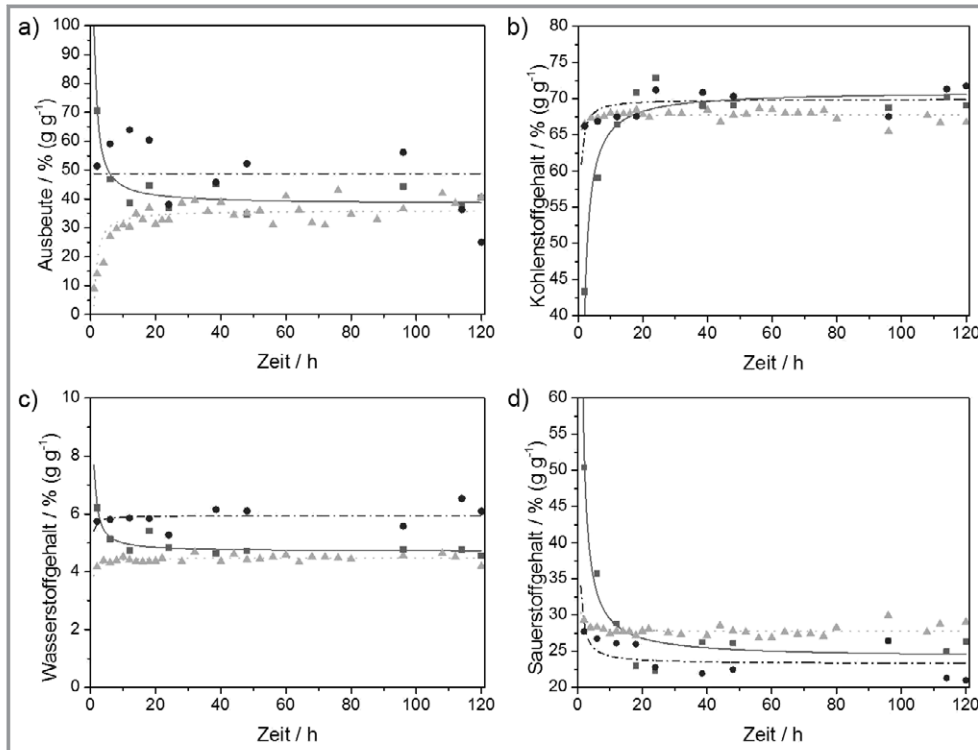


Abbildung 5. Ausbeuten (a) und Zusammensetzung (Kohlenstoffgehalt (b), Wasserstoffgehalt (c) und Sauerstoffgehalt (d)) der Biomassemodellsubstanzen nach der HTC bei 200 °C als Funktion der Zeit. Linien: Hyperbeln, Symbole: Messpunkte. Cellulose: — bzw. ■; D-Xylose: ··· bzw. ▲; Lignin: - - - bzw. ●.

facht angewandt. Die einzelnen Hyperbelfunktionen werden, gewichtet mit den Massenanteilen, addiert und mit der Kohle aus Buchenholz verglichen. Beispielhaft ist dies an der Summenfunktion Gl. (3) für den Kohlenstoffgehalt (%C) dargestellt. Die einzelnen Parameter der Hyperbeln sind im Appendix aufgelistet.

$$\begin{aligned} \%C(t_R)_{\text{Buchenholz}} = & \\ w_{\text{Cellulose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Cellulose}} + w_{\text{Lignin}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Lignin}} & \quad (3) \\ + w_{\text{Xylose}} \cdot \%C(t_R)_{\text{Xylose}} & \end{aligned}$$

In Abb. 6 sind die Verläufe der Summenfunktion nach Gl. (3) mit den Messpunkten für Buchenholz (Partikelgröße B) bei 200 °C gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass sich die Einzelbestandteile bei der Reaktion gegenseitig praktisch nicht beeinflussen und damit die erhaltene Buchenholzkohle mit diesem Modell sehr gut abgeschätzt werden kann. Mit diesem Ansatz kann sich ein Anlagenoperator durch Abschätzung der Biomasseart und Menge in einer hinterlegten Datenbank die Zusammensetzung des Biomassefeeds anzeigen und eine Empfehlung für die Anlageneinfahrweise geben lassen, die sich an den Zielparametern (z. B. Kohlenstoffgehalt, Ausbeute, Reaktionsdauer) orientieren (Abb. 7).

3.3.1 Brennwert

Die Umsetzung des getrockneten Buchenholzes erhöht den Brennwert der Biokohle von 17,6 auf 26–27 MJ kg⁻¹. Die ermittelten Werte sind in Abb. 8 gezeigt, wobei hier bei Erhö-

hung der HTC-Temperatur und Reaktionsdauer ein Anstieg beobachtet wird. Ursache ist die Defunktionalisierung der Biomasse durch Verminderung des O- und H-Gehalts.

Zur Bestimmung des Brennwertes stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Neben der bombenkalorimetrischen Messung kann die zuvor bestimmte elementare Zusammensetzung der Buchenholzkohle mit der Dulong'schen Verbandsformel [21] (Gl. (4)) errechnet werden:

$$\begin{aligned} H_O = & 0,339Cw\% + 1,21417Hw\% + 0,06280Nw\% \\ & - 0,15177Ow\% - 0,02440Hw\% \\ & + 0,02440(9Hw\% + H_2Ow\%) \end{aligned} \quad (4)$$

In die Dulong'sche Formel können aber auch die Hyperbeln der Modellsubstanzen entsprechend der massengewichteten Linearkombination eingesetzt werden (vgl. Gl. (5)). Da hier getrocknete Biokohlen vermessen wurden, ist der Wassergehalt praktisch null. Ebenso wird der geringe Stickstoffanteil im Buchenholz unter 0,5 Gew.-% vernachlässigt.

$$\begin{aligned} H_O = & 0,339\%C(t_R)_{\text{BH}} + 1,21417\%H(t_R)_{\text{BH}} \\ & + 0,06280\%N(t_R)_{\text{BH}} - 0,15177\%O(t_R)_{\text{BH}} \\ & - 0,02440\%H_2O(t_R)_{\text{BH}} + 0,02440(9\%H(t_R)_{\text{BH}} + \%H_2O(t_R)_{\text{BH}}) \end{aligned} \quad (5)$$

In Abb. 8 zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den über die elementare Zusammensetzung berechneten, den der eingesetzten Summenformel sowie den gemessenen Brennwerten. In Tab. 1 sind die Brennwerte aus der Litera-

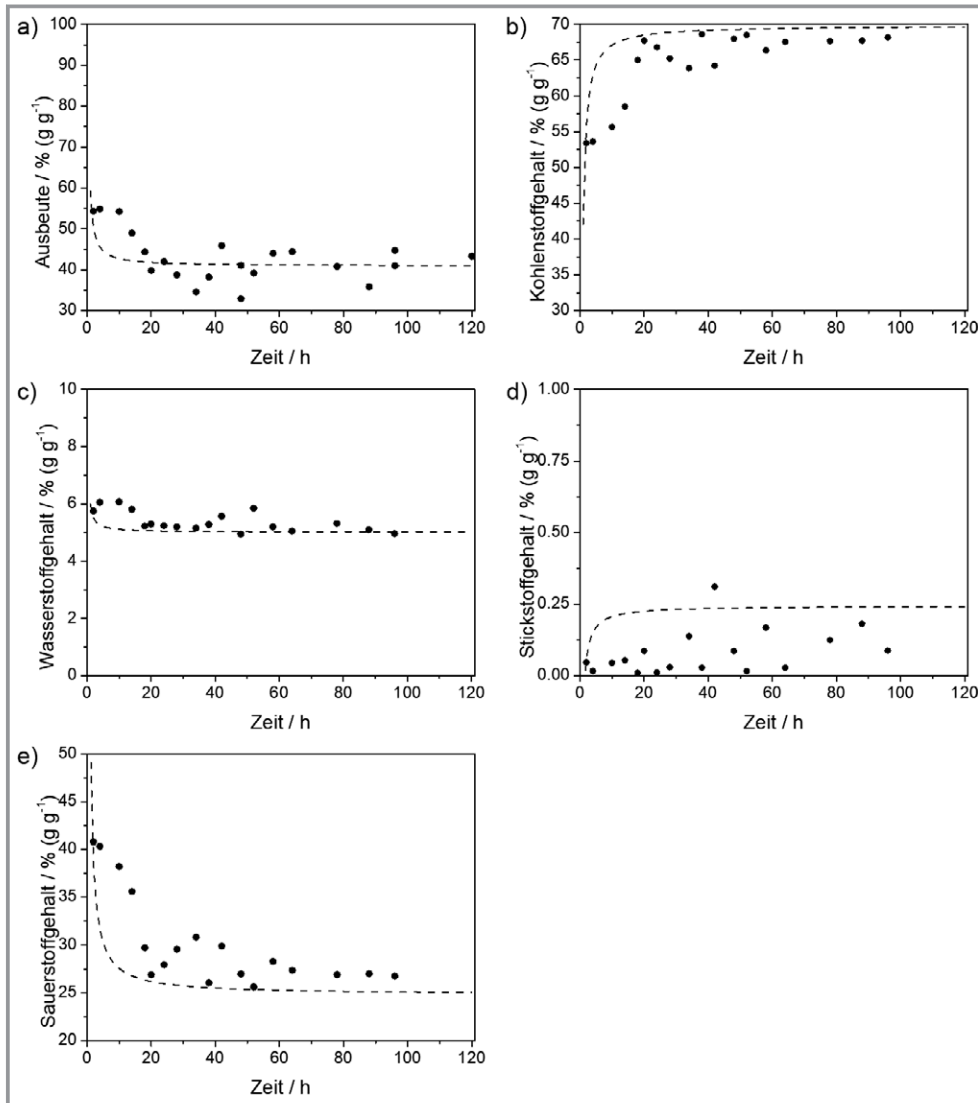


Abbildung 6. Ausbeute (a) und Elementarzusammensetzung (b–e) von Biokohle aus Buchenholz bei 200 °C mit der gewichteten Linearkombination als Funktion der Zeit (Gl. (3)). --- Summenfunktion; ● Messung.

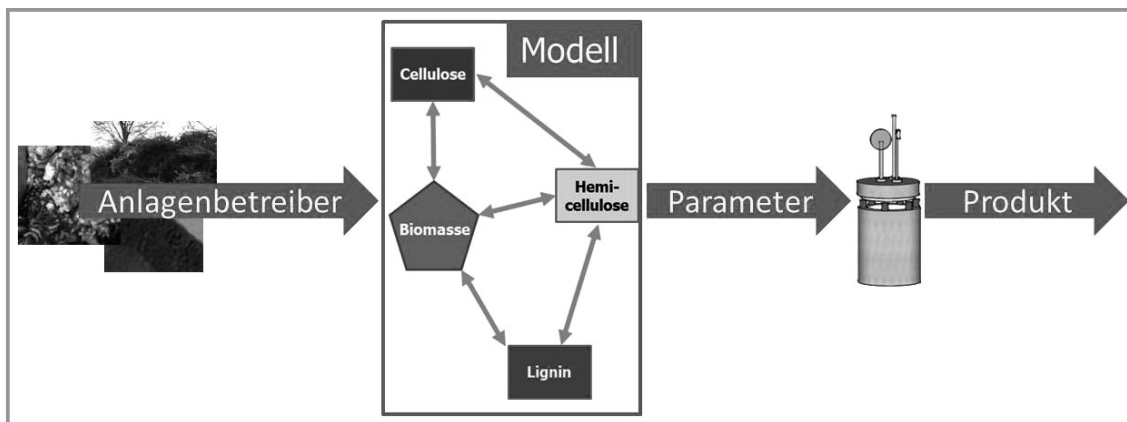


Abbildung 7. Schematische Darstellung zum Einsatz des Modells.

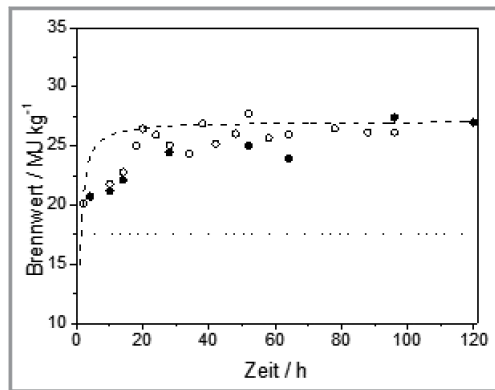


Abbildung 8. Auftragung des Brennwertes der Biokohle aus Buchenholz (Brennwert: $17,6 \text{ MJ kg}^{-1}$) gegen die Reaktionsdauer bei 200°C . \cdots Brennwert getrocknetes Buchenholz; \bullet Messung; Berechnung nach Dulong über die Summenfunktion ($---$) und die Zusammensetzung der Kohlen (\circ).

tur mit den gemessenen und via Gl. (5) ermittelten Werten von Buchenholz/-kohle verglichen. Der Brennwert der Kohle steht in guter Übereinstimmung mit den Werten der Literatur und auch die Anpassung der Literaturwerte über die massengewichtete Linearkombination ist sehr nah an den tatsächlich gemessenen Werten.

4 Zusammenfassung

Durch das Verfahren der hydrothermalen Carbonisierung kann die Energiedichte von feuchter Biomasse um ca. 64 %

(bei 250°C) erhöht werden. Die Biokohle kann dezentral erzeugt werden, z. B. in Gemeinden oder Städten mit bestehenden Biomassesammelstrukturen (z. B. Biotonne, Gehölzpflegeabfällen, Klärschlamm etc.) und in ein energiereicheres Produkt umgewandelt werden. Diese Biokohle kann zentral gesammelt werden, wobei durch das verminderte Gewicht die Transportkosten sowie der damit verbundene CO_2 -Ausstoß geringer werden. Die erhaltene CO_2 -neutrale Biokohle kann nun entweder in Kohlekraftwerken verbrannt oder als Chemierohstoff für das Fischer-Tropsch-Verfahren verwendet werden. Mit diesem Zyklus kann das bisher ungenutzte Potenzial von Abfallbiomasse nutzbar gemacht werden, ohne zusätzliche Flächen für den Anbau von Energiepflanzen zu verlieren.

Buchenholz dient in diesem Zusammenhang als Modellsubstanz für holzartige Biomasse wie z. B. Gehölzabfälle aus Garten- und Landschaftspflege. Durch die separate Untersuchung der Biomassebestandteile und den Vergleich mit der realen Biomasse ist ein Modell der globalen Abbaukinetik entstanden, mit dem prädiktiv das zu erhaltene Feststoffprodukt und dessen Brennwert bestimmt werden können. Generell ist dieser Ansatz auch mit anderen Biomassearten und -abfällen zu überprüfen, Proteine sowie Öle/Fette einzubinden und das Modell entsprechend weiter anzupassen.

Tabelle 1. Brennwerte (MJ kg^{-1}) diverser Reinstoffe und deren HTC-Produkt im Vergleich mit Buchenholz.

Substanz	Edukt	Biokohle			
		180°C	200°C	220°C	280°C
Cellulose [22]	16,6	19,1	23	26,6	27,7
Lignin [22]	20,5	22	23	24,8	25,9
Hemicellulose [22]	14	21,6	22,7	24,8	26,6
Tahoe Mix [23] ($t_R = 0,5 \text{ h}$)	20,2		22,7 ^{a)}	24,1 ^{b)}	29,2 ^{c)} , 29,5 ^{d)}
Buchenholz					
– berechnet (nach Literatur [22] und Gl. (5))	16,9	20,5	23	25,6	27
– gemessen ($t_R = 4 \text{ h}$)	17,6	20,2 ^{e)}	20,9		27,7 ^{f)}

a) 215°C ; b) 235°C ; c) 275°C ; d) 295°C ; e) 150°C ; f) 250°C .

Appendix

Table A1. Parameter für die Hyperbeln des Ansatzes einer linearen Globalabbaukinetik [5].

	T [K]	Cellulose			Lignin			Xylose		
		423	473	523	423	473	523	423	473	523
C-Gehalt [Gew.-%]	a [%]	43,26	71,07	73,91	67,16	69,97	73,07	66,02	67,80	75,66
	b [% h]	2,07	56,06	8,63	6,70	9,03	11,41	34,15	2,06	2,22
H-Gehalt [Gew.-%]	a [%]	6,28	4,70	4,78	6,11	5,95	5,39	4,31	4,48	4,99
	b [% h]	-0,08	-3,00	-0,12	0,14	0,54	-1,08	0,00	0,62	0,43
O-Gehalt [Gew.-%]	a [%]	50,46	24,15	21,31	25,89	23,27	20,44	29,94	27,72	19,35
	b [% h]	-1,99	-53,19	-8,51	-6,61	-10,81	-11,74	-23,06	-2,69	-2,65
N-Gehalt [Gew.-%]	a [%]				0,86	0,82	1,10			
	b [% h]				0,00	1,24	1,41			
Ausbeute [Gew.-%]	a [%]	74,91	38,28	35,59	55,85	48,85	37,44	22,75	36,10	27,50
	b [% h]	-47,61	-62,19	-12,89	1,78	0,00	18,39	37,31	33,22	1,58

Literatur

- [1] M. Kaltschmitt, V. Lenz, D. Thrän, *Zur energetischen Nutzung von Biomasse in Deutschland – Potenziale, Stand und Perspektiven*, LIFIS Online, 25. April 2008. www.leibniz-institut.de/archiv/kaltschmitt_25_04_08.pdf (letzter Zugriff: 27.09.2019)
- [2] B. Burdick, F. Waskow, *Flächenkonkurrenz zwischen Tank und Teller*, in WISO Direkt Analysen und Konzepte zur Wirtschafts- und Sozialpolitik, Friedrich-Ebert-Stiftung, Bonn, Dezember 2009. www.katalyse.de/wp-content/uploads/2013/08/2009wisodirekt.pdf (letzter Zugriff: 27.09.2019)
- [3] M. Liebeck, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt 2015.
- [4] M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2013**, 85 (4), 516–522.
- [5] F. Bär, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt 2018.
- [6] M. Liebeck, C. Pfeifer, A. Drochner, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2012**, 84 (8), 1311–1312.
- [7] T. Dörr, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt 2018.
- [8] T. Dörr, J. H. Curtze, F. Bär, A. Drochner, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, 86 (9), 1347.
- [9] J. H. Curtze, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt 2017.
- [10] A. Drochner, M. Symalla, H. G. Vogel, *Bunsenmagazin* **2008**, 1, 10–24.
- [11] P. E. Fanning, M. A. Vannice, *Carbon* **1993**, 31 (5), 721–730.
- [12] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão, *Carbon* **1999**, 37 (9), 1379–1389.
- [13] K. Miura, K. Mae, W. Le, T. Kusakawa, F. Morozumi, A. Kumano, *Energy Fuels* **2001**, 15 (3), 599–610.
- [14] S. Kohl, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt 2010.
- [15] M. Liebeck, S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82 (9), 1444.
- [16] S. Kohl, A. Drochner, H. Vogel, *Catal. Today* **2010**, 150 (1–2), 67–70.
- [17] J. G. Lynam, M. Toufiq Reza, W. Yan, V. R. Vásquez, C. J. Coronella, *Biomass Convers. Biorefin.* **2015**, 5, 173–181.
- [18] C. Falco, N. Baccile, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2011**, 13, 3273.
- [19] M. Schwiderski, A. Kruse, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, 87 (7), 922–930.
- [20] S. Kang, X. Li, J. Fan, J. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51 (26), 9023–9031.
- [21] H.-G. Ramke, *Plausibilitätskontrollen in der Analytik von Zuordnungsparametern fester Siedlungsabfälle*, in Fachgespräch Feststoffuntersuchung – Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW, 2008. www.th-owl.de/fb8/fachgebiete/abfallwirtschaft/pdf/Eszen_2008_Beitrag_Internet.pdf (letzter Zugriff: 27.09.2019)
- [22] D. Kim, K. Lee, K. Y. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2016**, 42, 95–100.
- [23] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, *Energy Fuels* **2011**, 25 (4), 1802–1810.