

# Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur optischen Analyse des HTC-Prozesses

Diplomarbeit zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieurin

unter der Leitung von

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Pfeifer**

**Dipl.-Ing. Andreas Frohner**

(H89300 Institut für Verfahrens- und Energietechnik)

**Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer**

(E166 Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

**Fakultät für Technische Chemie**

von

**Alina Reimchen**

Matr.Nr. 0626562

Kennzahl 473

Wien, April 2017



## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Wien, April 2017



## Danksagung

Ich möchte mich bei meiner Oma, Rosa Stelz, für das Helfen bei den Hausaufgaben bedanken. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Eltern, Lilia und Walter Reimchen, dafür bedanken, dass sie mir die beste Zeit meines Lebens ermöglicht haben.



## Kurzfassung

Aufgrund des Klimawandels wird die Bereitstellung von Energie aus regenerativen Quellen immer bedeutender. Bereits jetzt existieren ausgereifte und etablierte Verfahren, jedoch bedarf es weitere neue Technologien, um die fossilen Energieträger völlig abzulösen. 2006 griff der Chemiker Markus Antonietti ein von Friedrich Bergius in den 1910er Jahren entwickeltes Verfahren wieder auf. Seitdem wird die hydrothermale Carbonisierung, kurz HTC genannt, verstärkt erforscht. Bei der hydrothermalen Carbonisierung wird die Inkohlung, die natürliche Umwandlung von Biomasse zu Kohle, nachgebildet. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist das breite Spektrum der Einsatzmaterialien. Alle organischen Stoffe biogener Art können weitgehend unabhängig von ihrem Feuchtigkeitsgehalt verwendet werden. Somit könnte die HTC zum Beispiel in der Abfallverwertung von großer Bedeutung sein. Bei der hydrothermalen Carbonisierung stellt die Komplexität des Reaktionsmechanismus eine Erschwernis dar. Da Biomasse aus vielen komplexen, chemischen Verbindungen besteht, ist noch nicht vollständig geklärt, wie diese zu Hydrokohle reagieren. Diese Arbeit erprobt ein neuartiges optisches Verfahren zur Untersuchung der Reaktionskinetik. Dafür wurden Versuchsdurchläufe mit Holzspänen als Einsatzstoff in einem Sichtzellenreaktor fotografisch dokumentiert und ausgewertet. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Verdunkelung der Holzspäne durch die hydrothermale Carbonisierung mit dem Reaktionsverlauf zusammenhängt. Mit dieser Methode können Diagramme erstellt oder mathematische Modelle entwickelt werden, um für jeden Einsatzstoff beziehungsweise auch für jeden Mix aus Einsatzstoffen die ideale Verweilzeit im Reaktor zu finden. Die ideale Verweilzeit ist vor allem für die Auslegung von industriellen Anlagen von großer Bedeutung, denn die hydrothermale Carbonisierung muss wirtschaftlich sein, um sich durchzusetzen.

## Abstract

Energy from renewable resources is becoming increasingly challenging due to climate change. There are already well-known and established processes, but new technologies are needed to completely replace fossil fuels. In 2006, the chemist Markus Antonietti reinvented a process which was firstly developed by Friedrich Bergius in the 1910s. Since then, hydrothermal carbonization (HTC) has been increasingly explored. Hydrothermal carbonization simulates the coal formation process in which biomass is naturally converted to coal. A major advantage of the HTC process is the wide range of feed materials. All organic substances of biogenic nature can be used mostly irrespective of their moisture content. Thus, HTC could be of great importance e.g. in waste recycling. The challenge of hydrothermal carbonization is the complexity of the reaction mechanism. Since biomass consists of many complex chemical compounds, it is not clear yet how they react to the biocoal. This thesis tests a novel optical method to investigate the reaction kinetics. For this purpose, test runs with wood shavings as feedstock were photographed in a reactor with a visual cell. It has been identified that the darkening of wood chips by hydrothermal carbonization is related to the course of the reaction. With this method, diagrams can be plotted or mathematical models can be developed to find the ideal dwell time in the reactor for each feedstock or for each mix of feedstocks. The ideal dwell time is particularly important for the design of industrial plants, because the hydrothermal carbonization must be economical.

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	II
I. Abbildungsverzeichnis .....	V
II. Diagrammverzeichnis .....	VIII
III. Tabellenverzeichnis .....	IX
IV. Nomenklatur.....	X
1. Einleitung.....	1
2. Theoretischer Hintergrund .....	3
2.1. Definition.....	3
2.2. Reaktionsmechanismus .....	6
2.2.1. Cellulose, Glucose, Fructose.....	11
2.2.2. Hemicellulose .....	12
2.2.3. Lignin .....	13
2.2.4. Proteine .....	13
2.2.5. Öle und Fette.....	13
2.2.6. Gas- und Flüssigphase .....	14
2.2.7. Zusammenfassung.....	15
2.3. Prognosen .....	17
2.3.1. Ist-Stand .....	17
2.3.2. Vergleich verschiedener Verfahren zur Biomasseumwandlung.....	25
2.3.3. Nachteile der HTC.....	28
2.3.4. Vorteile der HTC .....	29
2.3.5. Conclusio .....	34
3. Motivation .....	38
4. Versuche .....	41
4.1. Apparatur .....	41
4.1.1. Reaktor .....	42
4.1.2. Heizung.....	45
4.1.3. Arduino Uno .....	46
4.1.4. Manometer .....	46
4.1.5. Kameras.....	47
4.1.6. Beleuchtung.....	49
4.2. Versuchsbeschreibung .....	50

4.3. Versuchsdurchführung.....	52
4.3.1. Watte.....	52
4.3.2. Bambusstäbchen.....	53
4.3.3. Holzspäne.....	54
4.3.4. Einstellungen.....	55
4.3.5. Umfang der Versuchsserie.....	63
5. Auswertung der Versuche.....	64
5.1. Methodenbeschreibung.....	64
5.2. Ergebnisse.....	70
6. Diskussion.....	79
7. Ausblick.....	81
V. Literaturverzeichnis.....	82
VI. Anhang.....	90

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Carbonisierung von Holzspänen .....	3
Abbildung 2: Beispiele für Biomasse .....	4
Abbildung 3: Prinzipschema eines HTC-Verfahrens mit den zu- und abführenden spezifischen Energiemengen in Form von Wärme (q) und mechanischer Arbeit (w). $\Delta Q_R$ : Reaktionswärme .....	5
Abbildung 4: Zusammensetzung von Biomasse.....	6
Abbildung 5: Glucose ringförmig.....	7
Abbildung 6: Fructose ringförmig.....	7
Abbildung 7: Galactoglucomannan .....	8
Abbildung 8: Cellobiose-Einheit .....	8
Abbildung 9: Phalloidin .....	8
Abbildung 10: Beispiel für ein Triacylglycerin in Fetten und Ölen.....	8
Abbildung 11: Struktur für Fichtenholz-Lignin nach Freudenberg.....	9
Abbildung 12: Beispielhafte Struktur der Hydrokohle .....	9
Abbildung 13: Typische chemische Struktureinheiten der Kohle .....	9
Abbildung 14: Umwandlung von Glucose in Fructose nach der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung.....	11
Abbildung 15: Umwandlung von Fructose zu HMF.....	11
Abbildung 16: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsschemas der HTC von Cellulose. ....	12
Abbildung 17: Produktspektrum der HTC .....	14
Abbildung 18: Grundlegende Reaktionsmechanismen der HTC.....	15
Abbildung 19: Kompostierungsanlagen im Jahr 2012 in Österreich.....	19
Abbildung 20: Biogasanlagen im Jahr 2012 in Österreich.....	20
Abbildung 21: Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung von Siedlungsabfällen im Jahr 2012 in Österreich.....	21
Abbildung 22: Produktionsstandorte von Holzpellets in Österreich – Stand: Juni 2016.....	22
Abbildung 23: Reaktionsgleichungen verschiedener Verfahren zur Biomasseverwertung ....	25
Abbildung 24: Darstellung der hydrothermalen Verfahren entlang der Dampfdruckkurve von Wasser.....	28
Abbildung 25: Übersicht über potentielle Input-Materialien für die HTC.....	30
Abbildung 26: Fotos vor und nach der Carbonisierung (v.l.n.r. Bioabfall, Grünschnitt, Rasenschnitt).....	32
Abbildung 27: Brennwerte unterschiedlicher Stoffe vor und nach einer HTC .....	32
Abbildung 28: Schema einer Kohlenstoff-Brennstoffzelle.....	33

Abbildung 29: Bisheriges Biomasse-Management.....	36
Abbildung 30: Vision eines alternativen Biomasse-Managements durch HTC.....	36
Abbildung 31: Farbe nach der HTC von Baumwollflocken mit 20 h Reaktionszeit und unterschiedlichen Temperaturen.....	38
Abbildung 32: Farbe nach der HTC von Cellulose bei 200 °C mit Reaktionszeiten zwischen 1 bis 65 h .....	39
Abbildung 33: Kohlenstoffanteil nach der HTC von Cellulose bei unterschiedlichen Temperaturen mit Reaktionszeiten zwischen 1 bis 30 h .....	39
Abbildung 34: Komplette Versuchsanordnung.....	42
Abbildung 35: Beheizbarer Aluminiumblock.....	43
Abbildung 36: Hochdruck-Sichtzelle .....	44
Abbildung 37: Frontansicht des Reaktors mit Feed .....	45
Abbildung 38: Verbindung zwischen Haake Badgefäß B12 und Aluminiumblock.....	46
Abbildung 39: Kamera Panasonic Lumix DMC-TZ8 .....	47
Abbildung 40: Moticam 1000.....	48
Abbildung 41: Motic Images Plus 2.0 ML Einstellungen zur automatischen Bilderfassung ....	49
Abbildung 42: Frontansicht des Reaktors mit Wärmeisolierung und Temperatursensor.....	51
Abbildung 43: Frontansicht des Reaktors mit Markierung für die Temperatursensoreinführung.....	51
Abbildung 44: Anfang Probeversuch Watte (Panasonic DMC-TZ8).....	52
Abbildung 45: Ende Probeversuch Watte (Panasonic DMC-TZ8) .....	52
Abbildung 46: Bambusstäbchen t = 0 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 47: Bambusstäbchen t = 23 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 48: Bambusstäbchen t = 31 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 49: Bambusstäbchen t = 36 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 50: Bambusstäbchen t = 48 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 51: Bambusstäbchen t = 111 min (Panasonic DMC-TZ8).....	53
Abbildung 52: Verschmutztes Sichtzellenglas.....	53
Abbildung 53: Sichtzelle ohne Lampe vor dem Reaktor (Panasonic DMC-TZ8) .....	56
Abbildung 54: Sichtzelle mit Lampe vor dem Reaktor (Panasonic DMC-TZ8) .....	56
Abbildung 55: Sichtzelle mit schwarzen Testklebebandstreifen (Panasonic DMC-TZ8).....	56
Abbildung 56: Sichtzelle mit matt schwarzem, hitze-beständigem Aluminiumklebeband (Panasonic DMC-TZ8) .....	56
Abbildung 57: Holzspäne Probeversuch t = 0 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57
Abbildung 58: Holzspäne Probeversuch t = 17 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57

Abbildung 59: Holzspäne Probeversuch t = 32 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57
Abbildung 60: Holzspäne Probeversuch t = 57 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57
Abbildung 61: Holzspäne Probeversuch t = 78 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57
Abbildung 62: Holzspäne Probeversuch t = 111 min (Panasonic DMC-TZ8).....	57
Abbildung 63: Motic Images Plus 2.0 ML Live Bildeinstellungs-Modul zur automatischen Bilderfassung .....	60
Abbildung 64: Motic Live Kameraeinstellungen .....	61
Abbildung 65: Motic Live Farbeinstellungen.....	62
Abbildung 66: Motic Live Kalibrierung .....	62
Abbildung 67: Ermittlung des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe des Werkzeugs „eliptische Auswahl“ mit der Einstellung Hilfslinien „Fünftelregel“ in GIMP .....	66
Abbildung 68: Ermittlung der X und Y Koordinaten des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe der Zeigerinformationen in GIMP.....	67
Abbildung 69: Ausschneiden des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe von IrfanView .....	68
Abbildung 70: 26 Ausschnitte des Versuches mit 180 °C und 1h Reaktionszeit, Zeitspanne zwischen den Fotos beträgt 5 Minuten .....	69
Abbildung 71: Bestimmung der Graustufe eines isolierten Ausschnittes mit Hilfe der Farbpipette mit einem Radius von 20 in GIMP .....	69
Abbildung 72: Holzspäne nach der HTC und Trocknung (v.l.n.r. 1 h bei 200 °C, 1 h bei 180 °C, 3 h bei 180 °C) .....	70
Abbildung 73: Pflanzenkohle-Produktionsanlage in Riedlingsdorf mittels Pyrolyseverfahren	90
Abbildung 74: Farbtiefe und die damit verbundenen Abstufungen = $2^{\text{Bitanzahl}}$ .....	91
Abbildung 75: Graue Farbtabelle mit zugehörigen RGB Angaben.....	91

### II. Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Chemische Zusammensetzung von Fichte	54
Diagramm 2: Veränderung der Graustufe bei der HTC von Holzspänen (Probeversuch)	58
Diagramm 3: Temperaturverläufe der Versuchsserie	72
Diagramm 4: Veränderung der Graustufe bei der HTC von Holzspänen	73
Diagramm 5: Farbänderungsrate über die Reaktionszeit bei der HTC von Holzspänen	74
Diagramm 6: Zusammenhang zwischen H/C und Graustufe bei der HTC von Holzspänen	76
Diagramm 7: Zeitlicher Verlauf der berechneten H/C-Verhältnisse verglichen mit den Laborwerten der Reaktionsprodukte	78

#### III. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Weltweites theoretisches und technisches Potential an regenerativen Energiequellen.....	1
Tabelle 2: Prozessparameter bei der HTC.....	5
Tabelle 3: Für diese Arbeit relevante chemische Verbindungen sowie deren Summen- und Strukturformeln.....	9
Tabelle 4: Aufkommen an Abfällen in Österreich im Jahr 2012 .....	17
Tabelle 5: Kompostierungsanlagen im Jahr 2012 in Österreich .....	19
Tabelle 6: Biogasanlagen im Jahr 2012 in Österreich .....	20
Tabelle 7: Demonstrationsprojekte zur HTC in Deutschland.....	23
Tabelle 8: Verfahren zur Biomasseverwertung.....	25
Tabelle 9: Temperaturbereiche bei Pyrolyseverfahren .....	27
Tabelle 10: Eigenschaften der hydrothermalen Carbonisierung .....	34
Tabelle 11: Kohlenstoffanteil nach der HTC von Baumwollflocken mit 20 h Reaktionszeit und unterschiedlichen Temperaturen.....	38
Tabelle 12: Auszug aus dem Datenblatt der Panasonic Lumix DMC-TZ8 .....	47
Tabelle 13: Auszug aus dem Datenblatt der Moticam 1000.....	48
Tabelle 14: Technische Daten der LED Lampen (siehe Fußnoten 117 und 118) .....	50
Tabelle 15: Kameraeinstellung beim Probeversuch mit Holzspäne (Panasonic DMC-TZ8).....	56
Tabelle 16: Umfang der Versuchsserie.....	63
Tabelle 17: Gemessene Daten der Versuchsserie mit Holzspäne.....	70
Tabelle 18 : H/C-Verhältnis und kalibrierte Graustufe der Produkte der Versuchsserie .....	75

### IV. Nomenklatur

#### Abkürzungen

C	Kohlenstoff
C <sub>abs</sub>	Kohlenstoffmasse in der Hydrokohle
CE	Kohlenstoff-Effizienz
CH <sub>4</sub>	Methan
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Kohlenwasserstoffe
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
EDM	Elektronisches Datenmanagement
ggf	gegebenenfalls
H oder H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H/C	Wasserstoff-Kohlenstoff Verhältnis
H <sub>2</sub> O	Wasser
HMF	Hydroxymethylfurfural
HTC	hydrothermale Carbonisierung
HTL	Hydrothermale Liquefaktion
HTV	Hydrothermale Vergasung
O	Sauerstoff
RGB	Rot, Grün, Blau
TOC	total organic carbon (Gesamter organischer Kohlenstoff)
TOM	total organic matter (Gesamte organische Masse)
TS	Trockenmassegehalt

#### Symbole

Δ	Differenz
∞	unendlich
n	Anzahl
t	Zeit
T	Temperatur

## IV. Nomenklatur

---

### Indices

n	Anzahl
R,x	Reaktionszeit beträgt x Stunden

### Einheiten

w-%	Massenprozent
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
EJ	Exajoule (1 EJ = 10 <sup>18</sup> Joule)
h	Stunde(n)
K	Kelvin
lm	Lumen
min	Minute(n)
ml	Milliliter
mm	Millimeter
s	Sekunde(n)
t	Tonne(n)
W	Watt

### 1. Einleitung

Der weltweite Primärenergiebedarf steigt durch wachsende Bevölkerung, steigenden Wohlstand und zunehmende Industrialisierung vor allem in Entwicklungsländern immer weiter an. Da die fossilen Energieträger begrenzt sind und eine globale CO<sub>2</sub> Reduktion zwingend erforderlich ist, wird die Erhöhung der erneuerbaren Energien gefördert. Tabelle 1 zeigt wie groß das weltweite Potential der regenerativen Energien ist und wie wenig davon genutzt wird.

<b>Ressource</b>	<b>Nutzung (2004) in EJ</b>	<b>Technisches Potential in EJ</b>	<b>Theoretisches Potential in EJ</b>
<b>Bioenergie</b>	50	250	2.900
<b>Geothermie</b>	2	5.000	140.000.000
<b>Wasserkraft</b>	10	50	150
<b>Meeresenergie</b>	-	-	7.400
<b>Sonnenenergie</b>	0,2	1.600	3.900.000
<b>Windenergie</b>	0,2	600	6000
<b>Total</b>	<b>62,4</b>	<b>7.500</b>	<b>143.916.450</b>

*Tabelle 1: Weltweites theoretisches und technisches Potential an regenerativen Energiequellen<sup>1</sup>*

2013 lag der weltweite Primärenergieverbrauch bei 567,5 Exajoule<sup>2</sup>. Das World Energy Assessment prognostiziert, wie in Tabelle 1 dargestellt, ein weltweit technisches Potential an erneuerbaren Energien von 7500 Exajoule. Somit könnte der Bedarf theoretisch alleine mit der Nutzung von regenerativen Ressourcen gedeckt werden, praktisch lag der Anteil 2013 aber lediglich bei 13,5%<sup>3</sup>. Des Weiteren wäre es laut Tabelle 1 sogar möglich fast die Hälfte des weltweiten Primärenergiebedarfs mit Bioenergie zu decken. Bioenergie ist Energie, die mit Biomasse erzeugt wurde. In Europa werden die Möglichkeiten der Energiequelle Biomasse derzeit gerade einmal zu einem Viertel genutzt.<sup>4</sup> Wenngleich das Potential an regenerativen Energiequellen gegeben ist, ist der Bau jeder Anlage mit einem Verbrauch an Ressourcen wie zum Beispiel Metalle der Seltenen Erden verbunden. Somit ist ein taktisches Ausbauen von Energieanlagen zwingend erforderlich, um optimal und schnellst möglich auf erneuerbare Energie umzusteigen.

Die nachwachsenden Rohstoffe entziehen der Erdatmosphäre Kohlenstoffdioxid und dienen damit als CO<sub>2</sub>-Senke. Werden diese oder aus diesen produzierte Energieträger verbrannt, wird nur das während der Lebenszeit gespeicherte CO<sub>2</sub> wieder frei. Diese Verbrennung ist somit CO<sub>2</sub> neutral. Dieser Umstand wirkt sich positiv auf den Kohlenstoffkreislauf aus. Aufgrund der Ozonloch-Vergrößerung und des Klimawandels wäre es von Vorteil, den in Öl und Kohle gespeicherten Kohlenstoff gebunden zu lassen und nicht durch Verbrennung in Form von Kohlenstoffoxiden freizusetzen.

---

<sup>1</sup> Resch u.a. (2008) S. 5.

<sup>2</sup> Vgl. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2016) S. 57.

<sup>3</sup> Vgl. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (2016) S. 58.

<sup>4</sup> Vgl. Landesregierung Nordrhein-Westfalen (2005) S. 8.

Durch die Nutzung von Biomasse eröffnet sich auch ein großes Potential bezüglich Abfallverwertung. Ein nicht unbedeutender Anteil an Abfall ist biogener Art und beinhaltet neben Energie auch Nährstoffe.

Mittlerweile gibt es viele verschiedene Verfahren, um Biomasse in gasförmige, flüssige oder feste energiereiche Produkte umzuwandeln. Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckte Friedrich Bergius ein neues Verfahren, die hydrothermale Carbonisierung. 1913 veröffentlichte er seine Forschung unter dem Titel „Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle“ und erhielt dafür den Nobelpreis für Chemie. Danach geriet die hydrothermale Carbonisierung in Vergessenheit und wurde erst 2006 vom Chemiker Markus Antonietti wieder aufgegriffen. Seitdem gibt es zahlreiche Forschungsprojekte, um das vielversprechende Verfahren voranzutreiben.<sup>5</sup>

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der hydrothermalen Carbonisierung. Zunächst wird die hydrothermale Carbonisierung erklärt, die technische Umsetzung des Verfahrens dargestellt und der Reaktionsweg erläutert. Des Weiteren werden die praktische Umsetzung und das mögliche Potential in Österreich diskutiert. Das Kernthema dieser Arbeit ist jedoch die Reaktionskinetik der hydrothermalen Carbonisierung. Da die Reaktionskinetik noch weitgehend unbekannt ist, wurde versucht ein neues optisches Verfahren zur Untersuchung dieser zu entwickeln. Dazu wurde der Umstand, dass die Biomasse nach der Carbonisierung eine dunklere Farbe als vorher aufweist, ausgenutzt. Die Umsetzung der Biomasse wurde in einem Reaktor mit Sichtzelle fotografisch dokumentiert und die Farbänderung in Bezug zur Reaktionszeit analysiert. Die zentralen Fragen sind, ob die Farbänderung der Biomasse während der hydrothermalen Carbonisierung mit dem entstehenden, messbaren Reaktionsprodukt in Beziehung steht und ob geeignete mathematische Modelle für diesen zeitlichen Ablauf gefunden werden können. Die Ergebnisse dieses Verfahrens werden präsentiert sowie diskutiert und die sich daraus ergebenden Verbesserungsvorschläge sowie Anregungen für weitere Untersuchungen vorgeschlagen.

---

<sup>5</sup> Vgl. Jatzwauck (2015) S. 22ff.

### 2. Theoretischer Hintergrund

Zum besseren Verständnis des in dieser Arbeit verwendeten optischen Verfahrens, der Versuchsauswertung und der Diskussion der Ergebnisse, werden in diesem Kapitel grundlegende theoretische Hintergründe erläutert. Zuerst wird die hydrothermale Carbonisierung und die Umsetzung dieses Verfahrens in der Praxis erklärt. Die Reaktionskinetik hängt mit dem Reaktionsmechanismus zusammen, daher wird dieser schrittweise dargelegt. Dazu werden zunächst die für die Reaktion relevanten Komponenten einzeln betrachtet und danach zusammengeführt, damit die wechselseitige Beeinflussung untereinander ersichtlich wird. Um zu eruieren, ob die hydrothermale Carbonisierung in der Industrie Relevanz erlangen könnte, werden das Biomasse-Potential sowie das Biomasse-Management in Österreich und die Nach- sowie Vorteile der HTC evaluiert.

#### 2.1. Definition

In tiefen Erdschichten entstanden über Millionen Jahre hinweg mit Hilfe von hohen Drücken und Temperaturen aus Pflanzenresten kohlenstoffreiche Produkte wie Braun- und Steinkohle. Bei der hydrothermalen Carbonisierung wird dieser thermochemische Prozess innerhalb von Stunden nachgeahmt. Der Begriff setzt sich zusammen aus hydrothermal von griechisch *hýdor* = Wasser und *thermós* = warm sowie Carbonisierung vom lateinischen *carbō* = Holzkohle.

Somit ergeben sich folgende Rahmenbedingungen für die Verkohlung jeglicher Biomasse:

- erhöhte Temperatur
- erhöhter Druck
- wässrige Phase
- Sauerstoffausschluss
- erhöhte Reaktionsdauer



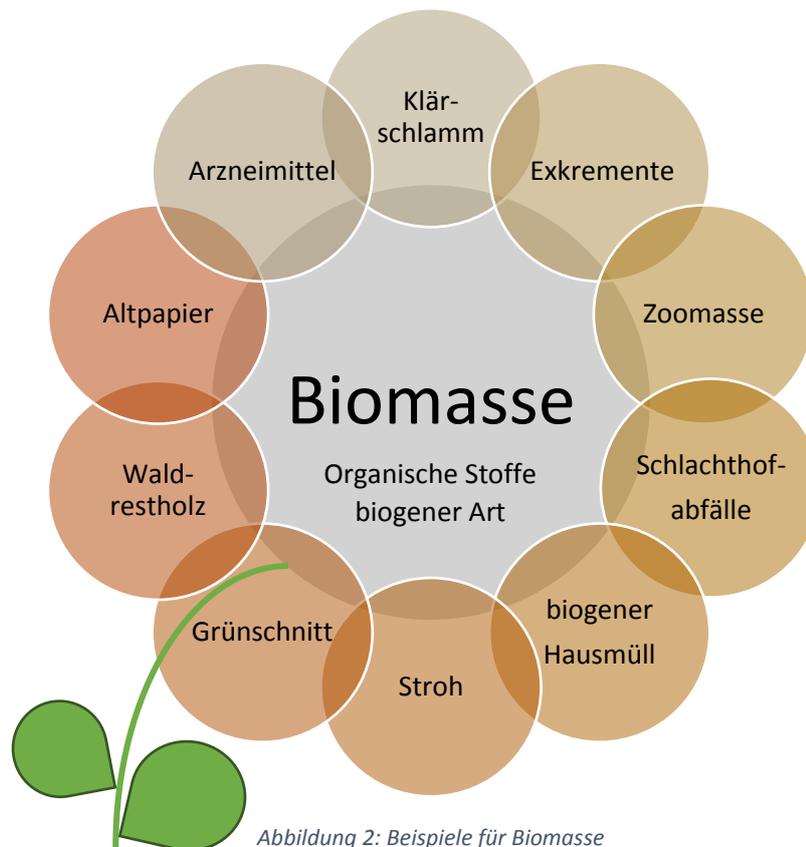
Abbildung 1: Carbonisierung von Holzspänen<sup>6</sup>

In Österreich ist Biomasse gemäß ÖNORM M 7101 wie folgt definiert: „Unter dem Begriff Biomasse versteht man alle organischen Stoffe biogener, nicht fossiler Art und umfasst also in der Natur lebende und wachsende Materie und daraus resultierende Abfallstoffe, sowohl von der lebenden als auch schon abgestorbener organischer Masse“<sup>7</sup>. Einige Beispiele werden in Abbildung 2 gezeigt.

---

<sup>6</sup> SunCoal Industries GmbH (o.J.b) online.

<sup>7</sup> Österreichischer Biomasseverband (o.J.) online.



Durch die hydrothermale Carbonisierung entsteht ein Feststoff, der ein kleineres H-C Verhältnis sowie einen höheren Heizwert als die Ausgangsstoffe, in weiterer Folge auch Reaktanten genannt, aufweist. Das Produkt ist wegen seiner Eigenschaften mit Braunkohle vergleichbar. Somit können viele biogene Reststoffe durch Verkohlung aufgewertet werden. Der Brennwert gibt jene Energie an, die beim Verbrennen eines Stoffes frei wird. Der Heizwert hingegen wird durch die Differenz der freiwerdenden Energie bei der Verbrennung und der benötigten Energie zur Verdampfung des im Brennstoff eingelagerten Wassers definiert.<sup>8</sup>

Aus Biomasse produzierte Braunkohle-ähnliche Produkte werden unter anderem als Biokohle bezeichnet. Um jedoch die Kohleprodukte unterschiedlicher Verfahren besser zu unterscheiden, beginnt sich in der einschlägigen Fachliteratur für das HTC-Verfahren der Begriff Hydrokohle durchzusetzen. Daher wird in dieser Arbeit der Terminus Hydrokohle verwendet, obwohl in der zitierten Literatur dieser Begriff nicht durchgängig verwendet wird.

Abbildung 3 zeigt die wesentlichen Schritte, die in der Praxis erforderlich sind, um Biomasse zu Hydrokohle umzusetzen.

---

<sup>8</sup> Gammel Engineering GmbH (o.J.) online.

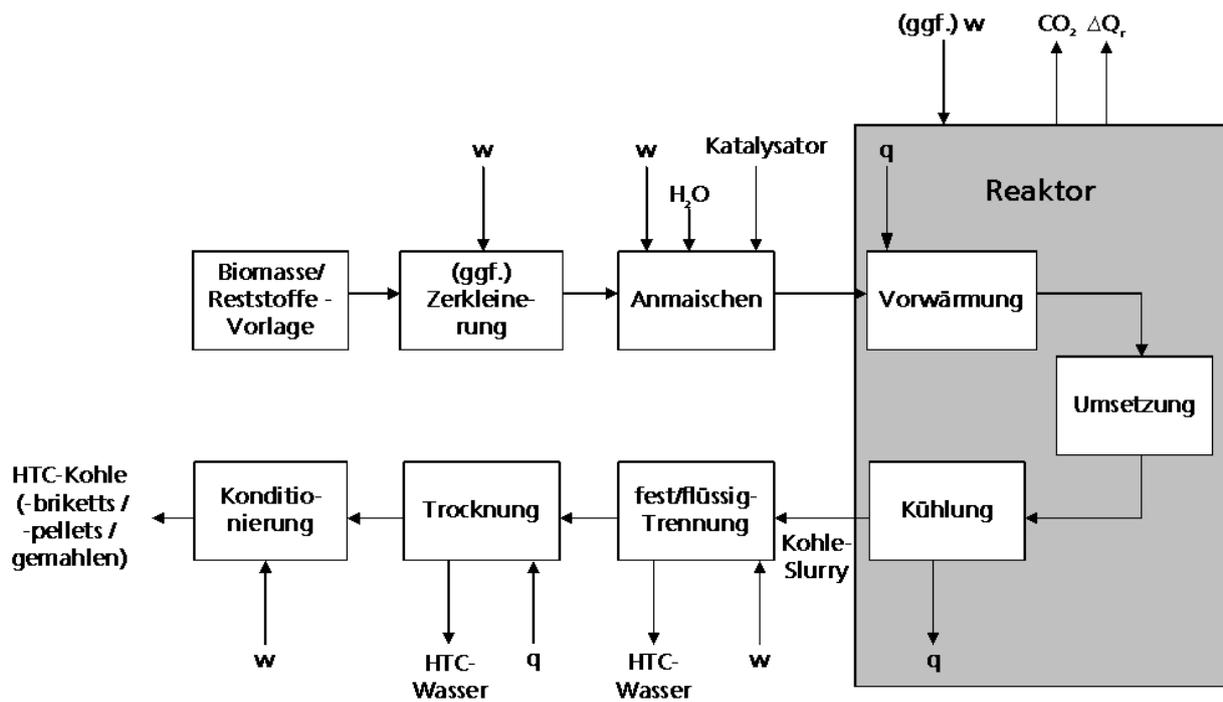


Abbildung 3: Prinzipschema eines HTC-Verfahrens mit den zu- und abführenden spezifischen Energiemengen in Form von Wärme ( $q$ ) und mechanischer Arbeit ( $w$ ).  $\Delta Q_R$ : Reaktionswärme<sup>9</sup>

Bevor die Biomasse in den Reaktor eingeführt wird, kann sie zerkleinert werden. Dieser Schritt ist aber optional und hängt von den jeweiligen Gegebenheiten vor Ort wie der Art der Biomasse, Größe und Form des Reaktors sowie den gewünschten Eigenschaften an das Produkt ab. Für die Zerkleinerung muss Energie zugeführt werden. Zwingend erforderlich ist das Anmischen, darunter wird die Vermischung der Reaktanten mit Wasser verstanden. Beim Anmischen gilt das optimale Verhältnis von 20 % Feststoff und 80 % Wasser<sup>10</sup>. Zudem kann dieser Prozessschritt mit einer Reinigung der Reaktanten verbunden werden. Somit ergibt sich die Möglichkeit problematische Stoffe wie Plastik, Metall oder Gestein zu entfernen.<sup>11</sup> Im Reaktor muss die Reaktion durch Wärme in Gang gebracht werden. Da die Reaktion danach exotherm, das heißt unter Freisetzung von Wärme, verläuft, wird daraufhin weniger Energie benötigt.<sup>12</sup>

Nach Ramke<sup>13</sup> sind für den Reaktor folgende Einstellungen möglich:

Parameter	Intervallbreite
Temperatur	180 – 220 °C
Druck	15 – 35 bar
Reaktionszeit	4 – 16 h

Tabelle 2: Prozessparameter bei der HTC

<sup>9</sup> Glasner u.a. (2011) S. 1934.

<sup>10</sup> Vgl. Glasner u.a. (2011) S. 1934.

<sup>11</sup> Vgl. SunCoal Industries GmbH (o.J.a) online.

<sup>12</sup> Vgl. Ramke / Blöhse (2010) S. 1.

<sup>13</sup> Vgl. Ramke u.a. (2009) S. 5.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Nach der Umsetzung wird das Produkt, in Abbildung 3 Kohle-Slurry genannt, gekühlt. Die abgeführte Wärme kann in einem anderen Produktionsschritt verwendet werden. Die Hydrokohle wird zunächst vom Prozesswasser getrennt und dann getrocknet. Je nachdem in welcher Form die Hydrokohle gewünscht wird, kann sie gepresst oder gemahlen werden.

### 2.2. Reaktionsmechanismus

Wie in Tabelle 2 ersichtlich wird, bieten die Intervallbreiten der Prozessparameter viele Einstellungsmöglichkeiten. Um ein Optimum zu erreichen, ist es vonnöten die chemischen Reaktionen der Umsetzung zu verstehen.

Biomasse besteht aus sehr vielen chemischen Verbindungen. Abbildung 4 zeigt die wichtigsten Verbindungen, diese sind Kohlenhydrate, Lignin, Proteine und Fette.

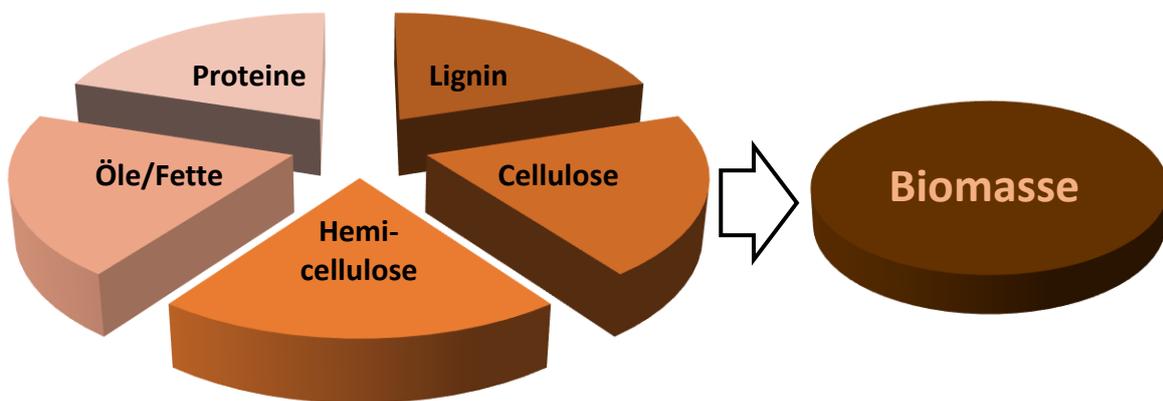


Abbildung 4: Zusammensetzung von Biomasse<sup>14</sup>

Zu Kohlenhydraten, auch Saccharide genannt, zählen unter anderem Glucose, Hemicellulose und Cellulose. Glucose wird bei der Photosynthese gewonnen und dient lebender Biomasse zur Energiegewinnung. Cellulose ist Hauptbestandteil von Zellwänden und das in der Natur am häufigsten vorkommende Biopolymer. Zellmembranen enthalten auch Hemicellulose. Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für kurze, verzweigte Polysaccharide, die sich aus unterschiedlichen Monosacchariden zusammensetzen. Da die Anzahl von Monosacchariden sehr groß ist und ihre Verknüpfung auf verschiedene Arten möglich ist, ergibt sich eine umfangreiche Vielfalt an Molekülen. Beispielhaft wird in Abbildung 7 ein Galactoglucomannan gezeigt. Diese Hemicellulose ist in Fichtenholz bis zu 20 % enthalten<sup>15</sup>.

Holzartige Biomasse enthält zusätzlich die Verbindung Lignin. Diese Verbindung dient der Stabilität und verhilft Pflanzen zum Höhenwachstum. Lignin kann von Bakterien oder Hefen nicht zerstört werden und ist auch für den Menschen sowie Tiere nicht verwertbar. Lignin

---

<sup>14</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 7.

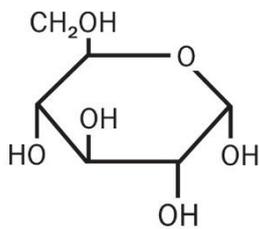
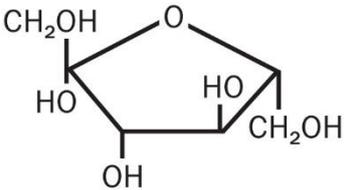
<sup>15</sup> Vgl. Deutsche (2015) S. 12.

## 2. Theoretischer Hintergrund

setzt sich aus drei Monomeren zusammen. Monomere sind kleine, reaktionsfähige Moleküle, die miteinander lange Ketten bilden können. Die Summenformeln der drei Monomere des Lignins sind in Tabelle 3 zu finden. Die Verbindung dieser Monomere ist so vielseitig und komplex, dass der genaue Aufbau des Lignins noch nicht vollständig geklärt ist. Ein Beispiel einer Ligninstruktur kann ebenfalls in Tabelle 3 betrachtet werden. Mit einem Anteil von bis zu 64%<sup>16</sup> hat Lignin einen sehr hohen Kohlenstoffgehalt.

Proteine sind Makromoleküle, die sich aus proteinogenen Aminosäuren zusammensetzen. Aminosäuren gehören sowohl zur Gruppe der Carbonsäuren als auch der Amine, da sie mindestens eine Carboxygruppe (–COOH) und eine Aminogruppe (–NH<sub>2</sub>) besitzen. Eine Kette von unter hundert Aminosäuren wird als Peptid bezeichnet, erst bei mehr Verknüpfungen spricht man von Proteinen. Proteine sind unter anderem für die Zellstruktur und den Stoffwechsel mitverantwortlich.<sup>17</sup> Abbildung 9 zeigt beispielhaft das Peptid Phalloidin.

Fette und Öle setzen sich aus Triacylglycerinen zusammen. Triacylglycerine bestehen aus einem dreiwertigen Alkohol namens Glycerin (Propan-1,2,3-triol, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) und drei daran gebundene Fettsäuren. Die Fettsäuren sind überwiegend unverzweigte langkettige Monocarbonsäuren, das heißt sie besitzen eine Carboxygruppe. Zudem wird bei Fettsäuren zwischen gesättigten, nur Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen (C–C), und ungesättigten, mindestens eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen (C=C), unterschieden.<sup>18</sup>

Verbindung	Summenformel	Strukturformel
<b>Glucose</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	 <p>Abbildung 5: Glucose ringförmig<sup>19</sup></p>
<b>Fructose</b>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	 <p>Abbildung 6: Fructose ringförmig<sup>20</sup></p>

<sup>16</sup> Vgl. Lewandowski / Wilhelm (2016), S. 94.

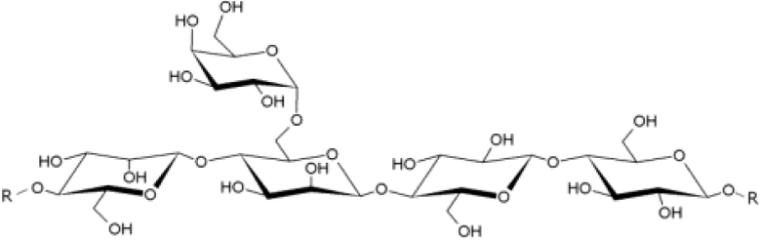
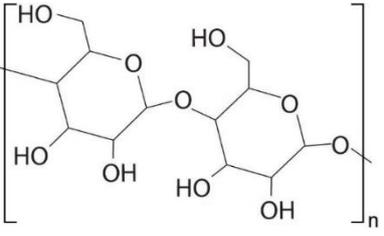
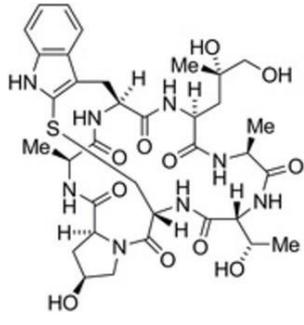
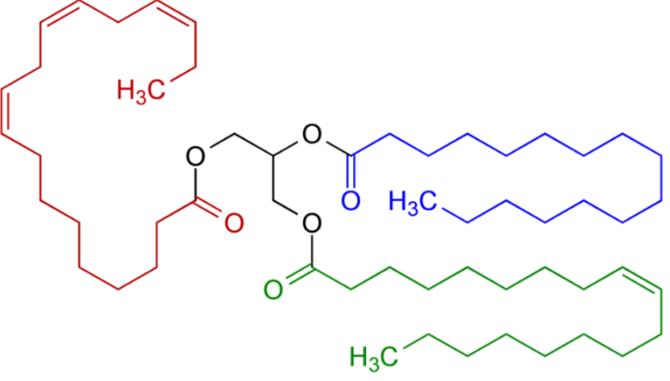
<sup>17</sup> Vgl. Seilnacht (o.J.a) online.

<sup>18</sup> Vgl. Seilnacht (o.J.b) online.

<sup>19</sup> Socratic (2015) online.

<sup>20</sup> Socratic (2015) online.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Verbindung	Summenformel	Strukturformel
Hemi-cellulose		 <p>Abbildung 7: Galactoglucomannan<sup>21</sup></p>
Cellulose	$(C_{12}H_{20}O_{10})_n$	 <p>Abbildung 8: Cellobiose-Einheit<sup>22</sup></p>
Protein		 <p>Abbildung 9: Phalloidin<sup>23</sup></p>
Öle / Fette		 <p>Abbildung 10: Beispiel für ein Triacylglycerin in Fetten und Ölen. Der blau markierte Fettsäurerest ist gesättigt, der grün markierte ist einfach, der rot markierte dreifach ungesättigt. Im Zentrum ist das Glycerin in schwarz erkennbar.<sup>24</sup></p>

<sup>21</sup> Deutsche (2015) S. 11.

<sup>22</sup> 2012 Book Archive (2012) online.

<sup>23</sup> Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie (2009) online.

<sup>24</sup> Wikipedia (2016b) online.

## 2. Theoretischer Hintergrund

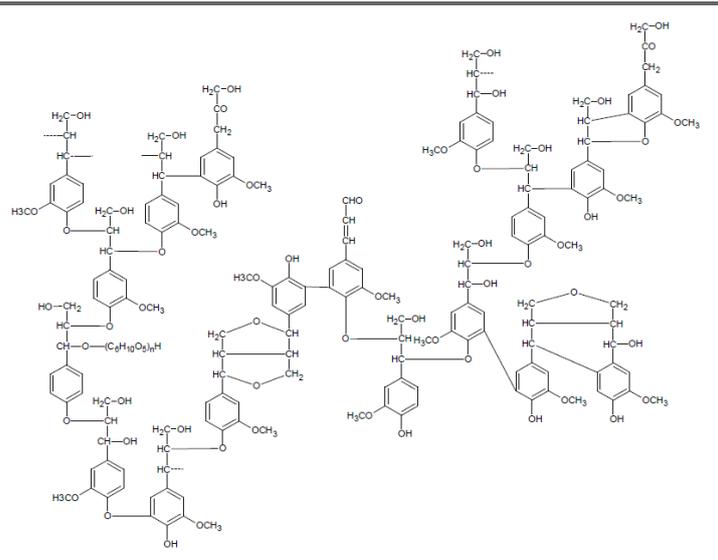
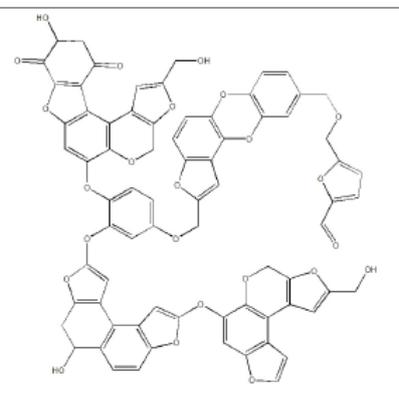
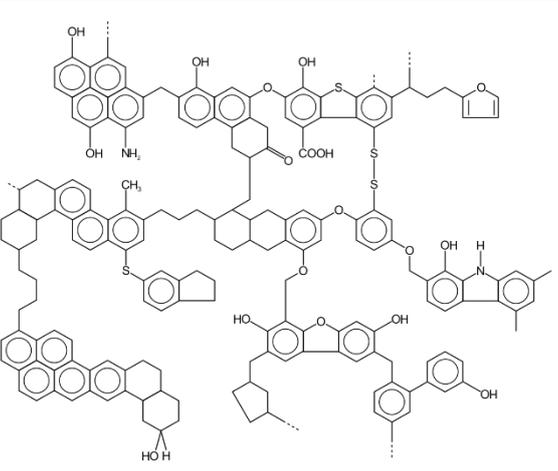
Verbindung	Summenformel	Strukturformel
Lignin	$C_9H_{10}O_2$ $C_{10}H_{12}O_3$ $C_{11}H_{14}O_4$	 <p>Abbildung 11: Struktur für Fichtenholz-Lignin nach Freudenberg<sup>25</sup></p>
Hydrokohle		 <p>Abbildung 12: Beispielhafte Struktur der Hydrokohle<sup>26</sup></p>
Braunkohle	<p>C: 65 - 73 %  H: 8 - 5 %  O: 30 - 15%<sup>27</sup></p> <p>Näherung<sup>28</sup>:  <math>C_{135}H_{96}O_9NS</math></p>	 <p>Abbildung 13: Typische chemische Struktureinheiten der Kohle<sup>29</sup></p>

Tabelle 3: Für diese Arbeit relevante chemische Verbindungen sowie deren Summen- und Strukturformeln

<sup>25</sup> Hansen (2015) S. 19.

<sup>26</sup> Liebeck (2015) S. 183.

<sup>27</sup> Braunkohle-Forum (o.J.) online.

<sup>28</sup> Simpert Technology Inc. (2012) online.

<sup>29</sup> Simpert Technology Inc. (2012) online.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Braun- und Steinkohle haben einen sehr komplexen und variablen Strukturaufbau, daher beschreibt man sie durch ihren C-, O- und H-Anteil. Der C-, O- und H-Anteil der Hydrokohle hängt von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe und den Reaktionsbedingungen ab.

Der Vergleich von Abbildung 11, Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigt Ähnlichkeiten auf. Alle drei Strukturen beinhalten sehr viele Aromaten und Sauerstoffbrücken (–C–O–C–), auch Etherbindungen genannt. Aromaten sind ringförmige Moleküle mit Doppelbindungen. Bei Lignin, Hydrokohle und Kohle überwiegen Aromaten mit sechs Kohlenstoffatomen.

Die Abbildungen 5 bis 13 sollen die Unterschiedlichkeit und Vielseitigkeit der Reaktanten verdeutlichen, um die Komplexität der Umwandlung besser zu verstehen.

Bei der hydrothermalen Carbonisierung ist Wasser ein sehr wichtiger Reaktant. Wasser über 200 °C besitzt eine kleinere Dielektrizitätskonstante, weniger und schwächere Wasserstoffbrückenbindungen, eine höhere Kompressibilität sowie ein größeres Ionenprodukt als Wasser bei Raumtemperatur. Dadurch werden sowohl ionische als auch radikalische Reaktionen katalysiert. Ein weiterer Vorteil ist, dass Wasser über 200 °C infolgedessen in Hydrolysereaktionen sowohl als Säure als auch Base fungieren kann.<sup>30</sup>

Unter Hydrolyse versteht man die Spaltung chemischer Verbindungen durch Wasser. Im Beispiel Cellulose bricht Wasser die Etherbindungen zwischen den Monomeren auf. Wie in der folgenden Reaktionsgleichung zu sehen, entsteht dabei Glucose.



*Reaktionsgleichung 1: Hydrolyse von Cellulose bis zur Glucose<sup>31</sup>*

Da bei der Hydrolyse von Cellulose ein saures Milieu notwendig ist, ist Wasser über 200 °C, das als Säure fungieren kann, nützlich.

Durch diese Flexibilität von Wasser bei einer Temperatur über 200 °C wird eine Vielzahl von Reaktionen ermöglicht. Zusätzlich besteht Biomasse aus vielen verschiedenen komplexen Verbindungen, die einander gegenseitig beeinflussen. Aus diesen Gründen ist der Reaktionsweg der hydrothermalen Carbonisierung sehr verzweigt und noch nicht vollständig geklärt.

Um den Reaktionsweg leichter verständlich zu machen, werden die Reaktanten zuerst getrennt betrachtet. Dr.-Ing. Miriam Liebeck untersuchte in ihrer Dissertation „Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellschubstanzen“ die Umwandlung von Reinkomponenten durch hydrothermale Carbonisierung. In den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.3 wurden ihre Ergebnisse bezüglich Cellulose, Glucose, Fructose und der Lignin-Modellkomponente Protobind 1000 zusammengefasst.<sup>32</sup> Anschließend wird in Kapitel 0 der

---

<sup>30</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 50.

<sup>31</sup> Vogel (2016) S. 1278.

<sup>32</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 82 ff.

## 2. Theoretischer Hintergrund

grundlegende Reaktionsmechanismus der hydrothermalen Carbonisierung mit allen Komponenten betrachtet.

### 2.2.1. Cellulose, Glucose, Fructose

Cellulose, Glucose und Fructose stehen beim Reaktionsweg miteinander in Beziehung. Cellulose hat eine eindeutige Struktur und macht in Biomasse den größten Anteil aus. Da Cellulose eine sehr stabile Verbindung ist, wird viel Energie benötigt, um die langförmigen Ketten aufzuspalten. Die Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Cellulose wird erst ab einer Temperatur von 170 °C erreicht. Durch die Hydrolyse wird Cellulose bis hin zur Glucose aufgespalten. Danach liegen Glucose und Fructose durch die Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung im Gleichgewicht vor (Abbildung 14).<sup>33</sup>

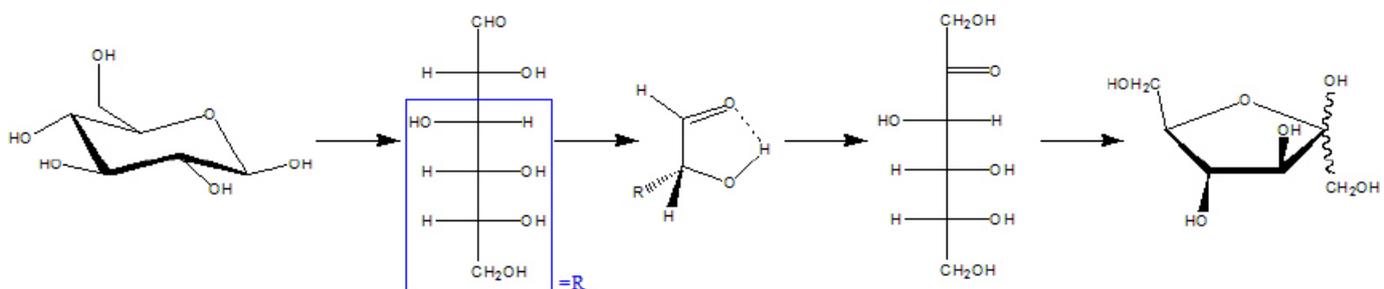


Abbildung 14: Umwandlung von Glucose in Fructose nach der Lobry-de-Bruyn-Alberda-van-Ekenstein-Umlagerung<sup>34</sup>

Während Glucose eine sehr stabile Struktur aufweist und hohe Temperaturen sowie Drücke benötigt, um zu reagieren, ist Fructose durch seine Form sehr reaktiv. Aus Fructose wird durch Dehydratisierung, das heißt Abspaltung von Wasser, hauptsächlich Furfural, Formaldehyd und Hydroxymethylfurfural (HMF) gebildet. Auch bei der Dehydratisierung von Fructose zu HMF ist Wasser und dessen Funktion als Säure unabdingbar. Wie in Abbildung 15 zu sehen, muss ein Wasserstoffproton  $H^+$  anwesend sein, um die Dehydratation in Gang zu setzen.

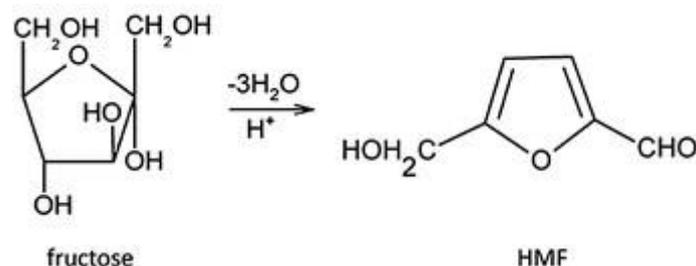


Abbildung 15: Umwandlung von Fructose zu HMF<sup>35</sup>

<sup>33</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 178.

<sup>34</sup> Liebeck (2015) S. 178.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Ein Teil des HMF reagiert weiter zu Trihydroxybenzol. Durch Etherbindungen oder Aldolreaktionen zwischen den entstandenen Molekülen entsteht Hydrokohle. Bei der Aldolkondensation werden zwei Moleküle unter Abspaltung von Wasser miteinander verbunden. Aldolkondensationen können säure- oder basekatalysiert ablaufen, daher ist hier Wasser über 200 °C ebenfalls von Vorteil.<sup>36</sup>

Zum besseren Verständnis stellt Abbildung 16 den vereinfachten Reaktionsmechanismus von Cellulose bei der hydrothermalen Carbonisierung grafisch dar.

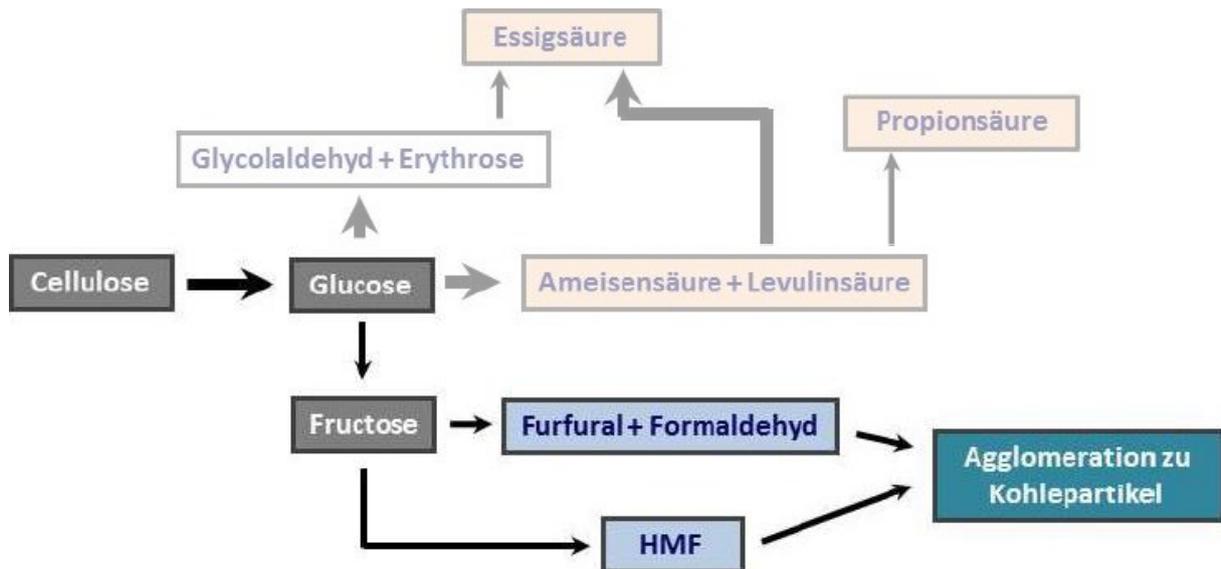


Abbildung 16: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsschemas der HTC von Cellulose.  
Die Breite der Pfeile korreliert mit der Höhe der Aktivierungsenergie.<sup>37</sup>

In Abbildung 16 sind die Umwandlungen, die selten auftreten, transparent dargestellt. Diese Umwandlungen treten seltener auf, da die Aktivierungsenergie, die in Abbildung 16 mittels der Breite der Pfeile dargestellt wird, höher ist. Dieser Umstand ist bei der hydrothermalen Carbonisierung von Vorteil. Nachdem die Reaktionsprodukte Essigsäure sowie Propionsäure sich in der wässrigen Phase lösen und nicht mehr an die Hydrokohle binden, würde damit die Kohlenstoff-Effizienz sinken. Die Kohlenstoff-Effizienz beschreibt den Kohlenstoffanteil, der im Vergleich zum Reaktanten im Produkt gebunden bleibt.

### 2.2.2. Hemicellulose

Hemicellulose wird, ähnlich wie Cellulose, größtenteils in seine kleinsten Einheiten, den Pentosen, zerlegt. Pentosen sind Monosaccharide mit fünf Kohlenstoffatomen und reagieren wie Fructose überwiegend zu Furfuralen weiter.

<sup>35</sup> Fachri u.a. (2015) S. 2.

<sup>36</sup> Vgl. Nielsen/Houlihan (1968) S. 2 ff.

<sup>37</sup> Liebeck (2015) S. 170.

### 2.2.3. Lignin

Wie in Abbildung 11 erkennbar, ist Lignin ein stark vernetztes System, das viele Aromaten enthält und der Struktur der Kohle ähnelt. Bei der hydrothermalen Carbonisierung von Lignin kommt es nur zu geringen strukturellen Änderungen. Durch partielle Hydrolysereaktionen kommt es zu Abspaltungen einiger aromatischer Gruppen, unter anderem HMF und Furfural, die sich nur schwer wieder binden lassen. Die Abspaltung von Wasser führt zu mehr Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und erhöht die Anzahl aromatischer Strukturen. Nach einer Stunde Reaktionszeit ändert sich die chemische Struktur kaum noch.<sup>38</sup>

### 2.2.4. Proteine

Isolierte Proteine sind nicht für die hydrothermalen Carbonisierung geeignet, da sich überwiegend wasserlösliche Komponenten, Teer und Asphalten bilden. Diese Produkte können miteinander keine Braunkohle-ähnliche Struktur aufbauen.<sup>39</sup>

### 2.2.5. Öle und Fette

Separat wurden Öle und Fette bei einer hydrothermalen Carbonisierung noch nicht untersucht. Deswegen erfolgt in dieser Arbeit keine nähere Betrachtung.

---

<sup>38</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 203 ff.

<sup>39</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 29 ff.

### 2.2.6. Gas- und Flüssigphase

Die Gas- und Flüssigphase wird in dieser Arbeit nicht näher betrachtet, da eine ideale Umsetzung, das heißt Kohlenstoff-Effizienz gleich 1, angenommen wird. In der Praxis entstehen darüber hinaus einige Produkte, die sich in der wässrigen Phase lösen wie zum Beispiel die in Kapitel 2.2.1 erwähnte Essig- und Propionsäure. Die Gasphase besteht wegen der Decarboxylierung hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$ . In Abbildung 17 wird das Produktspektrum der hydrothermalen Carbonisierung grafisch dargestellt. TOC, total organic carbon, steht hierbei für den im Wasser gelösten Kohlenstoff. Im Laufe dieser Arbeit werden diese Verluste vernachlässigt.

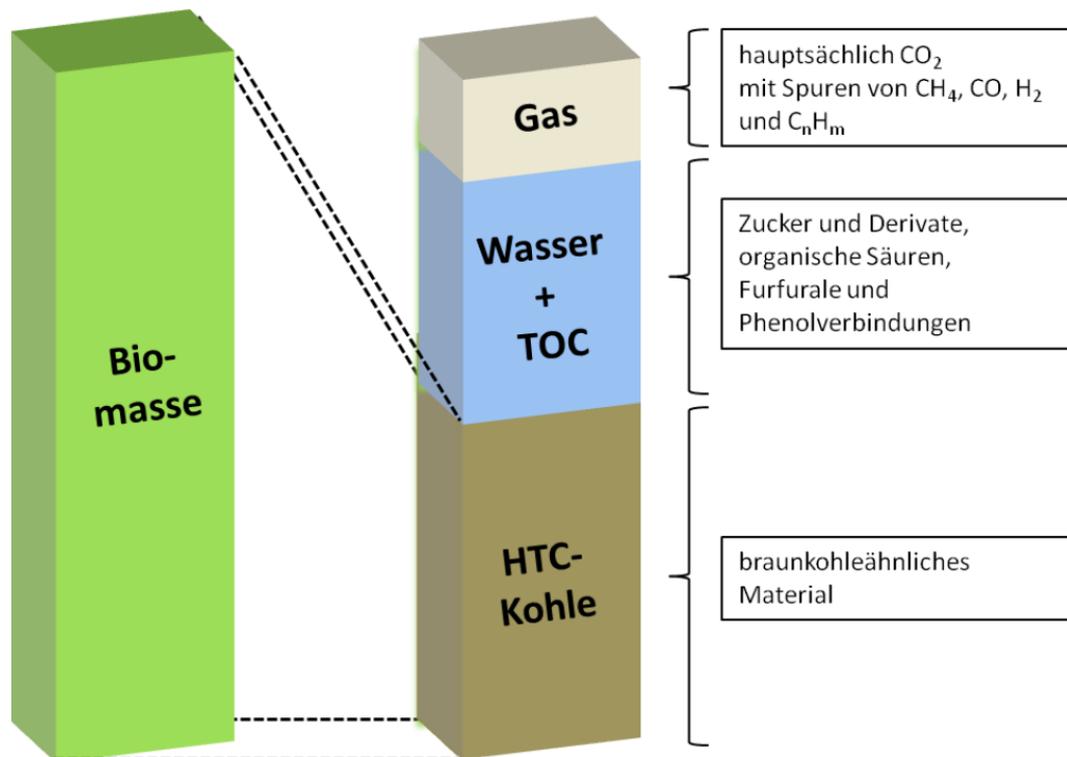


Abbildung 17: Produktspektrum der HTC<sup>40</sup>

<sup>40</sup> Madner (2014) S. 21.

## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.2.7. Zusammenfassung

Bei der hydrothermalen Carbonisierung reagieren Hemicellulose und Cellulose größtenteils zu Furfural, Formaldehyd, HMF sowie Trihydroxybenzol weiter, Proteine werden in ihre Aminogruppen zerlegt und bei Lignin spalten sich aromatische Gruppen ab. All diese Zwischenprodukte und die Ligninfragmente reagieren miteinander. Durch Aromatisierungen, Aldolreaktionen und Etherbindungen wachsen diese Zwischenprodukte zu einer Braunkohle-ähnlichen Struktur heran. Abbildung 18 stellt die wichtigsten chemischen Umwandlungen und die Beziehung der Reaktanten übersichtlich dar.

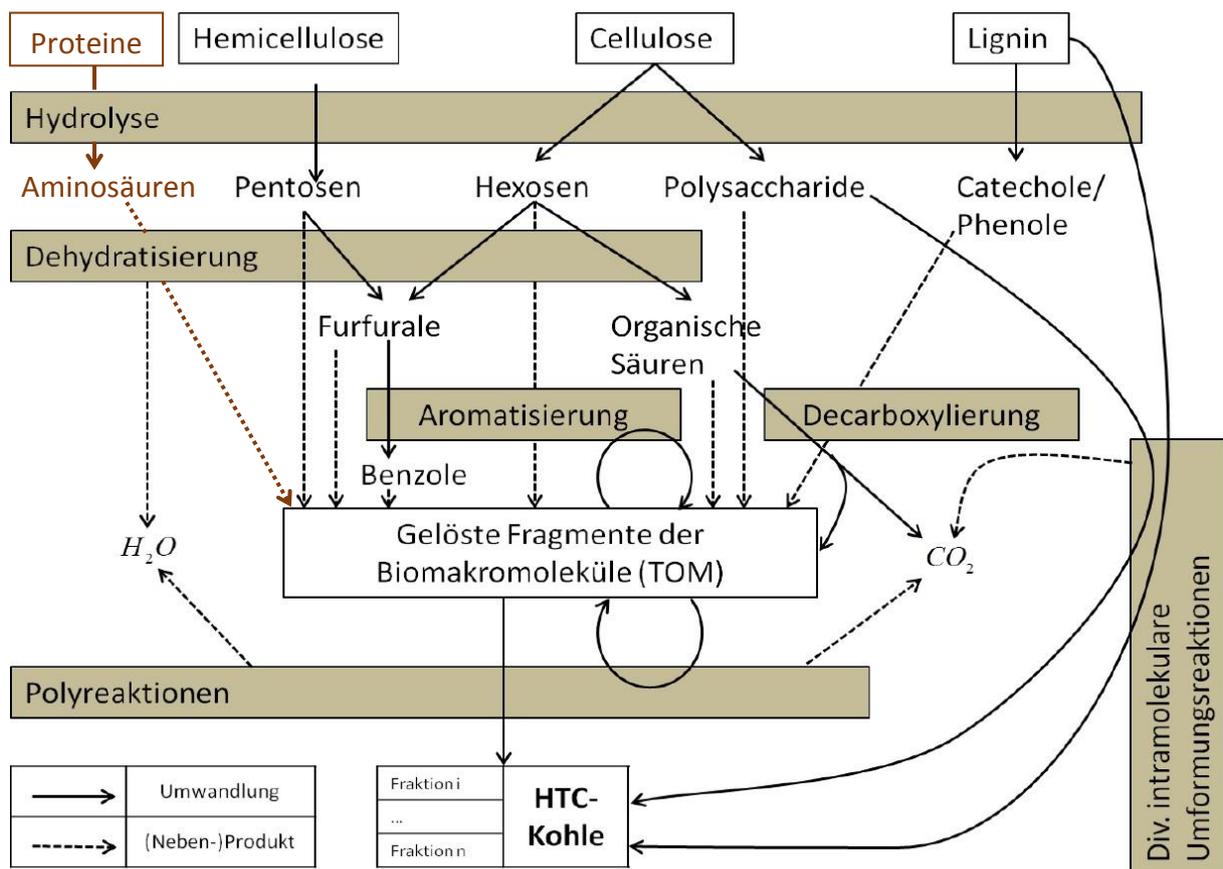


Abbildung 18: Grundlegende Reaktionsmechanismen der HTC<sup>41</sup>

Die Hydrolyse ist bei allen Reaktanten die erste Umsetzung. Proteine zerfallen dabei in ihre Aminosäuren. Hemicellulose wird zu Pentosen gespalten. Cellulose wird, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, in Glucose und Fructose zersetzt. Glucose und Fructose sind Hexosen, Monosaccharide mit sechs Kohlenstoffatomen.

Einige Pentosen und Hexosen werden dehydratisiert, dies führt zu mehr Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und zu mehr aromatischen Strukturen. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert, entsteht dabei größtenteils Furfural, Formaldehyd und HMF.

<sup>41</sup> Madner (2014) S. 17.

Bei Lignin können durch die Hydrolyse aromatische Gruppen, hauptsächlich Phenole und Catechole, abgespalten werden. Diese können entweder direkt oder nach einer Decarboxylierung, das heißt Abspaltung von CO<sub>2</sub>, mit anderen Zwischenprodukten weiterreagieren. Wie in Kapitel 2.2.3 erwähnt, kommt es bei der Hydrolyse auch zur Abspaltung von Furfuralen. Während sich bei der Umwandlung der reinen Lignin-Modellkomponente Protobind 1000 einige aromatische Verbindungen schwer wieder an den Kohle-Komplex binden konnten und damit in die wässrige Phase übergangen<sup>42</sup>, können diese bei Anwesenheit von Kohlenhydraten weiterreagieren. Lignin hat eine stark vernetzte, dreidimensionale, aromatische Struktur. Dadurch kann Lignin sich nach intramolekularen Umformungen auch direkt zur Hydrokohle binden. Als Nebenprodukt kann sich dabei CO<sub>2</sub> bilden.

Wie schon erwähnt, reagieren alle Zwischenprodukte, in Abbildung 18 „Gelöste Fragmente der Biomakromoleküle“ genannt, miteinander. Diese gelösten Fragmente sind Aminosäuren, Reaktionsprodukte der Hemicellulose und Cellulose-Zersetzung sowie Abspaltungen des Lignins. Neben der Aromatisierung, die meist durch weitere Hydrolyse-, Umlagerungs- und Dehydratisierungsreaktionen zustande kommt, können sich die Fragmente miteinander verbinden. Mit Polyreaktion sind alle Verbindungsreaktionen gemeint, die schließlich zu einem komplexen Makromolekül führen. Bei der hydrothermalen Carbonisierung werden die Makromoleküle sowie in weiterer Folge der Feststoff überwiegend durch Aldolkondensation unter Abspaltung von Wasser und Etherbindungen gebildet.

---

<sup>42</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 203ff.

### 2.3. Prognosen

In diesem Kapitel soll die Höhe des Biomasse-Potentials in Österreich veranschaulicht werden. Die Nutzung dieses Potentials erfolgt auf unterschiedliche Arten und wird im folgenden Kapitel näher betrachtet. Dadurch wird unter anderem gezeigt in wie weit die hydrothermale Carbonisierung derzeit in Österreich verbreitet ist und wie dieser Umstand verbessert werden könnte. Des Weiteren werden die verschiedenen Verfahren der Biomassenutzung miteinander verglichen und die daraus folgenden Nachteile beziehungsweise Vorteile der hydrothermalen Carbonisierung aufgezeigt.

#### 2.3.1. Ist-Stand

Das Mengenpotential an biogener Reststoffe lag in Österreich im Jahr 2012 bei 6,9 Millionen Tonnen. So viel Biomasse wurde laut dem Statusbericht über die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich als Abfall entsorgt. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Abfallgruppen und deren Mengen aus diesem Bericht, der vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft in Auftrag gegeben wurde, zusammengefasst. Ein nicht unbedeutender Anteil aus dem Grünflächenbereich wird jedoch nicht registriert, da dieser nicht gesammelt wird, sondern vor Ort verbleibt und verrottet.<sup>43</sup>

Gruppenbezeichnung	Menge in Tonnen
Nahrungs- und Genussmittelabfälle	32.000
Abfälle pflanzlicher und tierischer Fetterzeugnisse	75.000
Abfälle aus der Tierhaltung und Schlachtung	4.000
Häute und Lederabfälle	1.000
Holzabfälle	863.000
Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle	1.670.000
Andere Abfälle aus der Verarbeitung und Veredelung tierischer und pflanzlicher Produkte	1.000
Abfälle zur biologischen Verwertung	1.893.000
Gemischter Siedlungsabfall (Biogen 27,6%, Papier 10,6%, Holz 1,3%)	558.000
Einzel- und Gemeinschaftskompostierung der Haushalte	1.496.000
Klärschlamm (Trockensubstanz)	267.000
<b>Summe</b>	<b>6.860.000</b>

Tabelle 4: Aufkommen an Abfällen in Österreich im Jahr 2012<sup>44</sup>

Die vier größten Gruppen sind:

- Holzabfälle,
- Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle,
- Abfälle zur biologischen Verwertung und
- Einzel- und Gemeinschaftskompostierung der Haushalte.

---

<sup>43</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 26.

<sup>44</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 5.

Holzabfälle können teilweise noch stofflich oder mit einem hohen Heizwert thermisch verwertet werden. Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle können bis zu sechs Mal recycelt werden, bevor aus Qualitätsgründen ein endgültiger Ausschluss aus dem Recyclingkreislauf notwendig ist. Häufig werden diese Ausschüsse direkt in den Recyclinganlagen stofflich weiterverwertet oder verbrannt.<sup>45</sup> Der Wert für Einzel- und Gemeinschaftskompostierung ist geschätzt und steht derzeit nicht zur Verfügung, da er von Einzelpersonen oder Gemeinschaften verwertet wird. Für die Verwertung von biogenen Abfällen gibt es in Österreich derzeit drei Möglichkeiten, die Kompostierung, die Umsetzung in einer Biogasanlage oder die Verbrennung.<sup>46</sup>

Im Statusbericht 2013 wurden 407 Kompostierungsanlagen und 151 Biogasanlagen erfasst. Insgesamt haben alle Anlagen zusammen eine Mindestkapazität von 2,3 Millionen Tonnen pro Jahr.<sup>47</sup> Schon die Summe aus getrennt gesammelten Abfällen zur biologischen Verwertung und der biogene Anteil im gemischten Siedlungsabfall überschreitet die Mindestkapazität der 558 Anlagen. Die Tabellen 5 und 6 geben Aufschluss darüber, wie sich die Anzahl der Anlagen auf die Bundesländer verteilt und wie hoch deren Mindestkapazitäten pro Jahr sind. In den Abbildungen 19 bis 21 wird die Anzahl der Anlagen auf österreichischen Landkarten visualisiert. Im Statusbericht wird der Begriff Mindestkapazität verwendet, da nicht für alle Anlagen Daten zur Verfügung stehen. Die Kapazitätsangaben sind angenommene Minimalwerte.<sup>48</sup>

In diesen Kompostierungsanlagen werden getrennt gesammelte biogene Abfälle, Speiseabfälle, kommunale Abfälle aus dem Grünflächenbereich (Parkabfälle, Friedhofsabfälle, Straßenbegleitgrün) sowie Klärschlamm aerob, das bedeutet mit Sauerstoff behandelt und dem natürlichen Stoffkreislauf wieder rückgeführt.<sup>49</sup>

In Niederösterreich, Oberösterreich und der Steiermark befinden sich die meisten Kompostierungsanlagen. Zusammen mit Wien weisen diese Kompostierungsanlagen 76 % der Kapazität in Österreich auf. Tabelle 5 sowie Abbildung 19 liefern diesbezüglich genauere Daten.

---

<sup>45</sup> Vgl. Papyrus (o.J.) online.

<sup>46</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 2ff.

<sup>47</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 7ff.

<sup>48</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 80.

<sup>49</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 89.

Bundesland	Anzahl	Mindestkapazitäten in Tonnen/Jahr
Burgenland	8	67.400
Kärnten	17	64.360
Niederösterreich	79	496.220
Oberösterreich	164	269.820
Salzburg	10	72.680
Steiermark	71	153.160
Tirol	50	84.040
Vorarlberg	6	48.800
Wien	2	154.000
<b>Österreich</b>	<b>407</b>	<b>1.410.480</b>

Tabelle 5: Kompostierungsanlagen im Jahr 2012 in Österreich<sup>50</sup>

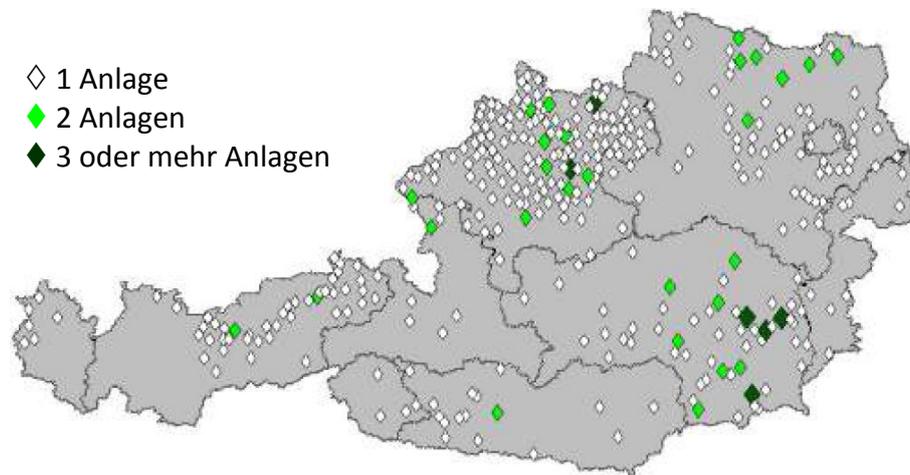


Abbildung 19: Kompostierungsanlagen im Jahr 2012 in Österreich<sup>51</sup>

In den Biogasanlagen können, abgesehen von Holz aufgrund seines hohen Lignin-Anteils, alle biogenen Stoffe anaerob, das heißt unter Ausschluss von Sauerstoff vergärt werden. Die Rückstände werden thermisch verwertet oder kompostiert. Bei den in Tabelle 6 aufgelisteten beziehungsweise in Abbildung 20 dargestellten Biogasanlagen handelt es sich um Anlagen, die vom elektronischen Datenmanagement des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft erfasst werden. Demnach verwerten diese Anlagen Abfälle biogener Art. Biogasanlagen, welche ausschließlich nachwachsende Rohstoffe, die nicht als Abfall deklariert wurden, verarbeiten, werden nicht angeführt.<sup>52</sup>

<sup>50</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 89.

<sup>51</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 89.

<sup>52</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 90.

Bundesland	Anzahl	Mindestkapazitäten in Tonnen/Jahr
Burgenland	1	15.000
Kärnten	9	19.400
Niederösterreich	12	123.400
Oberösterreich	30	188.300
Salzburg	6	10.500
Steiermark	35	353.300
Tirol	24	84.000
Vorarlberg	33	73.300
Wien	1	17.000
<b>Österreich</b>	<b>151</b>	<b>884.200</b>

Tabelle 6: Biogasanlagen im Jahr 2012 in Österreich<sup>53</sup>

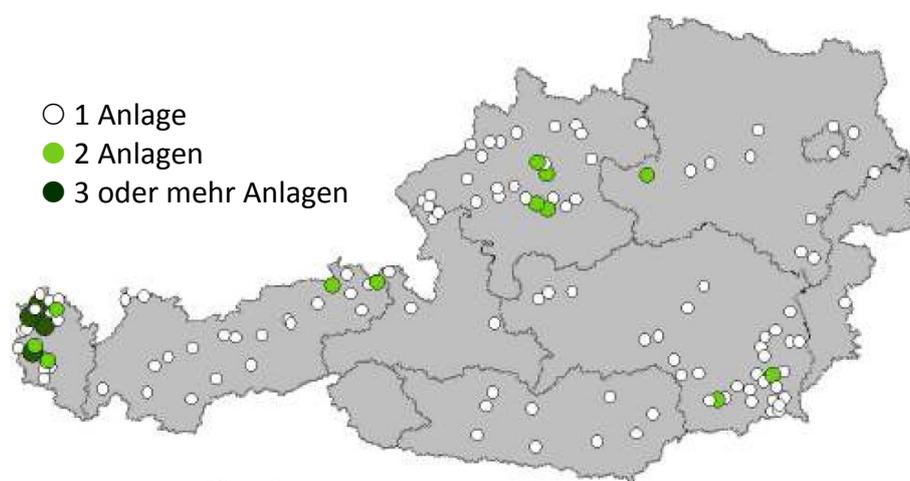


Abbildung 20: Biogasanlagen im Jahr 2012 in Österreich<sup>54</sup>

Die Steiermark besitzt die meisten Biogasanlagen und verfügt damit über 40 % der gesamten Kapazität in Österreich. Nimmt man Niederösterreich und Oberösterreich dazu, sind es schon 75 % der gesamten Mindestkapazität. Die Biogasanlagenanzahl liegt deutlich unter der Anzahl der Kompostierungsanlagen (151:407). Dennoch können diese fast 2/3 der Menge, welche die Kompostierungsanlagen verarbeiten, umsetzen.

Die Mengen, die stofflich nicht genutzt und aus Kapazitätsgründen weder kompostiert noch einer Biogasanlage zugeführt werden können, werden thermisch verwertet. Biogener Abfall hat jedoch, vor allem wenn dieser feucht ist, einen geringen Heizwert. In Abbildung 21 sind die österreichischen thermischen Abfallbehandlungsanlagen zu sehen. „In sieben Anlagen wird hauptsächlich gemischter Siedlungsabfall bzw. Sperrmüll eingesetzt. In vier Wirbelschichtfeuerungsanlagen werden v.a. heizwertreiche Fraktionen und Klärschlamm thermisch behandelt.“<sup>55</sup> Die vier Wirbelschichtfeuerungsanlagen, die Klärschlamm

<sup>53</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 91.

<sup>54</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 91.

<sup>55</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 79.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

verbrennen, befinden sich in Lenzing, Linz, Wien und Niklasdorf. Diese Aufzählung beginnt mit der größten Anlage mit einer Kapazität von 300.000 t/a und endet mit der Kleinsten mit einer Kapazität von 100.000 t/a.

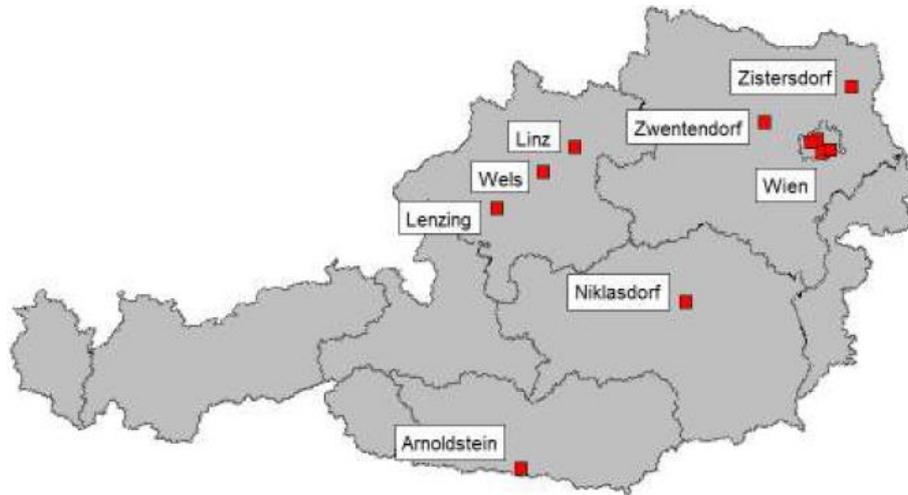


Abbildung 21: Anlagen zur thermischen Abfallbehandlung von Siedlungsabfällen im Jahr 2012 in Österreich<sup>56</sup>

---

<sup>56</sup> Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 79.



## 2. Theoretischer Hintergrund

großen Oberfläche Nährstoffe gespeichert werden und Mikroorganismen wachsen, steigt bei Verwendung der Pflanzenkohle nicht nur der Humusgehalt, sondern auch die Bodenfruchtbarkeit.<sup>58</sup> Die Auswahl der Rohstoffe ist bei Sonnenerde sehr begrenzt. Hinzukommt, dass die Rohstoffe trocken sein müssen. Pflanzenkohle könnte ebenfalls mit einer größeren Flexibilität bezüglich der Rohstoffe und geringerem Energieeintrag, aber höherem Druck, mit dem HTC Verfahren hergestellt werden.

In Deutschland gibt es derzeit einige industrielle Projekte, die versuchen den Prozess der hydrothermalen Carbonisierung zu optimieren. In Tabelle 7 sind einige Firmen aufgelistet.

Firma	Standort(e)	Projekt(e)	Bemerkungen
AGROKraft GmbH	Bad Königshofen	Bau einer HTC-Pilotanlage	
G+R Technology Group	Regenstauff, Bayern	erste industrielle HTC-Anlage	weitere Anlagen in Großbritannien geplant
Hydrocarb GmbH	Kirtorf-Anshain	größtechnische Demonstrationsanlage	3,2-m <sup>3</sup> -Reaktor, 1,5 t d <sup>-1</sup> HTC-Kohle, seit 2009 quasi-kontinuierlicher Betrieb
KWT Rosenkranz GmbH	Heiligenberg-Hattenweiler	Kombination HTC mit Dampfturbinenkraftwerk	Konzept zur gekoppelten HTC-Nutzung
Loritus GmbH	München	400-L-Pilotanlage	Planung 8000-L-Reaktor
SunCoal Industries GmbH	Ludwigsfelde	Produktionsanlage im Technikumsmaßstab	industrielle Anlage in Planung
TerraNova	Kaiserslautern	Demonstrationsanlage	1200 t a <sup>-1</sup> ; seit April 2010
AVA-CO2 Schweiz AG	Karlsruhe	Anlage im industriellen Maßstab	8400 t a <sup>-1</sup> , quasi-kontinuierlicher Prozess seit 2010
Grenol GmbH	Wülfrath	Anlage im industriellen Maßstab	geplant für Ende 2011
CS carbonSolutions Deutschland GmbH	Kleinmachnow	kontinuierliche Versuchsanlage	10 000 t a <sup>-1</sup>

Tabelle 7: Demonstrationsprojekte zur HTC in Deutschland<sup>59</sup>

Wie in Tabelle 7 zu sehen, ist die Anzahl an HTC-Anlagen überschaubar. Ebenso ist ersichtlich, dass sich die industrielle Umsetzung der hydrothermale Carbonisierung in der Grundlagenforschung befindet. Der Scale-up wird in einigen Demonstrationsanlagen getestet. Scale-up bezeichnet die Auslegung großtechnischer Anlagen anhand von maßstäblicher Übertragung der Ergebnisse im Labor.

Agrokraft GmbH hat nach Erfolgen mit der Pilotanlage zusammen mit Renergie Systeme GmbH & Co.KG ein neues Unternehmen namens Artec Biotechnologie gegründet. 2013 wurde auf dem Gelände der Deponie Halle-Lochau eine von Artec Biotechnologie gebaute kontinuierliche HTC-Anlage in Betrieb genommen.<sup>60</sup> „Ein horizontal liegender Rohrreaktor

<sup>58</sup> Vgl. Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH (o.J.a) online.

<sup>59</sup> Glasner u.a. (2011) S. 1933.

<sup>60</sup> Artec Biotechnologie GmbH (2012) online.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

mit einem Volumen von 3 m<sup>3</sup> und den Betriebsparametern von 220 °C und 25 bar<sup>61</sup> wandelt pro Jahr 2.500 Tonnen Grünschnitt zu Hydrokohle um. Zudem ist die HTC-Anlage gut in den Kreislauf der Deponie integriert, da die benötigte Prozesswärme durch den Abgaswärmetauscher des benachbarten Deponiegas-Blockheizkraftwerkes bereitgestellt wird.<sup>62</sup>

Terra Nova hat nach guten Ergebnissen mit der Demonstrationsanlage zur Carbonisierung von Klärschlamm ein Projekt in der chinesischen Stadt Jining gestartet. Geplant ist die Umsetzung von 40.000 Tonnen Klärschlamm pro Jahr. Der erste Bauabschnitt für 14.000 Tonnen pro Jahr ist seit 2016 erfolgreich in Betrieb<sup>63</sup>.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass in Österreich mindestens 0,5 Millionen Tonnen Biomasse mittels hydrothormaler Carbonisierung verwertet werden könnten. Diese Menge ermittelt sich aus allen in Tabelle 4 aufgelisteten Werten abzüglich der drei Kategorien Holzabfälle, Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle und Einzel- und Gemeinschaftskompostierung der Haushalte sowie abzüglich der Mindestkapazitäten aller Kompostierungs- und Biogasanlagen.

$$\begin{aligned} \text{Abfall Summe} - \text{Holzabfälle} - \text{Papierabfälle} - \text{Selbstkompostierung} = \\ = 6.860.000 \text{ t} - 863.000 \text{ t} - 1.670.000 \text{ t} - 1.496.000 \text{ t} = 2.831.000 \text{ t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2.830.938 \text{ t} - \text{Kapazität Kompostierungsanlagen} - \text{Kapazität Biogasanlagen} = \\ 2.831.000 \text{ t} - 1.410.480 \text{ t} - 884.200 \text{ t} = 536.320 \text{ t} \end{aligned}$$

*Berechnung des in Österreich vorhandenen theoretischen Potentials an Biomasse für die HTC*

Mit steigender Bevölkerungszahl nehmen vor allem auch Siedlungsabfälle und das Klärschlammaufkommen zu. Von 2010 auf 2012 erhöhten sich beispielsweise die biogenen Abfälle in den Siedlungen um 24%, was einer Menge von 169.600 Tonnen entspricht.<sup>64</sup> Weiterhin wäre es möglich das Biomasse-Potential zu erhöhen, indem der Abfall im Grünflächenbereich sorgsamer gesammelt wird. Künftig könnte betrachtet werden, ob auch ein Teil der Kategorie „Einzel- und Gemeinschaftskompostierung der Haushalte“ sowie die Reste aus den Kategorien „Holzabfälle“ und „Zellulose-, Papier- und Pappeabfälle“ für HTC-Anlagen genutzt werden könnten.

Die Kohlenstoff-Effizienz beschreibt den Kohlenstoffanteil, der im Vergleich zum Reaktanten im Produkt gebunden bleibt. Mit der in Tabelle 8 angegebenen Kohlenstoff-Effizienz von  $\approx 1$  wäre das Gewicht des Produktes annähernd gleich dem Gewicht der Rohstoffe, daher könnte mit 500.000 Tonnen Biomasse-Abfall pro Jahr etwa die Hälfte der Pellets-Produktion

---

<sup>61</sup> Artec Biotechnologie GmbH (2013) online.

<sup>62</sup> Artec Biotechnologie GmbH (2013) online.

<sup>63</sup> TerraNova Energy GmbH (o.J.) online.

<sup>64</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 11.

## 2. Theoretischer Hintergrund

abgedeckt werden oder wäre das Betreiben von tausend der oben beschriebenen Pflanzenkohle-Anlagen möglich.

### 2.3.2. Vergleich verschiedener Verfahren zur Biomasseumwandlung

Sollte der Ausbau weiterer Anlagen in Österreich notwendig werden, stellt sich die Frage in wie weit sich HTC-Anlagen von Kompostierungs- und Biogasanlagen unterscheiden. Dazu werden die Rohstoffe, Produkte sowie die Kohlenstoff-Effizienz CE der Reaktionen in Tabelle 8 verglichen. Zudem wird in Tabelle 8 die Verbrennung, die alkoholische Gärung, die Vergasung sowie die Pyrolyse aufgelistet. Einige der Kohlenstoff-Effizienz Werte ergeben sich durch die in Abbildung 23 dargestellten Reaktionsgleichungen sowie der Reaktionsgleichung für die Vergasung von Holz (siehe Reaktionsgleichung 2) Reaktionsgleichung 2. Hierbei muss erwähnt werden, dass vereinfachte Reaktionsgleichungen für die Vergasung, Pyrolyse und HTC verwendet wurden. Die Entstehung von Nebenprodukten wurde dabei vernachlässigt.

Reaktion	Nutzbare Biomasse	Produkt(e)	CE
<b>Verbrennung</b>	trockene Biomasse (Holz, Stroh, getrockneter Dung)	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	0
<b>Aerobe Vergärung</b>	alle Arten	Kompost, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	≈ 0,05 <sup>65</sup>
<b>Anaerobe Vergärung</b>	zerkleinerte, eingemischte Biomasse, Schlämme, Gülle	Methan (Biogas), CO <sub>2</sub> , Gärrest	0,5
<b>Alkoholische Gärung</b>	stärke- und zuckerhaltige Pflanzenteile (z. B. Mais, Getreide, etc.)	Ethanol, CO <sub>2</sub>	≈ 0,66
<b>Vergasung</b>	trockene Biomasse	CO, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	≈ 1
<b>Pyrolyse</b>	trockene Biomasse	CO, H <sub>2</sub>	≈ 1 <sup>66</sup>
<b>HTC</b>	alle Arten	Hydrokohle, H <sub>2</sub> O	≈ 1

Tabelle 8: Verfahren zur Biomasseverwertung<sup>67</sup>

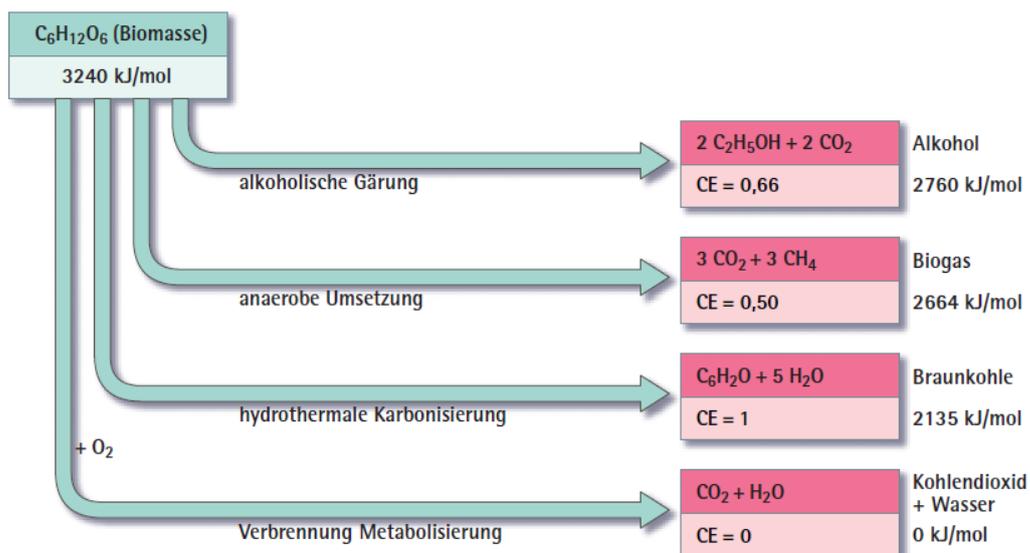


Abbildung 23: Reaktionsgleichungen verschiedener Verfahren zur Biomasseverwertung<sup>68</sup>

<sup>65</sup> Röthlein (2006) S. 24.

<sup>66</sup> Röthlein (2006) S. 24.

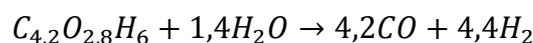
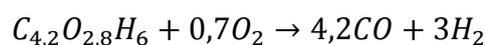
<sup>67</sup> Vgl. Glasner u.a. (2011) S. 1935.

Ein entscheidender Nachteil bei der Verbrennung und Vergärung ist die Entstehung von Kohlenstoffdioxid. Des Weiteren muss bei der Verbrennung darauf geachtet werden, dass die Biomasse trocken ist. Dafür wird die Energie direkt gewonnen und es entsteht kein Verlust durch Zwischenschritte. Bei der Kompostierung gibt es wenige Einschränkungen in der Auswahl der Rohstoffe, allerdings ist die Kohlenstoff-Effizienz sehr gering. Obwohl jede Art von Biomasse verwendet werden kann, muss bei der aeroben Vergärung, um die Hygiene der Komposterde zu gewährleisten, auf Verunreinigungen in der Biomasse geachtet werden. Die anaerobe Vergärung weist eine mittelmäßige Kohlenstoff-Effizienz auf. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass feuchte Biomasse verwendet werden kann. Die Kohlenstoff-Effizienz der alkoholischen Gärung liegt mit fast 70 % höher als bei den bisher betrachteten Verfahren, jedoch müssen stärke- beziehungsweise zuckerhaltige Pflanzen für die Produktion von Ethanol verwendet werden. Die landwirtschaftlichen Flächen, auf denen diese Pflanzen wachsen, fehlen somit für die Lebensmittelproduktion. In Tabelle 8 schneiden die Vergasung, Pyrolyse und die hydrothermale Carbonisierung am besten ab.

Ein entscheidender Vorteil der Verfahren ist, dass alle Arten von Biomasse genutzt werden können, allerdings müssen die Rohstoffe bei der Vergasung und Pyrolyse vorher getrocknet werden. Des Weiteren haben die Verfahren die höchste Kohlenstoff-Effizienz. Im idealen Modell bleibt fast der gesamte Kohlenstoff bei der Umwandlung im Produkt gespeichert. Dies wirkt sich positiv auf den Heizwert des Produktes aus.

Um die hydrothermale Carbonisierung besser mit der Vergasung und Pyrolyse vergleichen zu können, müssen diese im Detail betrachtet werden.

Vergasung ist ein thermo-chemischer Prozess, bei dem chemische Verbindungen durch hohe Temperaturen mit Hilfe eines Vergasungsmittels gespalten werden. Als Vergasungsmittel können Sauerstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid eingesetzt werden. Bei einer Temperatur von 800 - 850°C wird die Biomasse hauptsächlich zum Produktgas CO gespalten. Beispielhaft werden die Reaktionsgleichungen für die Vergasung von Holz, welche zur Bestimmung des Kohlenstoff-Effizienzwertes in Tabelle 8 gedient haben, gezeigt.



*Reaktionsgleichung 2: Vergasung von Holz<sup>69</sup>*

Das Produktgas kann sowohl energetisch genutzt als auch in einem zweiten Schritt, der Gassynthese, zu anderen Produkten weiterverarbeitet werden. Nach der Vergasung muss jedoch immer eine Gasaufbereitung stattfinden, um die hohen Ansprüche für die Synthese zu erfüllen. Nachteilig ist ebenso die Bildung von Teer als Nebenprodukt. Da Kohlenstoffmonoxid ein Luftschadstoff ist, muss sehr darauf geachtet werden, dass dieses nicht freigesetzt wird.

---

<sup>68</sup> Röthlein (2006) S. 25.

<sup>69</sup> Vogel (2003) S. 286.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Pyrolyse ist ein thermo-chemischer Prozess bei dem chemische Verbindungen durch hohe Temperaturen gespalten werden. Der Aggregatzustand des Produktes hängt dabei von der Höhe der Temperatur ab. In Tabelle 9 sind die drei Umwandlungsformen und die dazugehörigen Temperaturintervalle aufgetragen. Die Pyrolyse läuft bei Umgebungsdruck und Sauerstoffausschluss ab.

<b>Umwandlung</b>	<b>Temperatur in °C</b>	<b>Druck in bar</b>
pyrolytische Verkohlung	200 bis 500	≈ 1
pyrolytische Verflüssigung	450 bis 600	≈ 1
pyrolytische Vergasung	700 bis 900	≈ 1

*Tabelle 9: Temperaturbereiche bei Pyrolyseverfahren<sup>70</sup>*

Gegenüber der hydrothermalen Carbonisierung besitzt die Pyrolyse zwei Vorteile. Zum einen läuft die Reaktion bei Umgebungsdruck ab, damit ist die Auslegung und Regelung der Anlage um einiges einfacher als bei der HTC. Zum anderen ist die Pyrolyse viel besser erforscht, demnach kann bei der Anlagenauslegung auf viel mehr Erfahrung und Literatur zurückgegriffen werden. Jedoch geht anders als bei der hydrothermalen Carbonisierung durch die Trocknung der Biomasse-Abfälle Energie verloren. Zusätzlich ist die Weiterverarbeitung der Produkte wegen des zumeist hohen Salzanteiles komplexer als bei der hydrothermalen Carbonisierung.<sup>71</sup> In Tabelle 2 ist die obere Temperaturgrenze für die hydrothermale Carbonisierung 220 °C. Die pyrolytische Verkohlung findet in einem Temperaturintervall von 200 °C bis 500 °C statt. Folglich können im Vergleich zur hydrothermalen Carbonisierung bis zu 300 °C Unterschied vorliegen.

Wie bei der Pyrolyse gibt es auch bei hydrothermalen Verfahren die Möglichkeit durch entsprechende Reaktionsbedingungen den Aggregatzustand des Produktes zu bestimmen.

---

<sup>70</sup> Krause (2010) S. 32.

<sup>71</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 4.

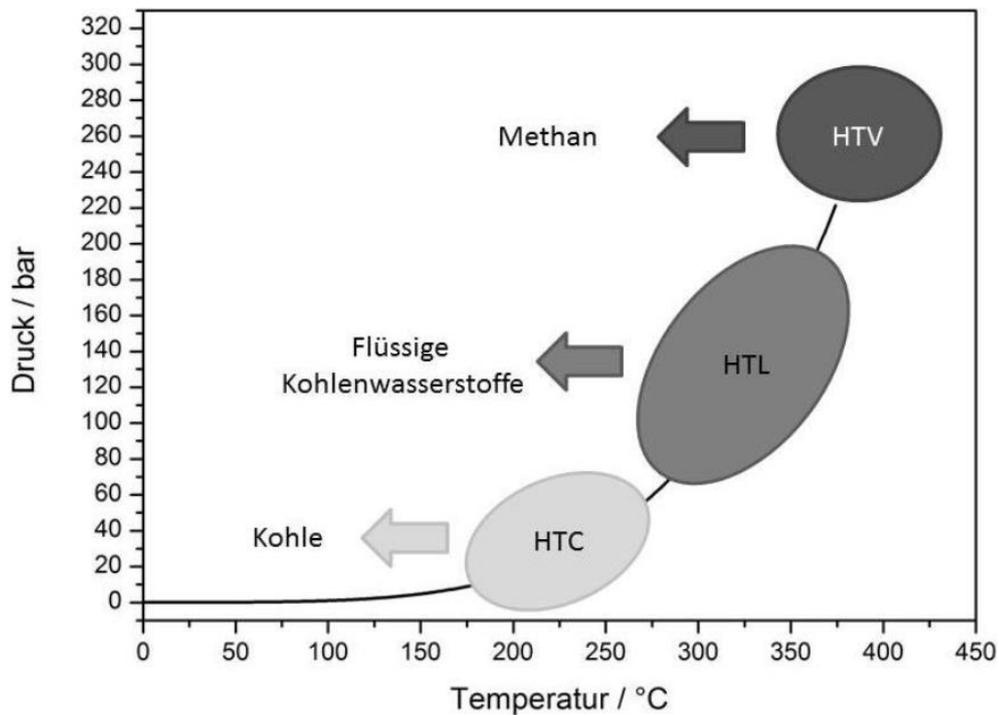


Abbildung 24: Darstellung der hydrothermalen Verfahren entlang der Dampfdruckkurve von Wasser<sup>72</sup>  
Hydrothermale Carbonisierung (HTC), Hydrothermale Liquefaktion (HTL) und Hydrothermale Vergasung (HTV)

Neben der einfacheren Lagerung und Transportierung des Produktes, werden bei der HTC, wie in Abbildung 24 zu sehen, gegenüber der hydrothermalen Verflüssigung (HTL) und der hydrothermalen Vergasung (HTV) auch eine geringere Reaktionstemperatur und ein weit geringerer Reaktionsdruck benötigt. Die Kohlenstoff-Effizienz ist bei der HTC höher als bei der HTL und HTV.<sup>73</sup>

Wegen der in Kapitel 0 erläuterten Reaktionen und der in Kapitel 0 beschriebenen Nebenprodukte wird sich die in Abbildung 23 angegebene Kohlenstoff-Effizienz „in der Praxis aber nicht realisieren“<sup>74</sup> lassen. Ebenso entstehen bei der Vergasung und der Pyrolyse Nebenprodukte wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid und Methan, die zu einer Abnahme der Kohlenstoff-Effizienz führen.

### 2.3.3. Nachteile der HTC

Bei der hydrothermalen Carbonisierung stellt der notwendige Druck eine Herausforderung dar. Tabelle 2 zeigt auf, dass für eine optimale Umsetzung ein Druck zwischen 15 bis 35 bar benötigt wird. Laut Abbildung 24 ist sogar ein Druck bis zu 70 bar denkbar. Reaktoren, die solchen Drücken standhalten, müssen aus teureren Materialien hergestellt werden, mehr Sicherheitsvorschriften erfüllen und benötigen einen höheren Wartungsaufwand als Reaktoren, die mit Normaldruck betrieben werden. Da hohe Drücke bei Rohrreaktoren

<sup>72</sup> Liebeck (2015) S. 5.

<sup>73</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 5.

<sup>74</sup> Glasner u.a. (2011) S. 1934.

leichter zu realisieren sind als bei Batchreaktoren, wäre es besser den Prozess kontinuierlich umzusetzen. Wegen des zum Feed hinzugefügten Wassers ist die Korrosionsbeständigkeit der Anlage ebenfalls von großer Bedeutung.

Wie in Abbildung 17 ersichtlich, bleiben einige Nebenprodukte in der flüssigen Phase gelöst. Diese müssen in einer Abwasseraufarbeitung abgetrennt werden. Dazu wäre eine bessere Kenntnis über die Zusammensetzung, die Menge sowie die Auswirkungen auf die Verteilung der Produkte durch die Prozessführung vorteilhaft.

Es gibt bereits vielversprechende Ergebnisse von Pilotanlagen, dennoch steckt die hydrothermale Carbonisierung derzeit in der Grundlagenforschung. Der Reaktionsmechanismus ist, wie in Kapitel 2.2 ausgeführt, bisher nicht vollständig bekannt und die Prozesssteuerung dementsprechend nicht genügend ausgereift. Zusätzlich sind schon viele andere Verfahren der Biomasseverwertung etabliert. Diese Prozesse sind weit ausgereifter und die Anlagen daher gut ausgelegt.

### 2.3.4. Vorteile der HTC

Da Biomasse durch Sonnenenergie und Photosynthese entsteht, zählt Biomasse zu den regenerativen Energiequellen. Somit ist Biomasse immer verfügbar und bietet eine besonders hohe Versorgungssicherheit. Eine Studie des World Energy Council nennt Biomasse sogar „die potenziell größte und nachhaltigste Energiequelle der Welt“<sup>75</sup>.

Wie Kapitel 2.3.1 bereits aufzeigt, lag das Mengenpotential an Biomasse in Österreich im Jahr 2012 bei 6,9 Millionen Tonnen. Ein Teil davon sind biogene Abfälle aus Haushalten und ähnlichen Einrichtungen. Dieser Teil nimmt zu, da die Bevölkerung wächst. Wie schon erwähnt, kam es zwischen den Jahren 2010 und 2012 in Österreich zu einem Zuwachs von 169.600 Tonnen<sup>76</sup>. Abfälle, die ohnehin anfallen, zu verwerten spart ebenso Kosten.

Bei der hydrothermalen Carbonisierung werden sehr geringe Anforderungen an die Biomasse gestellt. Es ist möglich alle organischen Stoffe biogener Art zu verwenden. Biomasse mit hohem Feuchtigkeitsgehalt ist besonders gut geeignet, da Wasser für die Reaktion unabdingbar ist. Aufgrund der geringen Anforderungen konzentriert sich die hydrothermale Carbonisierung auf Rest- sowie Abfallstoffe und stellt somit keine Konkurrenz zur Lebensmittelwirtschaft dar. Jedes Land könnte daher ohne Einbußen in der Wirtschaft grüne Energie fördern und CO<sub>2</sub> einsparen. Abbildung 25 zeigt wie breit dieses Spektrum an Einsatzstoffen für die hydrothermale Carbonisierung ist und wie wenig bisher ausgenutzt wird.

---

<sup>75</sup> Röhlein (2006) S. 24.

<sup>76</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 11.

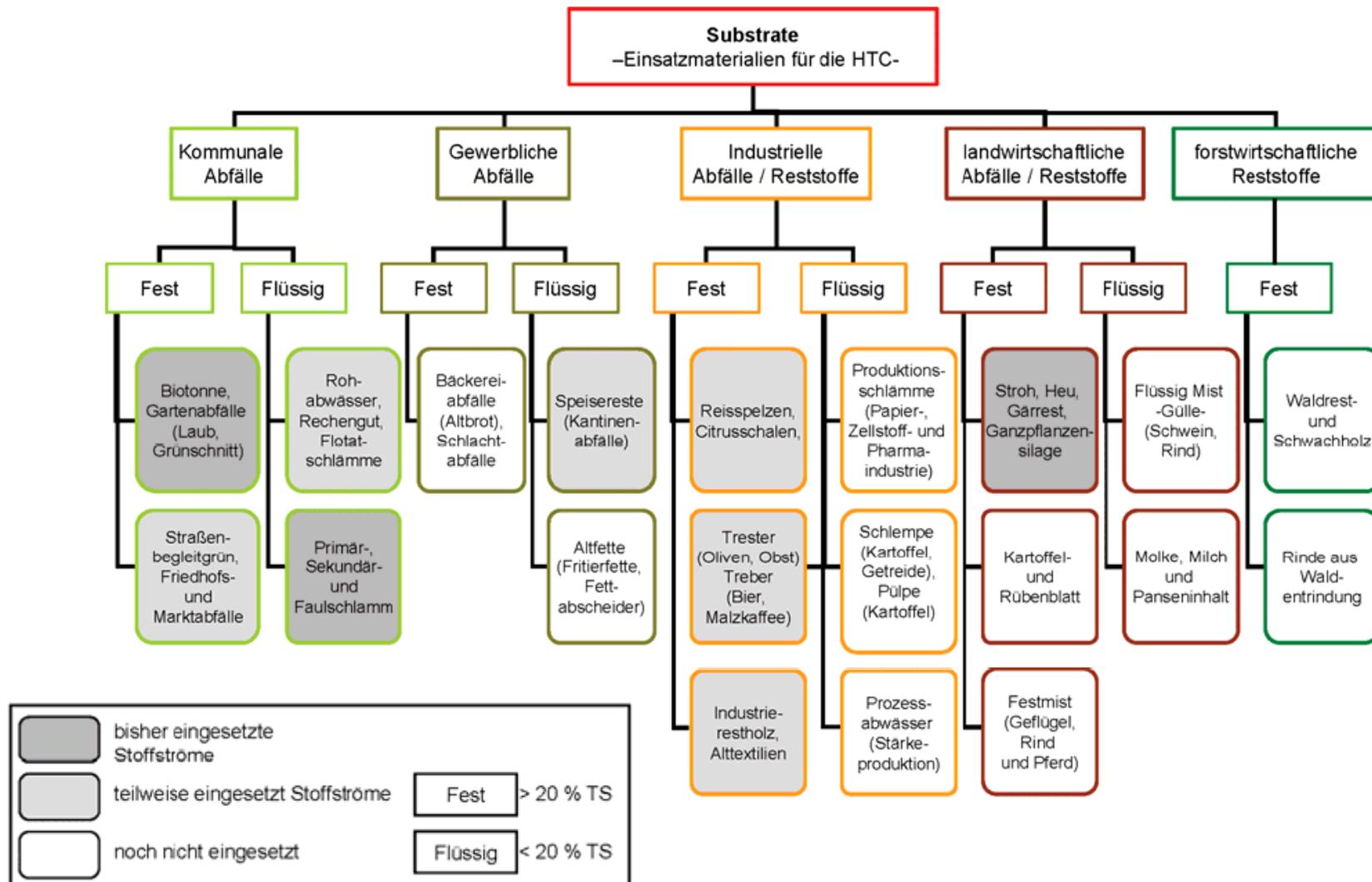


Abbildung 25: Übersicht über potentielle Input-Materialien für die HTC<sup>77</sup>

<sup>77</sup> Ramke / Blöhse (2010) S. 4.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Bioenergie ist für den Kohlenstoffkreislauf von großer Bedeutung. Bei der Verbrennung von Biomasse oder daraus erzeugter Produkte wird so viel CO<sub>2</sub> frei, wie die Biomasse während ihres Lebenszyklus gespeichert hat. Daher nennt man die Verbrennung CO<sub>2</sub> neutral.

Die hydrothermale Carbonisierung bietet aber sogar die Möglichkeit einer negativen CO<sub>2</sub> Bilanz<sup>78</sup>. Bei der für die HTC üblichen Reaktionstemperatur bleiben die Nährstoffe der Biomasse weitgehend erhalten<sup>79</sup> und daher eignet sich Hydrokohle dazu, Böden zu verbessern. Sowohl in der Funktion eines Düngers als auch in der Funktion als Bodenhilfsstoff um zerstörtes Land wieder aufzubauen und in weiterer Folge zu kultivieren. Ein gutes Beispiel dafür wären erodierte Landstücke in Spanien oder gerodete Regenwälder<sup>80</sup>.

Die Reaktionstemperatur ist niedrig genug um die Nährstoffe zu erhalten, jedoch hoch genug damit das Endprodukt keimfrei wird.<sup>81</sup> Die Sterilisierung hat den Vorteil, dass Ausgangsstoffe, die als Risiko eingestuft werden, keine Vorbehandlung benötigen und bedenkenlos carbonisiert werden können. Als Risiko gelten zum Beispiel Arzneimittel oder gewisse Schlachtabfälle wie Magen- beziehungsweise Darminhalte<sup>82</sup>.

Die hydrothermale Carbonisierung ist ein chemischer Prozess. Chemische Prozesse sind leichter steuer- und reproduzierbar als biologische Prozesse. Bei der HTC dominieren exotherme Reaktionen, dadurch kann die Anlage durch Rückführung der Wärme energieeffizient ausgelegt werden.<sup>83</sup>

Im Vergleich zum Reaktant hat das Produkt der hydrothermalen Carbonisierung klar definierte Eigenschaften. Dieser Umstand bleibt gegeben, selbst wenn Reaktanten aus unterschiedlichen organischen Stoffen biogener Art vermischt werden. Das Produkt weist eine braune Farbe auf, ist gut zur Pelletierung geeignet, ähnelt der Braunkohle und hat einen sehr gut bestimmbareren Brennwert. „In verschiedenen Versuchen von Bergius und aus heutiger Zeit wurde gezeigt, dass der Kohlenstoffgehalt und der Brennwert der Biokohle relativ unabhängig vom eingesetzten Rohmaterial sind.“<sup>84</sup> Abbildung 26 zeigt Fotos von unterschiedlichen Reaktanten und den dazugehörigen Produkten. Die Produkte unterscheiden sich in ihrem Aussehen sehr gering.

---

<sup>78</sup> Vgl. Röhlein (2006) S. 24.

<sup>79</sup> Vgl. Krause (2010) S. 40.

<sup>80</sup> Vgl. Röhlein (2006) S. 25.

<sup>81</sup> Vgl. VKS Verband Kompost- und Vergärwerke Schweiz (o.J.) online.

<sup>82</sup> Vgl. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2014) S. 60.

<sup>83</sup> Vgl. VKS Verband Kompost- und Vergärwerke Schweiz (o.J.) online.

<sup>84</sup> Glasner u.a. (2011) S. 1935.

## 2. Theoretischer Hintergrund



Abbildung 26: Fotos vor und nach der Carbonisierung (v.l.n.r. Bioabfall, Grünschnitt, Rasenschnitt)<sup>85</sup>

Eine Verbesserung des Brennwertes und damit eine Erhöhung der Energiedichte sind nach der hydrothermalen Carbonisierung immer gegeben. In Abbildung 27 sind diesbezüglich einige unterschiedliche Stoffe als Beispiele aufgetragen.

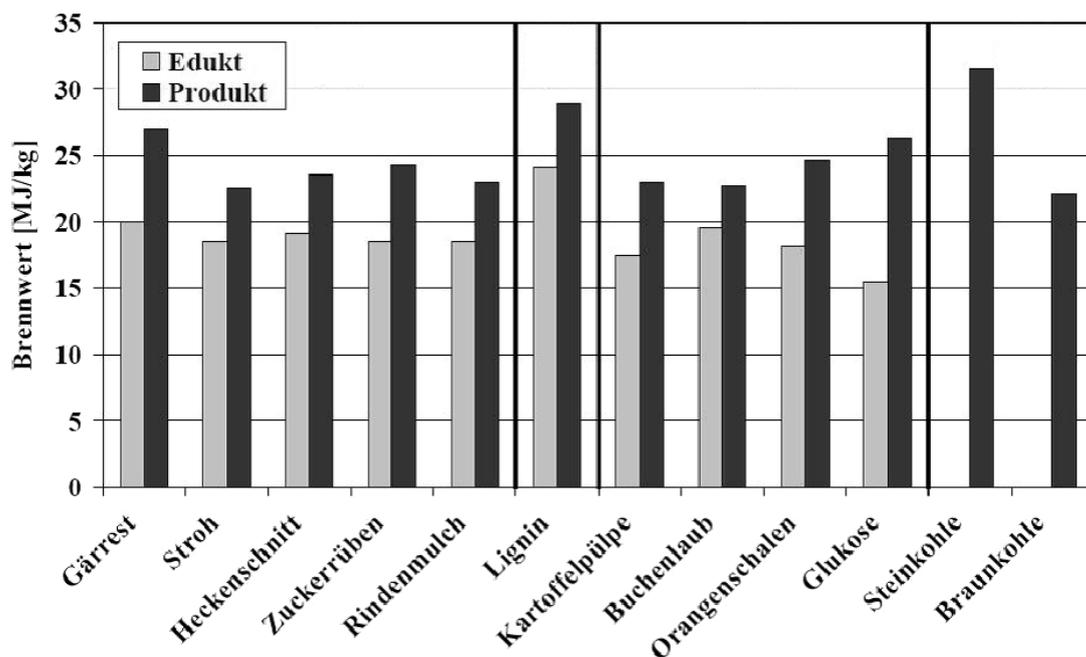


Abbildung 27: Brennwerte unterschiedlicher Stoffe vor und nach einer HTC<sup>86</sup>

<sup>85</sup> Ramke u.a. (2009) S. 12 f.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Ein massiver Vorteil der Hydrokohle im Vergleich zur Biomasse ist die bessere Transport- und Lagerungsfähigkeit. Einige organische Stoffe biogener Art wie zum Beispiel Klärschlamm, Exkremente oder biogener Hausmüll sind feucht und nicht geruchsneutral, dementsprechend sind diese schwerer zu lagern. Zudem kann bei der Lagerung von Biomasse eine Methanbildung nicht verhindert werden. Methan ist ein ernst zu nehmender Faktor im Hinblick auf den Treibhauseffekt. Hydrokohle dagegen hat eine feine Struktur, ist trocken und die Kohlenstoffmoleküle sind fest gebunden. Man bezeichnet Hydrokohle daher auch als Kohlenstoffspeicher.

Es ist ebenso möglich das Produkt der HTC für Kohlenstoff-Brennstoffzellen zu verwenden. Der Nutzungsgrad einer Kohlenstoff-Brennstoffzelle liegt bei 80%. Dieser hohe Wert ist aber nicht der einzige Vorteil gegenüber Wasserstoff-Brennstoffzellen. Allerdings ist in diesem Bereich noch weitere Forschung und Entwicklung nötig.

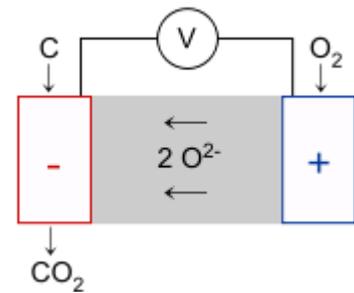


Abbildung 28: Schema einer Kohlenstoff-Brennstoffzelle<sup>87</sup>

---

<sup>86</sup> Glasner u.a. (2011) S. 1937

<sup>87</sup> Wikipedia (2014) online.

### 2.3.5. Conclusio

Um dem Klimawandel bestmöglich entgegenzutreten, ist es wichtig, jegliche regenerative Energiequelle im höchsten Maße auszuschöpfen. Demnach sollte auch das Biomasse-Potential vollkommen verwertet werden. Eine bessere Abfallentsorgung, zum Beispiel durch striktere Trennung von biogenem Hausmüll in Städten oder konsequenteres Einsammeln von Grünschnitt, würde zu einer Steigerung der nutzbaren Bioenergie führen. Die Überlegung eines benutzerfreundlichen Konzeptes könnte die Umstellung vereinfachen und versuchen den Aufwand für Einzelpersonen so gering wie möglich zu halten. Um einen Überblick zu geben, ob die hydrothermale Carbonisierung für die Biomasse-Verwertung geeignet ist, wurden in Tabelle 10 alle Nach- und Vorteile kurz zusammengefasst.

Betrachtete Kriterien	Positiv +	Negativ -
<b>Wissenstand &amp; Erfahrung</b>		Grundlagenforschung
<b>Apparativer Aufbau</b>		Hochdruckreaktor, Korrosionsbeständigkeit
<b>Verfügbarkeit Biomasse</b>	immer, große Mengen	
<b>Anforderungen an Biomasse</b>	sehr gering	
<b>Konkurrenz zur Lebensmittelwirtschaft</b>	nein	
<b>Kosten</b>	relativ günstig	
<b>Kohlenstoffkreislauf</b>	Speicher und Senke	
<b>CE</b>	fast 1	
<b>Eigenschaften des Produktes</b>	Struktur, Heizwert und Farbe ähnelt Braunkohle, geringe Partikelgröße, steril	
<b>Transport &amp; Lagerung des Produktes</b>	sehr gut	
<b>Verwendbarkeit des Produktes</b>	vielseitig	
<b>Nebenprodukte</b>	kaum CO <sub>2</sub>	mögliche Verunreinigungen im Produkt, Abwasseraufbereitung

Tabelle 10: Eigenschaften der hydrothermalen Carbonisierung

Trotz einiger Nachteile sprechen, wie in Tabelle 10 ersichtlich, viele Argumente für die hydrothermale Carbonisierung. Es ist notwendig und sinnvoll weitere Forschungen zum besseren Verständnis des Reaktionsablaufes sowie zur Prozessoptimierung zu betreiben.

In Österreich ist eine Kombination aus Kompostierungs- und HTC-Anlage denkbar. Somit könnte Komposterde vor Ort mit Hydrokohle versetzt werden. Der Kohlenstoff bleibt gebunden und die Komposterde gewinnt an Volumen, Stabilität und Qualität. Laut der Firma Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH sind durch die Zugabe von Pflanzenkohle „ab dem zweiten Jahr nach der Anwendung [sind] auch bei Starkzehrern positive Auswirkungen auf den Ertrag zu erwarten“<sup>88</sup>. Studien bezüglich Terra preta, welche den Einfluss von Hydrokohle in Erde untersuchen, bestätigen positive Beobachtungen. Die schwarz gefärbten Böden der Ureinwohner Amazoniens werden Terra Preta genannt. Um die

<sup>88</sup> Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH (o.J.b) online.

## 2. Theoretischer Hintergrund

---

Bodenfruchtbarkeit zu verbessern, wurden regelmäßig Tonscherben, Essensreste sowie Fäkalien in den Boden rückgeführt. Durch den daraus resultierenden Anstieg des Kohlenstoffgehaltes kam die Färbung der Erde zustande.<sup>89</sup> Durch eine verbesserte Herstellung von Terra Preta könnte die Ertragsleistung in der Landwirtschaft gesteigert und somit die Verwendung von Düngemitteln gesenkt werden. Vor allem in Tirol, Oberösterreich, Niederösterreich und der Steiermark finden sich, wie in Abbildung 19 zu erkennen, viele Kompostierungsanlagen.

Auch eine Kombination aus Biogas- und HTC-Anlage ist möglich. Die Rückstände der Biogasanlage könnten statt verbrannt oder kompostiert in Hydrokohle umgewandelt werden. Dies würde auch zu einer Kohlenstoffdioxid- beziehungsweise Methan-Reduzierung in der Atmosphäre beitragen.<sup>90</sup> In Abbildung 20 ist ersichtlich, dass sich besonders viele Biogasanlagen in den Bundesländern Vorarlberg, Oberösterreich und Steiermark befinden.

Ebenso wäre eine Kombination aus Kläranlage und HTC-Anlage machbar. Durch die hohen Temperaturen bei der hydrothermalen Carbonisierung wird das Produkt sterilisiert und kann in der Kläranlage zur Energiegewinnung beitragen. „Eine neue Studie der Züricher Hochschule für Angewandte Wissenschaften (ZHAW) zeigt nun, dass die HTC insbesondere auch für die Behandlung von Klärschlamm geeignet ist.“<sup>91</sup> In Oberösterreich sind zurzeit zwei Wirbelschichtöfen zur Verbrennung von Klärschlamm vertreten (Abbildung 21).

In einem Gebiet, in dem sich Anlagen ballen wie zum Beispiel die Kompostierungsanlagen in Oberösterreich sowie Steiermark beziehungsweise die Biogasanlagen in Vorarlberg könnten mehrere Anlagen zusammen eine logistisch günstig gebaute HTC-Anlage mit Einsatzmaterial beliefern.

---

<sup>89</sup> Vgl. Krause (2010) S. 16ff.

<sup>90</sup> Vgl. Liebeck (2015) S. 6.

<sup>91</sup> Kläusli (2014) S. 144.

## 2. Theoretischer Hintergrund

Brigitte Röthlein hat in ihrem Artikel „Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf“ eine „Vision eines alternativen Biomasse-Managements“<sup>92</sup> vorgestellt. Die graphische Darstellung ihrer Version ist in Abbildung 30 zu sehen. Im Vergleich dazu wird in Abbildung 29 das in Kapitel 2.3.2 erläuterte, momentane Biomasse-Management dargestellt.

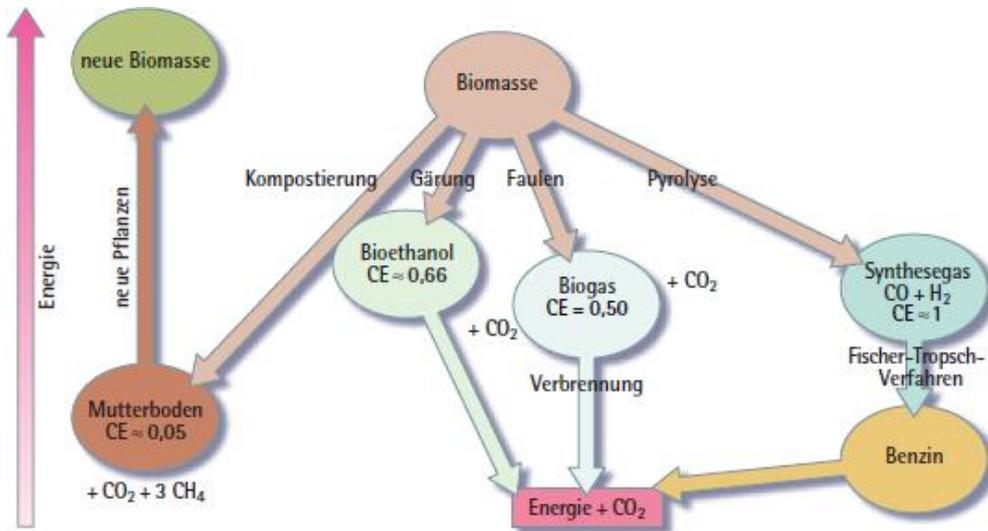


Abbildung 29: Bisheriges Biomasse-Management<sup>93</sup>

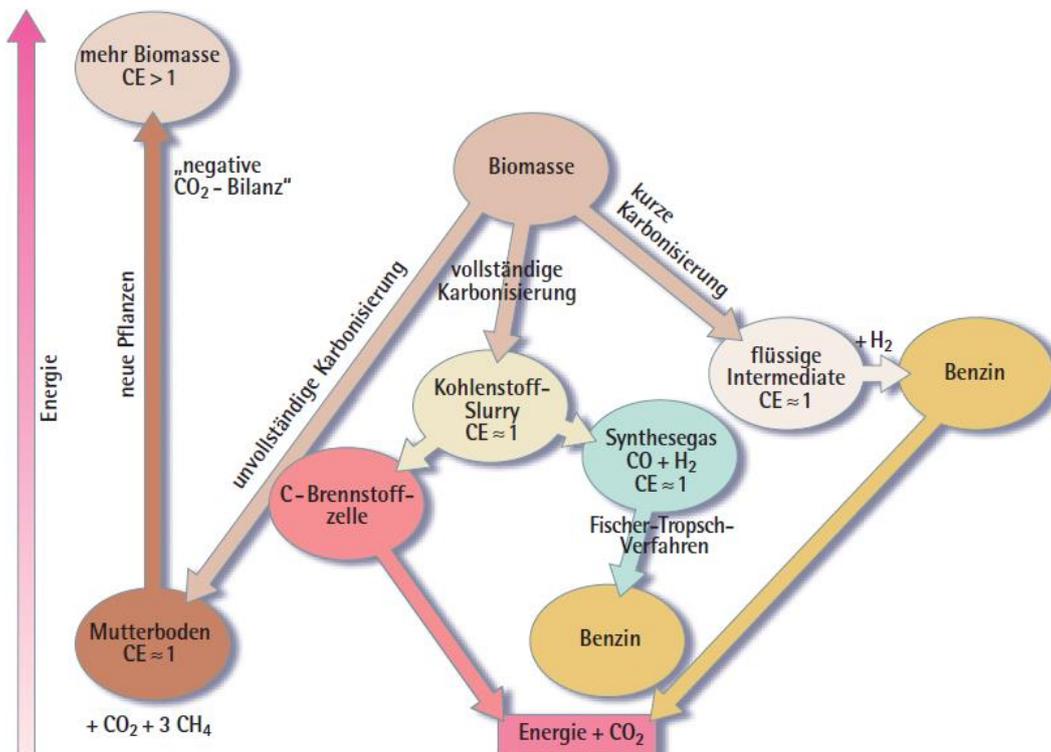


Abbildung 30: Vision eines alternativen Biomasse-Managements durch HTC<sup>94</sup>

<sup>92</sup> Röthlein (2006) S. 24.

<sup>93</sup> Röthlein (2006) S. 24.

Zum einen kann durch die Umwandlung von Biomasse zu Mutterboden und dem Wachstum neuer Pflanzen Energie erzeugt werden, zum anderen kann auf vielfältige Weise Energie gewonnen werden. Der durch die Carbonisierung entstandene Kohlenstoff-Slurry ist, wie in Kapitel 0 erwähnt, in Brennstoffzellen nutzbar. Nach Vergasung der Hydrokohle zu Synthesegas könnte dieses mittels Fischer-Tropsch-Verfahren zu Benzin weiter reagieren. Flüssige Zwischenprodukte, die vermehrt bei einer kurzen hydrothermalen Carbonisierung entstehen, könnten durch Wasserstoffzufuhr auch direkt zu Benzin umgewandelt werden. Werden Abbildung 29 und Abbildung 30 miteinander verglichen, liegt der wichtigste Unterschied darin, dass bei den Umwandlungen in Abbildung 30 weniger Kohlenstoff verloren geht. Mit einer variablen Prozessführung könnte die Produktion an den Markt angepasst werden.

### 3. Motivation

Wie in Kapitel 2.3.3 erwähnt, wäre die Umsetzung der hydrothermalen Carbonisierung in einem Rohrreaktor vorteilhafter, da hohe Drücke in diesen leichter realisierbar sind. Des Weiteren gibt es bei einem kontinuierlichen Betrieb keine Stillstandzeiten, daher wird dieses Verfahren für industrielle Anlagen gewünscht. Für die Auslegung eines Prozesses muss die ideale Verweilzeit im Reaktor bekannt sein. Zugunsten hoher Produktivität wird die Verweilzeit mit der Reaktionsrate in Beziehung gebracht. Sinkt die Reaktionsrate mit der Zeit bis keine signifikanten Umsatzänderungen gegeben sind, ist eine Verkürzung der Verweilzeit vor allem bei Reaktionen, denen viel Energie zugeführt werden muss, oft rentabel. Wie in Kapitel 2.2 erläutert, sind die chemischen Vorgänge der hydrothermalen Carbonisierung so komplex, dass sie noch nicht vollständig geklärt werden konnten. Somit gibt es auch keine genauen Kenntnisse über den Verlauf der Reaktionsrate.

Um diesem Umstand entgegenzuwirken, soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob eine Beziehung zwischen der Verfärbung des Feeds aufgrund der Carbonisierung und der Reaktionsrate besteht. In weiterer Folge wird die Masse im Reaktor als Feed bezeichnet.

Die Idee ist, die Verläufe von hydrothermalen Carbonisierungen in einer Sichtzelle fotografisch zu dokumentieren. Dabei sollen die Prozessparameter Zeit oder Temperatur verändert werden, um zu analysieren, ob die Farbunterschiede zwischen den Fotos mit dem messbaren Carbonisierungsgrad in Beziehung stehen.

Die folgenden zwei Abbildungen aus der Dissertation von Dr.-Ing. Miriam Liebeck zeigen, dass die Farbe der Reaktionsprodukte einer hydrothermalen Carbonisierung sehr unterschiedlich sein kann.

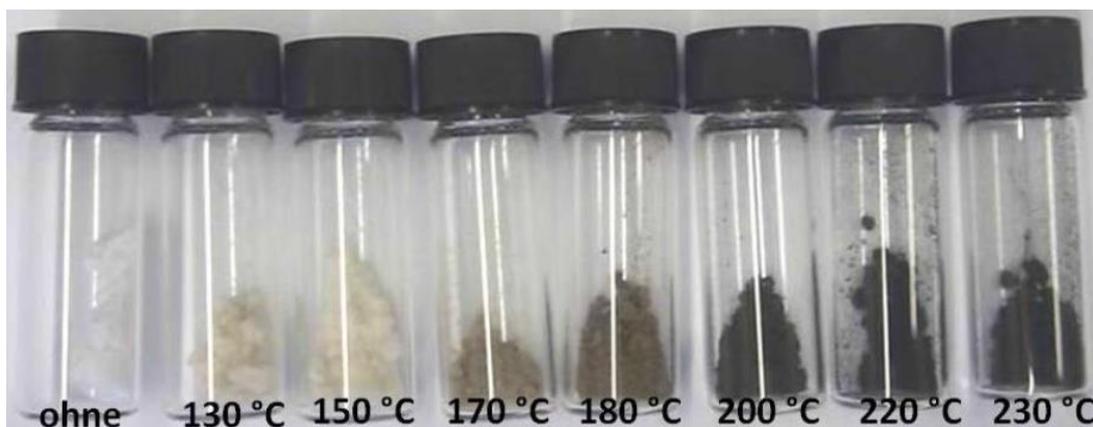


Abbildung 31: Farbe nach der HTC von Baumwollflocken mit 20 h Reaktionszeit und unterschiedlichen Temperaturen<sup>95</sup>

	ohne	130°C	150°C	170°C	180°C	200°C	220°C
C in w-%	43,05	42,35	42,44	62,45	63,97	67,38	68,26

Tabelle 11: Kohlenstoffanteil nach der HTC von Baumwollflocken mit 20 h Reaktionszeit und unterschiedlichen Temperaturen<sup>96</sup>

---

<sup>95</sup> Liebeck (2015) S. 92.

### 3. Motivation

In Abbildung 31 sind Baumwollflocken zu sehen, die zwanzig Stunden lang hydrothermal carbonisiert wurden. Tabelle 11 zeigt den ermittelten Kohlenstoffgehalt der Proben. Während die Reaktionszeit bei allen sieben Versuchen gleich war, wurde die Temperatur zwischen 130 °C und 230 °C variiert. Bei den Reaktionstemperaturen unter 170 °C sind nur geringfügige Unterschiede zum Rohstoff und ein sehr leichter Braunstich zu erkennen. Der Kohlenstoffanteil ist durch die Carbonisierung nicht angestiegen. Die Produkte, die bei 170 °C sowie 180 °C carbonisiert wurden, weisen eine braune Farbe und einen ähnlich hohen Kohlenstoffanteil auf. Im Vergleich zum Rohstoff ist der Kohlenstoffanteil um zwanzig Prozent gestiegen. Nach der Carbonisierung mit einer Reaktionstemperatur über 200 °C haben die Produkte sogar eine schwarze Farbe. Der Kohlenstoffanteil ist weiter angestiegen, jedoch ist der Anstieg im Vergleich zu 170 °C beziehungsweise 180 °C ebenso wie der Farbunterschied nicht erheblich.

Somit hat die Reaktionstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Farbe des Produktes. Die Elementaranalyseergebnisse dieser Versuchsserie zeigen, dass der Kohlenstoffgehalt mit der Reaktionstemperatur steigt. Damit liegt der Schluss nahe, dass die Farbe des Produktes mit dem Kohlenstoffgehalt zusammenhängt. Umso deutlicher die Farbunterschiede, desto größer ist die Differenz der Kohlenstoffanteile der Proben.



Abbildung 32: Farbe nach der HTC von Cellulose bei 200 °C mit Reaktionszeiten zwischen 1 bis 65 h<sup>97</sup>

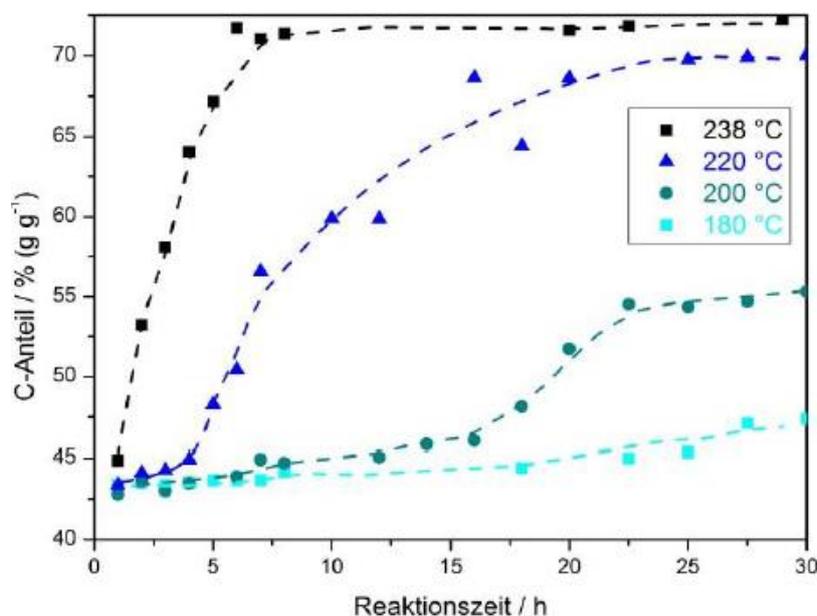


Abbildung 33: Kohlenstoffanteil nach der HTC von Cellulose bei unterschiedlichen Temperaturen mit Reaktionszeiten zwischen 1 bis 30 h<sup>98</sup>

<sup>96</sup> Liebeck (2015) S. 94.

<sup>97</sup> Liebeck (2015) S. 98.

Abbildung 32 zeigt Cellulose, die bei 200 °C hydrothermal carbonisiert wurde. Die Reaktionszeit wurde dabei zwischen einer und 65 Stunden variiert. Leider wurden die genauen Reaktionszeiten der einzelnen Proben in der Dissertation nicht genannt. Es ist ein deutlicher Farbverlauf von links nach rechts erkennbar. Wie in Abbildung 33 ersichtlich wird, zeigen auch die Ergebnisse der Elementaranalyse eine Zunahme des Kohlenstoffanteils von links nach rechts. Somit hängt die Farbe des Produktes ebenso von der Reaktionszeit ab. Damit wäre ein Zusammenhang zwischen der Farbe des Produktes und dem Kohlenstoffgehalt möglich. Die Kurve bei 200 °C zeigt zunächst nur einen langsamen Anstieg des Kohlenstoffanteiles, steigt dann relativ schnell auf knapp unter 55% an und flacht dann wieder ab. Der Farbverlauf in Abbildung 32 teilt sich ebenfalls in drei Bereiche auf, ähnlich dem Rohprodukt sehr hell, braun und schwarz.

In Anlehnung an die Beobachtungen von Dr.-Ing. Miriam Liebeck haben Fabian Haiböck und Josef Holzweber, im Zuge ihrer Bachelorarbeit an der Universität für Bodenkultur in Wien, versucht mit einem Sichtzellenreaktor die Voraussetzungen zu schaffen, um den Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Farbänderung zu analysieren. Nachdem die Sichtzelle für die hydrothermale Carbonisierung angepasst und konfiguriert wurde, zeigten erste Versuche, dass die Umsetzung mit einer Kamera gut dokumentiert werden kann.

An diese Vorarbeit sowie den Erfahrungen mit der Sichtzelle soll diese Arbeit anknüpfen, um dem Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und Farbänderung weiter auf den Grund zu gehen.

### 4. Versuche

Das folgende Kapitel geht auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuchsserie ein. Dazu werden die verwendete Versuchsapparatur und der Ablauf eines Versuches beschrieben. Danach wird über die gewonnenen Erfahrungen bei der Durchführung berichtet.

#### 4.1. Apparatur

In Abbildung 34 ist die verwendete Versuchsapparatur zu sehen. Neben dem Reaktor gehören das Messgerät Arduino Uno, das Manometer (nicht in Abbildung 34 zu sehen), das Thermostat von Julabo LC4, das Thermostat Haake N6 mit Badgefäß B12, zwei LED Lampen und eine, auf einem Stativ fixierte, Kamera zur Ausstattung. In den nächsten Kapiteln werden die einzelnen Elemente der Apparatur näher erläutert. Diese Versuchsapparatur steht in einem Abzug. Zum einen, da das Wärmeträgeröl wegen der hohen Temperaturen teilweise verdampft und zum anderen, weil für die Dauer des Versuches dieselben Lichtverhältnisse gewährleistet werden müssen. Damit die Fotos miteinander vergleichbar sein können, müssen identische Umgebungsbedingungen herrschen. Da einige der Versuche mit der Aufheizphase über sechs Stunden dauern, verändert sich das über die Fenster des Labors einfallende Licht. Daher wurden die Glasscheiben des Abzuges mit Karton abgedeckt, sodass der Innenraum komplett abgedunkelt wurde und die zwei LED Lampen die einzige Lichtquelle darstellen.

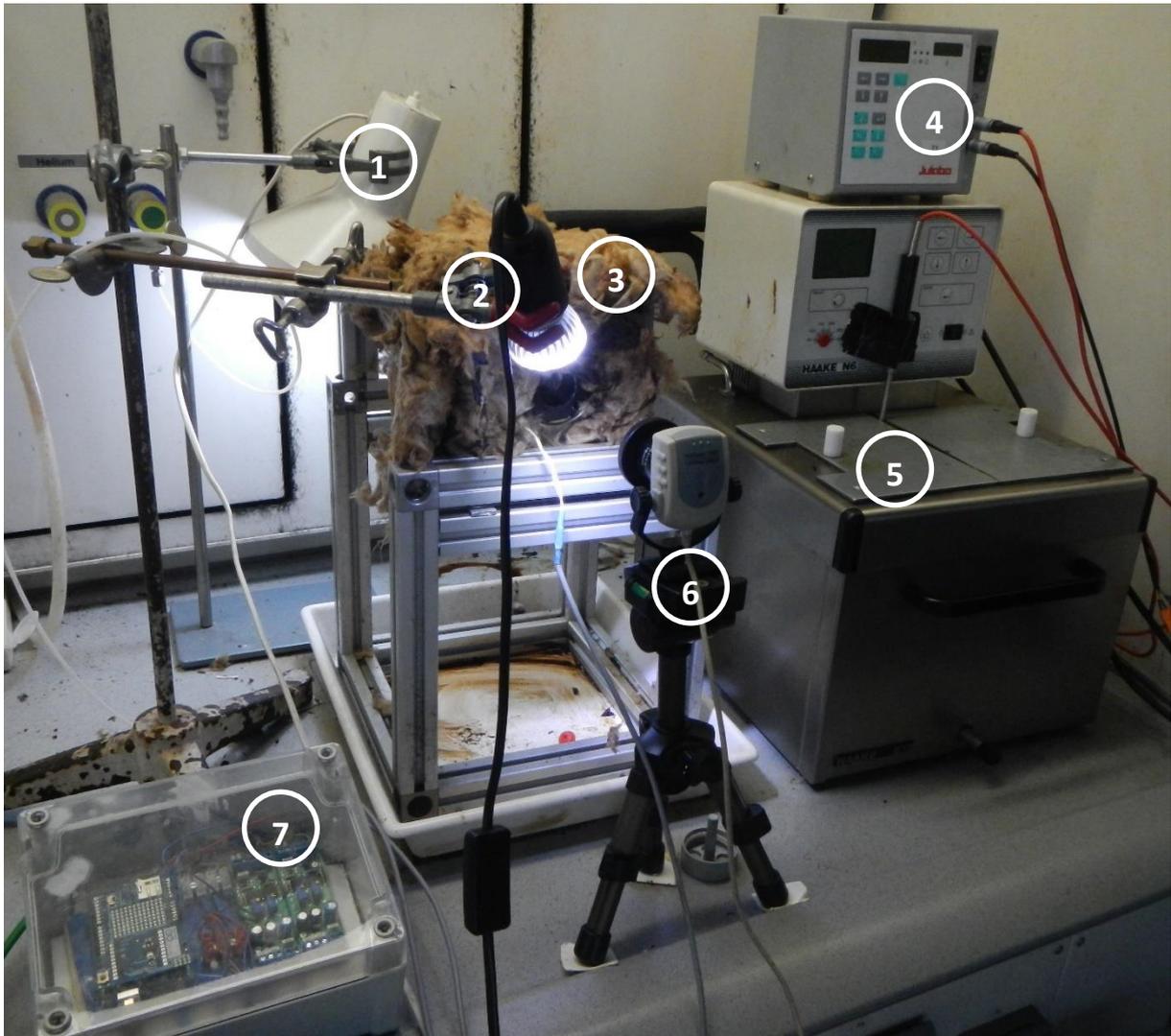


Abbildung 34: Komplette Versuchsapparatur

- 1... 7W LED Lampe
- 2... 4W LED Lampe
- 3... Reaktor mit Wärmeisolierung
- 4... Thermostat Julabo LC4
- 5... Thermostat Haake N6 mit Badgefäß B12
- 6... Moticon Kamera auf festgeklebtem Stativ
- 7... Messgerät Arduino Uno

### 4.1.1. Reaktor

Sichtzellen haben den Vorteil, dass der Reaktionsablauf auch optisch mitverfolgt werden kann, um mehr über die Reaktion zu erfahren und neue wichtige Erkenntnisse zu erlangen.

Der für diese Arbeit verwendete Reaktor besteht aus einem beheizbaren Aluminiumblock, in dessen Inneren sich eine zylindrische Hochdruck-Sichtzelle befindet.



Abbildung 35: Beheizbarer Aluminiumblock<sup>99</sup>

Der in Abbildung 35 dargestellte Aluminiumblock besteht aus vier Segmenten, die mit Kupferrohren versetzt sind. Mit Hilfe dieser Kupferrohre kann der Aluminiumblock aufgeheizt werden. Damit die Rohre hohen Temperaturen standhalten können, wurden sie mit Sn97Cu3 verlötet.<sup>100</sup> Der Block ist 151 mm breit sowie hoch und 118 mm tief.<sup>101</sup> Im Aluminiumblock befinden sich drei Bohrungen, um den Zylinder mit Verschraubungen zu fixieren und um Rohrleitungen zur Sichtzelle zu ermöglichen. In diesen Aluminiumblock wird die in Abbildung 36 gezeigte Hochdruck-Sichtzelle eingeführt.

---

<sup>99</sup> Haiböck (2015) S. 21.

<sup>100</sup> Vgl. Haiböck (2015) S. 23.

<sup>101</sup> Vgl. Haiböck (2015) S. 21.

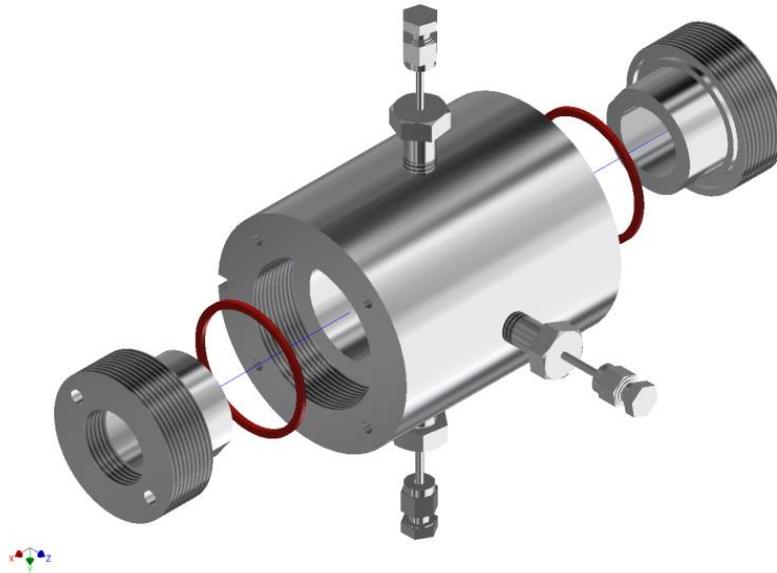


Abbildung 36: Hochdruck-Sichtzelle<sup>102</sup>

Der Edelstahlzylinder mit der Werkstoffnummer 1.4571 ist 108 mm lang und hat einen Außendurchmesser von 95 mm.<sup>103</sup> Der Edelstahl der Sichtfensterverschraubungen hat die Werkstoffnummer 1.4980. Die Sichtfenster sind aus Saphirglas von SITEC. Das Volumen der Sichtzelle beträgt 44 ml und sie ist für eine Betriebstemperatur bis zu 200 °C sowie einem Betriebsdruck bis zu 200 bar ausgelegt.<sup>104</sup> In Abbildung 36 sind drei Verschraubungen mit Rohren zu sehen. Die nach unten gerichtete Rohrleitung wurde für die Versuche in dieser Arbeit nie verwendet. Die seitliche Rohrleitung wurde zur Stickstoffspülung der Zelle genutzt. Weitere Informationen diesbezüglich folgen in Kapitel 4.2. Das nach oben gerichtete Rohr diente zum Anschluss des Manometers.

Abbildung 37 zeigt ein Bild des Reaktors in zusammengebauter Form und mit Feed.

---

<sup>102</sup> Holzweber (2015) S. 10.

<sup>103</sup> Vgl. Haiböck (2015) S. 21.

<sup>104</sup> Vgl. Holzweber (2015) S. 10.



Abbildung 37: Frontansicht des Reaktors mit Feed

Um die Wärmeverluste an die Umgebung so gering wie möglich zu halten, wird der Reaktor, wie in Abbildung 34 ersichtlich, mit Dämmwolle umhüllt. Nur die Sichtfenster werden freigehalten.

### 4.1.2. Heizung

Der Reaktor wird, wie in Kapitel 4.1.1 erwähnt, über die Kupferrohre aufgeheizt. Die Kupferrohre des Reaktors und das Haake Badgefäß B12 sind, wie in Abbildung 38 zu sehen, über isolierte Edelstahlrohre miteinander verbunden. Im Haake Badgefäß B12 ist neben der Heizung eine Pumpe inkludiert.<sup>105</sup> Diese kann das verwendete Wärmeträgeröl Tool therm SH 3 durch die Rohre befördern.<sup>106</sup> Tool therm SH 3 kann bis zu 360 °C aufgeheizt werden.<sup>107</sup> Mittels eines Temperatursensors im Wärmeträgeröl misst der Thermostat von Julabo die Ist-Temperatur des Öles. Die Soll-Temperatur kann auf eine Kommastelle genau eingestellt werden.<sup>108</sup>

---

<sup>105</sup> Vgl. Gemini BV (o.J.) online.

<sup>106</sup> Vgl. Haiböck (2015) S. 24.

<sup>107</sup> Vgl. TOOL-TEMP AG (o.J.) online.

<sup>108</sup> Vgl. JULABO GmbH (o.J.) online.



Abbildung 38: Verbindung zwischen Haake Badgefäß B12 und Aluminiumblock<sup>109</sup>

### 4.1.3. Arduino Uno

Arduino Uno ist ein Mikrocontroller, der während des Versuches die Reaktionstemperatur aufzeichnet. In Kapitel 4.2 sind diesbezüglich weitere Erläuterungen und eine Abbildung zu finden. In zehn Sekunden Intervallen wird die Temperatur mit zwei Kommastellen in °C von der Open-Source-Software in ein Textdokument geschrieben.

### 4.1.4. Manometer

Es wurde ein analoges Manometer der Marke WIKA vom Typ 213.53 verwendet. Das Manometer hat einen Anzeigen-Außendurchmesser von 63 mm und zeigt Drücke zwischen 0 und 16 bar an. Zudem ist das Manometer für eine Betriebstemperatur von -20°C bis +60°C ausgelegt. Da der Reaktor für Temperaturen bis 200 °C gedacht ist, wurde zwischen Reaktor und Manometer ein Verbindungsrohr von 25 cm Länge geschraubt.<sup>110</sup>

---

<sup>109</sup> Haiböck (2015) S. 24.

<sup>110</sup> Vgl. WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG (o.J.) online.

## 4. Versuche

### 4.1.5. Kameras

Für die ersten Versuche wurde die in Abbildung 39 gezeigte Panasonic Lumix DMC-TZ8 verwendet.

Tabelle 12: Auszug aus dem Datenblatt der Panasonic Lumix DMC-TZ8<sup>111</sup>

#### Panasonic Lumix DMC-TZ8

##### Aufnahmeeigenschaften

Megapixel:	12,0
Auflösung:	4.000 x 3.000
Sensortyp und -größe:	CCD, 1/2,33 Zoll
Bild-Format:	JPEG

##### Optik:

Zoom optisch:	12,0fach
Brennweite (KB):	25 – 300 mm
Blende (w/t):	3,3 / 4,9
Schärfbereich normal:	50 cm bis $\infty$
Schärfbereich Makro:	3 cm



Abbildung 39: Kamera Panasonic Lumix DMC-TZ8<sup>112</sup>

Die Kamera Panasonic Lumix DMC-TZ8 eignet sich, da sie einen manuellen Belichtungsmodus besitzt. Bei diesem Aufnahmemodus können beliebige Werte für die Blende und die Verschlusszeit eingestellt werden<sup>113</sup>. Bei fest eingestellten Werten sind die Farben auf den Fotos, die während eines Versuches aufgenommen werden, miteinander vergleichbar.

In Kapitel 0 wird beschrieben wie mit Hilfe der Panasonic Lumix Kamera wichtige Einstellungen ausprobiert und somit die nötigen Voraussetzungen für die auszuwertende Versuchsserie geschaffen wurden. Bei längeren Versuchen wurde beobachtet, dass sich die Lichtverhältnisse in der Umgebung verändern und dies Einfluss auf die Fotos hat. Daher wurde, wie in Kapitel 4.1 erläutert, der Abzug, in dem die Sichtzelle steht, komplett abgedunkelt. Der Auslöser der Panasonic Lumix DMC-TZ8 konnte auf diese Weise nicht mehr betätigt werden.

Moticam 1000 ist eine Kamera, die mit USB2.0 an einen Computer angeschlossen wird und mit dem Programm Motic Images Plus 2.0 ML Fotos automatisch erfasst und auf den

<sup>111</sup> dkamera Das Digitalkamera-Magazin (o.J.b) online.

<sup>112</sup> dkamera Das Digitalkamera-Magazin (o.J.a) online.

<sup>113</sup> Vgl. Panasonic (o.J.) S. 58.

## 4. Versuche

---

Computer überträgt. Darüber hinaus ist eine automatische Erfassung der Fotos weniger stör- und fehleranfällig. Beim Auslösen der Panasonic Kamera gab es die Gefahr der Positionsveränderung und Unterschiede in den Zeitintervallen. Aus diesen Gründen wurde die Moticam 1000 für die auszuwertende Versuchsserie eingesetzt.

### Moticam 1000

Tabelle 13: Auszug aus dem Datenblatt der Moticam 1000<sup>114</sup>

#### Aufnahmeeigenschaften

Megapixel:	1,3
Auflösung:	1280 x 1024
Sensortyp und -größe:	CMOS, 1/3 Zoll
Bild-Format:	BMP, JPEG, SFC, TIFF



115



116

Abbildung 40: Moticam 1000

Die Megapixel und Auflösung der Moticam 1000 liegen deutlich unter der Panasonic Lumix DMC-TZ8, allerdings reichen diese Werte für die Auswertung in dieser Arbeit vollkommen aus.

---

<sup>114</sup> Northern Focus Optical (o.J.) online.

<sup>115</sup> Northern Focus Optical (o.J.) online.

<sup>116</sup> Walker (2008) online.

### Motic Images Plus 2.0 ML

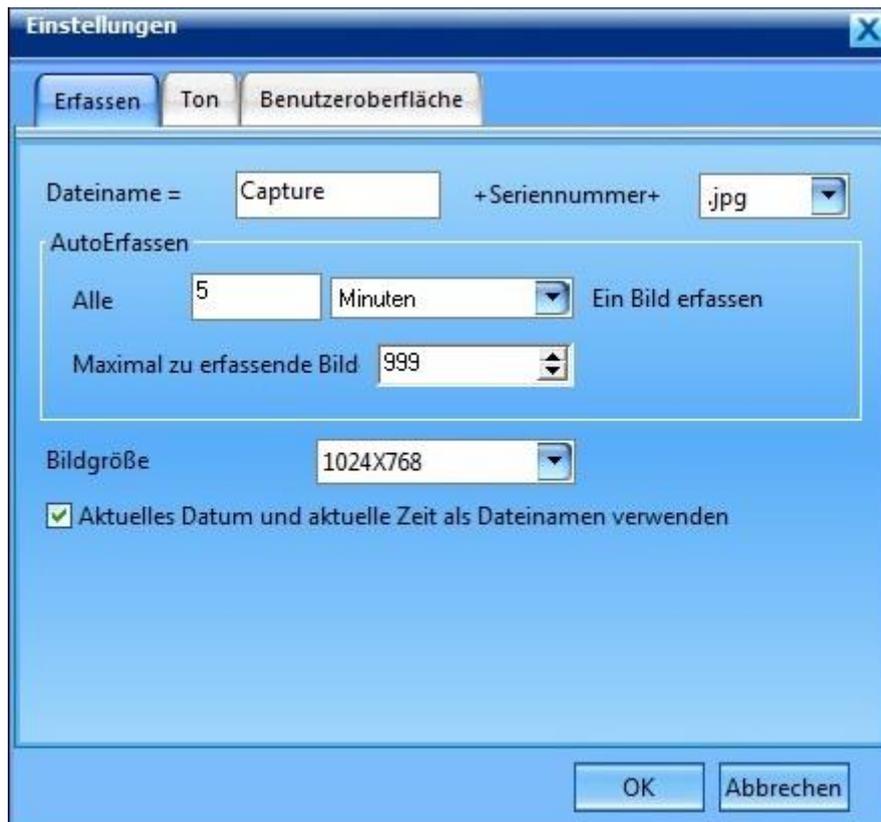


Abbildung 41: Motic Images Plus 2.0 ML Einstellungen zur automatischen Bilderfassung

Mit Hilfe der Software Motic Images Plus 2.0 ML konnte in den Einstellungen festgelegt werden, dass alle fünf Minuten ein Foto aufgenommen wird. Die Bildgröße wurde auf 1024x768 Pixel und das Bildformat auf JPEG gestellt. Der Dateiname setzt sich aus dem Datum und der Uhrzeit zusammen, somit ergibt sich zum Beispiel 20160327\_133119.jpg.

#### 4.1.6. Beleuchtung

Um beim Fotografieren gute Lichtverhältnisse zu schaffen, wurden zwei Lichtquellen montiert. Eine 7W LED Bulb E27 Thermoplastik PREMIUM Kaltweiß<sup>117</sup> Lampe wurde hinter dem Reaktor und eine 4W E27 LED Lampe 230V Spot Kaltweiß<sup>118</sup> Lampe vor dem Reaktor aufgestellt. In Tabelle 14 sind die technischen Daten der Lampen zusammengefasst. Die 7W LED Bulb E27 Thermoplastik PREMIUM Kaltweiß Lampe hat die Artikelnummer SP1824 und die 4W E27 LED Lampe 230V Spot Kaltweiß Lampe wird durch die Artikelnummer SP1303 gekennzeichnet.

---

<sup>117</sup> OptonicaLED (o.J.b) online.

<sup>118</sup> OptonicaLED (o.J.a) online.

## 4. Versuche

---

Artikelnummer	Hersteller	Leistung in W	Nennlichtstrom in lm	Farbe	Farbtemperatur in K
<b>SP1824</b>	Optonica LED	7	560	Kaltweiß	6000
<b>SP1303</b>	Optonica LED	4	360-400	Kaltweiß	6500

Tabelle 14: Technische Daten der LED Lampen (siehe Fußnoten 117 und 118)

Es wurden Kaltweiß Lampen gewählt, da ihre Farbtemperatur dem Sonnenlicht zur Mittagszeit am nächsten kommt. Warmweiß liegt bei 2700 Kelvin und Neutralweiß bei 3000-4000 Kelvin.<sup>119</sup> „Bei 6500 Kelvin ist die Farbe des Lichtes neutral“<sup>120</sup> und dadurch ist eine der Wirklichkeit entsprechende Farbwiedergabe besser möglich.

### 4.2. Versuchsbeschreibung

Um die Zelle des Reaktors vor Korrosion zu schützen, wird zum abgewogenen Feed abgekochtes, destilliertes Wasser hinzugegeben. Nach dem Verschließen des Reaktors wird dieser mit Stickstoff gespült. Zum einen um einen Sauerstoffausschluss zu garantieren, zum anderen um die Rohrleitungen frei zu blasen oder eine Verlegung der Rohröffnungen durch den Feed zu verhindern. Bei Verlegung der oberen Rohröffnung ist das Manometer nicht imstande den Druck in der Sichtzelle zu messen. Der Reaktor wird nun, wie in Abbildung 38 zu sehen, mit dem Haake N6 Thermostat verbunden. Um den Wärmeverlust an die Umgebung so gering wie möglich zu halten, wird eine Isolierung aus Glaswolle am Reaktor angebracht. Diese Isolierung deckt alle sechs Außenflächen ab und enthält, wie in Abbildung 42 zu sehen, zwei Löcher um die optische Zelle sehen zu können. Ein Temperatursensor wird zwischen dem Aluminium-Gehäuse und dem Stahlzylinder eingeführt. In Abbildung 43 ist die entsprechende Öffnung markiert und in Abbildung 42 ist der eingeführte Temperatursensor zu sehen.

---

<sup>119</sup> Vgl. Energie-Umwelt.ch (o.J.) online.

<sup>120</sup> IVENT (2016) online.



Abbildung 42: Frontansicht des Reaktors mit Wärmeisolierung und Temperatursensor

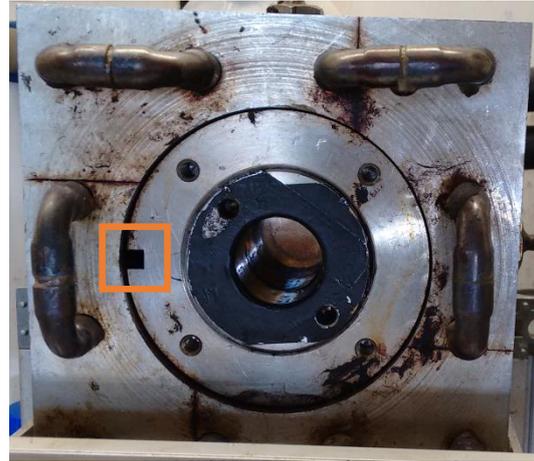


Abbildung 43: Frontansicht des Reaktors mit Markierung für die Temperatursensoreinführung

Als nächstes wird das Manometer angeschraubt. Die Moticom 1000 wird auf dem Stativ fixiert und an den Computer angeschlossen. Das erste Foto vom Inhalt der Sichtzelle wird vor Reaktionsbeginn gemacht. Mit dem Einschalten des Thermostats sowie der Pumpe wird der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Gleichzeitig wird Arduino Uno gestartet, um den Temperaturverlauf zu beobachten und aufzuzeichnen. Ab einer Temperatur von 150 °C wird im Programm Motic Images Plus die automatische Bilderfassung gestartet. Sobald die erwünschte Temperatur erreicht ist, startet die Zeitmessung. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Pumpe ausgeschaltet. Erst nachdem der Reaktor ausgekühlt ist, wird er geöffnet, um das Produkt zu entnehmen. Da der Reaktor mehrere Stunden benötigt, um auf Raumtemperatur auszukühlen, wurde der Reaktor über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag ausgeleert. Das Reaktionswasser wurde mit Hilfe einer Spritze aus dem Reaktor entnommen und mittels eines Messzylinders die Menge bestimmt. Die Masse wird nass abgewogen, für mindestens 10 Tage im Abzug zur Trocknung gelagert und wieder gewogen. Anschließend wurde die Probe zusätzlich für eine Stunde in einem Trockenschrank bei 104 °C getrocknet, dies brachte bei der Massenbestimmung jedoch nur eine Veränderung in der zweiten Nachkommastelle und wurde demnach vernachlässigt. Der getrocknete Feed wurde gemahlen und an das mikroanalytische Laboratorium der Universität Wien zur Elementaranalyse geschickt.

## 4. Versuche

---

### 4.3. Versuchsdurchführung

Um die besten Voraussetzungen für die Durchführung der Versuchsserie zu schaffen, waren einige Probeversuche notwendig. Das folgende Kapitel beschreibt diesen Prozess und erläutert die endgültigen Einstellungen. Zuletzt werden der ausgewählte Feed und die Prozessparameter der Versuchsserie dargestellt.

#### 4.3.1. Watte

Um einen großen Farbunterschied zwischen Reaktionsanfang und Reaktionsende zu ermöglichen, sollte das Rohmaterial so hell wie möglich und am besten sogar weiß sein. Daher wurde Watte als Feed gewählt. Jedoch war es, wie in den folgenden Abbildungen ersichtlich, schwierig den Carbonisierungsprozess fotografisch festzuhalten.

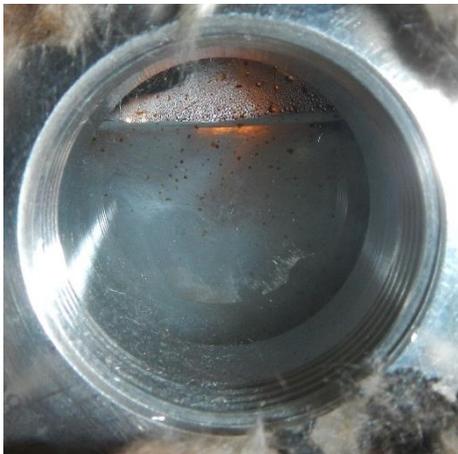


Abbildung 44: Anfang Probeversuch Watte (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 45: Ende Probeversuch Watte (Panasonic DMC-TZ8)

In Abbildung 44 ist die optimale weiße Farbe erkennbar und die Watte füllt die Sichtzelle schön aus. Jedoch zerfällt die Struktur der Watte während der Carbonisierung und am Reaktionsende liegt die poröse Hydrokohle am Boden der Sichtzelle. Wie in Abbildung 45 zu sehen, fällt es schwer die Farbe des Feeds zu analysieren. Des Weiteren ist der Feed durch das langsame Zusammenfallen in Bewegung und dadurch ist es nicht möglich die Farbe an ein und derselben Stelle zu ermitteln. Dies könnte zu Fehlern in der Analyse führen und daher wurde der Feed Watte für die folgende Versuchsserie verworfen.

## 4. Versuche

### 4.3.2. Bambusstäbchen

Als zweiter Feed wurden wegen der hellen Farbe Bambusstäbchen ausprobiert. Leider stellte sich auch dies als problematisch heraus.



Abbildung 46: Bambusstäbchen  $t = 0$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 47: Bambusstäbchen  $t = 23$  min (Panasonic DMC-TZ8)

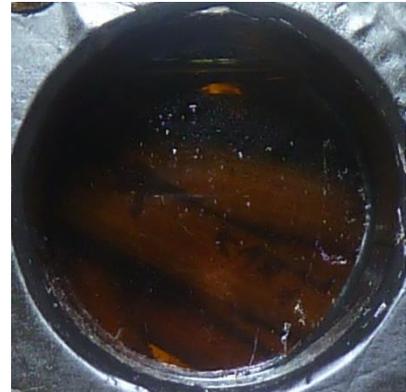


Abbildung 48: Bambusstäbchen  $t = 31$  min (Panasonic DMC-TZ8)

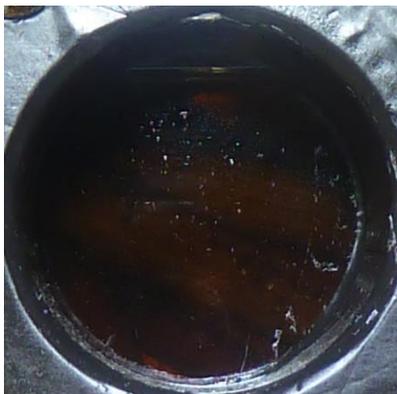


Abbildung 49: Bambusstäbchen  $t = 36$  min (Panasonic DMC-TZ8)

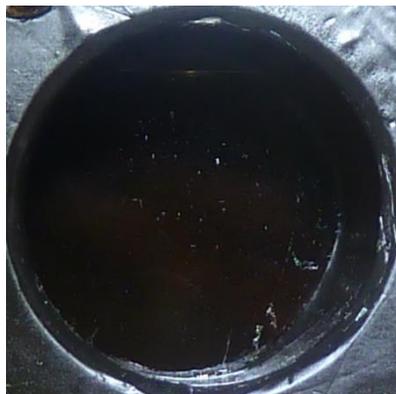


Abbildung 50: Bambusstäbchen  $t = 48$  min (Panasonic DMC-TZ8)

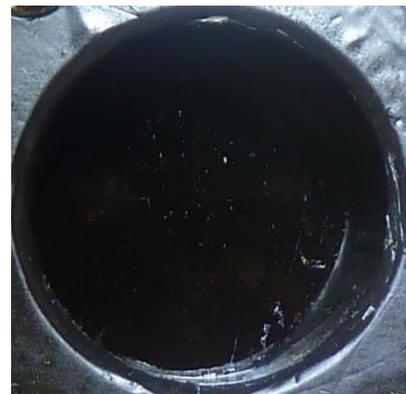


Abbildung 51: Bambusstäbchen  $t = 111$  min (Panasonic DMC-TZ8)

Nach 48 Minuten sind die Holzstäbchen auf den Fotos nicht mehr erkennbar. Nach Öffnen des Reaktors war sichtbar, dass dieser Umstand durch eine Belegung der Scheiben verursacht wurde. Auf beiden Glasscheiben befand sich eine dünne, schwarze, blickdichte, klebrige Schicht, die leicht lösbar war (Abbildung 52). Vermutlich handelte es sich dabei um höhere Kohlenwasserstoffe, welche sich wegen des Temperaturunterschiedes an der Scheibe anlagerten.



Abbildung 52: Verschmutztes Sichtzellenglas

### 4.3.3. Holzspäne

Als dritter Rohstoff wurden Holzspäne getestet. Die Holzspäne stammen von einer Fichte. Die gelbliche Farbe ist hell genug, die Struktur bleibt während der hydrothermalen Carbonisierung erhalten und fällt somit nicht in sich zusammen. Im Gegensatz zur Watte und den Bambusstäbchen stellten sich die Holzspäne als gut geeignet heraus.

Um den Reaktionsverlauf von Holzspänen bei der hydrothermalen Carbonisierung besser nachvollziehen zu können, zeigt Diagramm 1 die chemische Zusammensetzung von Fichte. In einer Fichte macht Cellulose den größten Anteil aus, Hemicellulose und Lignin liegen in ähnlicher Menge vor. Extraktstoffe sind unter anderem Harze, Fette, Proteine sowie Gerbstoffe und der Anteil dieser Verbindungen ist im Fichtenholz sehr gering.

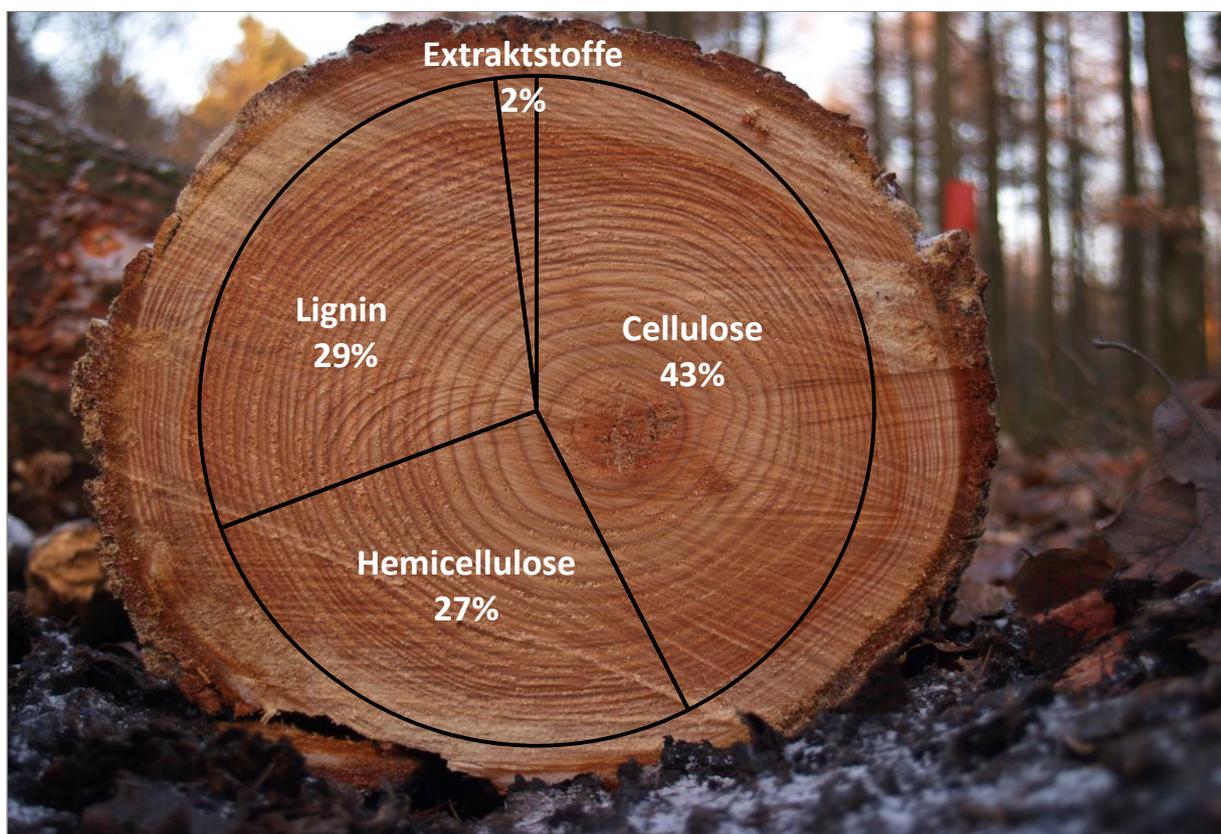


Diagramm 1: Chemische Zusammensetzung von Fichte<sup>121, 122</sup>

---

<sup>121</sup> Wikipedia (2016c) online.

<sup>122</sup> Vgl. Gruber (2012) online.

### 4.3.4. Einstellungen

Der erste fotografische Erfolg gelang mit dem Feed Holzspäne. Um repräsentative Fotos zu erhalten, waren einige Versuche notwendig.

Die Beleuchtung ist von großer Bedeutung. Da die Apparatur in einem Abzug steht, muss für genügend Helligkeit gesorgt werden. Ohne eine Lampe hinter dem Reaktor waren die Fotos sehr dunkel und die Farbe des Feeds nicht erkennbar. Im nächsten Schritt wurde untersucht wie sich eine Lampe vor dem Reaktor auf die Fotografie auswirkt. Beim Vergleich der Abbildung 53, die ohne Lampe vor dem Reaktor aufgenommen wurde, mit der Abbildung 54, die mit Lampe vor dem Reaktor aufgenommen wurde, ist eine Verbesserung durch die vordere Beleuchtung zu erkennen. Allerdings reflektiert der Edelstahl stark, wie in Abbildung 54 erkennbar. Um dem entgegenzuwirken, wurde das Abkleben mit schwarzem Klebeband getestet. Da dies, wie in Abbildung 55 zu sehen, Verbesserung brachte, wurde die Sichtzellenverschraubung mit einem matt schwarzen bis zu 200° C hitzebeständigem Aluminiumklebeband<sup>123</sup> abgedeckt. In Abbildung 56 sind des Weiteren Spiegelungen an der Glasscheibe zu sehen. Nach einiger Internetrecherche fand sich die einfache, aber wirksame Methode Haarspray auf die Glasscheibe zu sprühen.<sup>124</sup> Werden Abbildung 56 und beispielhaft Abbildung 57 miteinander verglichen, ist die damit bewirkte Verbesserung leicht erkennbar. Um die Farben auf den Fotos so authentisch wie möglich einzufangen, wurden Kaltweiß LED Lampen verwendet. Dies wurde bereits in Kapitel 4.1.6 näher erläutert.

Um die Fotos eines Versuches miteinander vergleichbar zu machen, müssen die Fotos währenddessen immer aus derselben Entfernung und demselben Winkel aufgenommen werden. Zur Hilfe kommt hier ein am Boden des Abzuges festgeklebtes Dreibeinstativ.

---

<sup>123</sup> Vgl. Thomann GmbH (o.J.) online.

<sup>124</sup> Vgl. heise online (2010) online.

## 4. Versuche

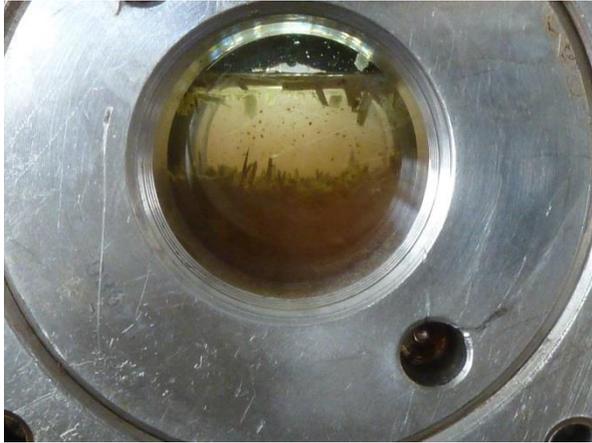


Abbildung 53: Sichtzelle ohne Lampe vor dem Reaktor  
(Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 54: Sichtzelle mit Lampe vor dem Reaktor  
(Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 55: Sichtzelle mit schwarzen  
Testklebebandstreifen (Panasonic DMC-TZ8)

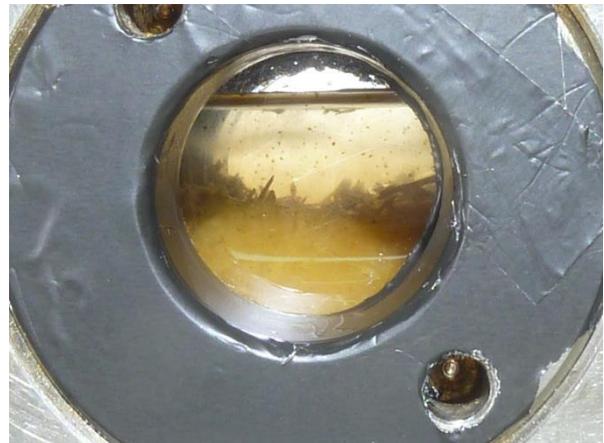


Abbildung 56: Sichtzelle mit matt schwarzem, hitze-  
beständigem Aluminiumklebeband (Panasonic DMC-TZ8)

Holzspäne eignen sich vor allem wegen der hellen Farbe bei Versuchsbeginn. Es folgen sechs Abbildungen, in denen die Farbänderung der Holzspäne während der hydrothermalen Carbonisierung deutlich zu sehen ist. Die dazugehörige vergangene Reaktionszeit steht jeweils unter den Abbildungen. Als Reaktionsbedingung wurden 200 °C und 15 bar gewählt. Die eingestellten Kamerawerte sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Kameraeinstellungen	Wert
Blendenzahl	F/6.3
Belichtungszeit	0.62 s
ISO-Filmempfindlichkeit	ISO-80
Blitzlichtmodus	Kein Blitz

Tabelle 15: Kameraeinstellung beim Probeversuch mit Holzspäne (Panasonic DMC-TZ8)

## 4. Versuche

---

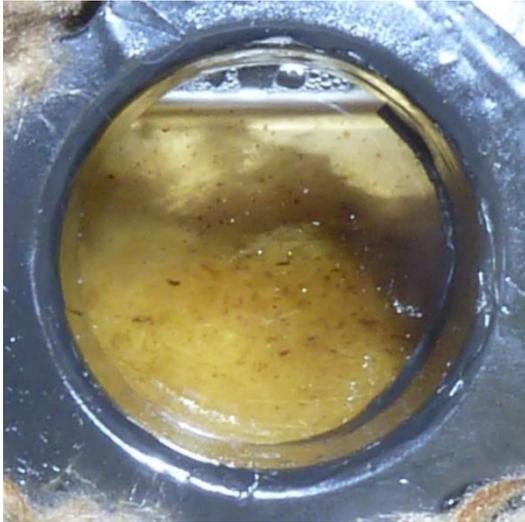


Abbildung 57: Holzspäne Probeversuch  $t = 0$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 58: Holzspäne Probeversuch  $t = 17$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 59: Holzspäne Probeversuch  $t = 32$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 60: Holzspäne Probeversuch  $t = 57$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 61: Holzspäne Probeversuch  $t = 78$  min (Panasonic DMC-TZ8)



Abbildung 62: Holzspäne Probeversuch  $t = 111$  min (Panasonic DMC-TZ8)

## 4. Versuche

Während Abbildung 57 den gewohnten Gelbton der Holzspäne zeigt, ist der Feed in Abbildung 62 dunkelbraun. Jede Farbe kann mit den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau nachgebildet werden. Daher beschreiben Grafikprogramme einen Farbpixel über ihren Rotanteil R, Grünanteil G und Blauanteil B. Im RGB-Farbraum sind mit einer Farbtiefe von 8 Bit 256 Sättigungswerte möglich, dadurch können mit den drei Grundfarben 16,7 Millionen Farben dargestellt werden.<sup>125</sup> Da es zu komplex wäre alle drei Grundfarben bei allen Fotos miteinander zu vergleichen, wurden die Fotos zuerst in Schwarzweiß umgewandelt, um sie gegenüberstellen zu können. Der Vorteil bei Schwarzweiß-Fotos liegt darin, dass jeder Grauton ebenso mit den Grundfarben Rot, Grün und Blau beschrieben wird, jedoch diese drei Werte immer gleich groß sind. Je dunkler der Grauton, desto kleiner die R-, G-, B-Werte und umgekehrt je heller der Grauton, desto höher die R-, G-, B-Werte. Die untere Grenze stellt die Farbe Schwarz mit RGB (0, 0, 0) und die obere Grenze die Farbe Weiß mit RGB (255, 255, 255) dar. Damit diese Zusammenhänge besser vorstellbar sind, wurden im Anhang die Abbildung 74: Farbtiefe und die damit verbundenen Abstufungen =  $2^{\text{Bitanzahl}}$  und die Abbildung 75: Graue Farbtabelle mit zugehörigen RGB Angaben hinzugefügt. Zur Vereinfachung werden die R-, G-, B-Werte in dieser Arbeit in weiterer Folge unter dem Begriff Graustufe zusammengefasst.

Beim Probeversuch mit Holzspänen wurden insgesamt achtzehn Fotos aufgenommen. Jedes wurde in Schwarzweiß transformiert und mit einer Farbpipette in der Mitte des Feeds analysiert. Die Graustufen wurden in Diagramm 2 als blaue und orange Datenpunkte über die Reaktionszeit aufgetragen. Die orangenen Datenpunkte wurden farblich hervorgehoben, da diese zu den Abbildungen 57 bis 62 gehören.

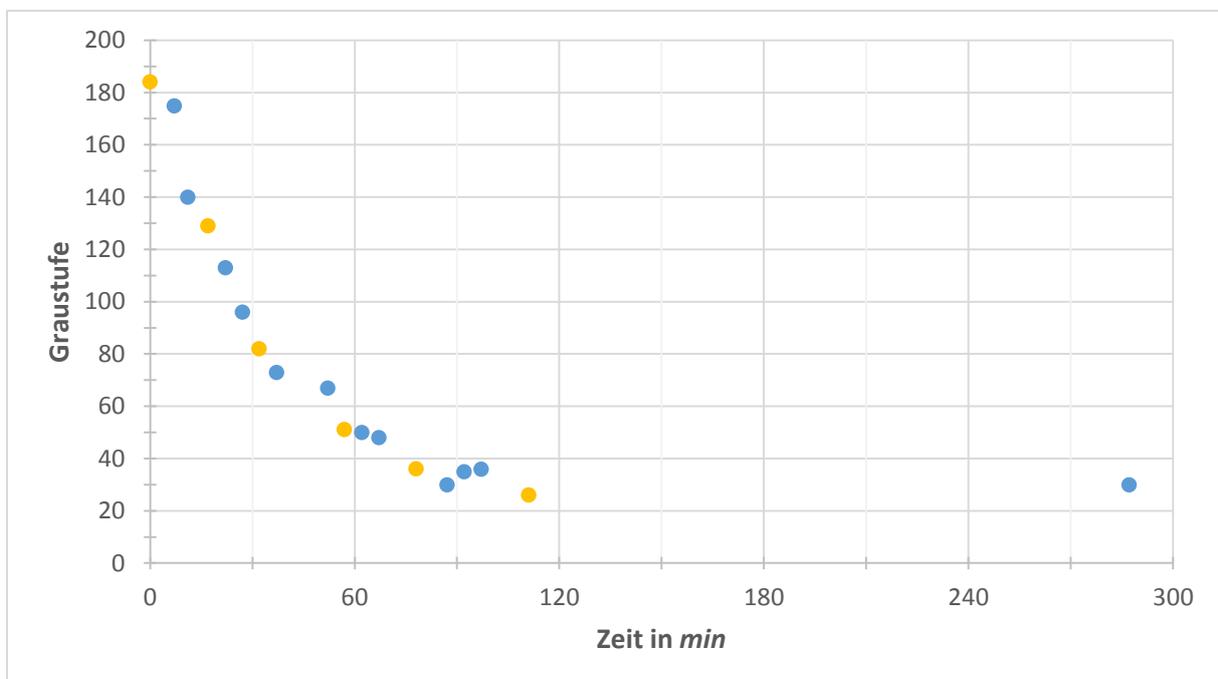


Diagramm 2: Veränderung der Graustufe bei der HTC von Holzspänen (Probeversuch)  
orange: Datenpunkte der Abbildungen 57 bis 62

<sup>125</sup> Vgl. ITWissen.info (o.J.) online.

Die Graustufen fallen während der Carbonisierung gegen 0, das bedeutet je weiter die Carbonisierung voranschreitet, desto mehr erreicht der Feed die Farbe Schwarz. Holzspäne besitzen einen hohen Lignin-Anteil. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, kommt es bei Lignin zu keinen großen strukturellen Veränderungen und somit ist die Carbonisierung größtenteils innerhalb einer Stunde abgeschlossen. Die Datenpunkte in Diagramm 2 geben genau diesen Umstand wieder. Die Farbwerte verändern sich zu Beginn sehr schnell und flachen dann mit fortschreitender Reaktionszeit immer mehr ab. Innerhalb der ersten 60 Minuten passiert der Großteil der Verdunkelung, während die letzten beiden Punkte keine Veränderung mehr zeigen. Somit lieferte der Probeversuch die gewünschten Ergebnisse. Diese Ergebnisse werden in der folgenden Versuchsserie weiter geprüft.

Wie in Kapitel 0 beschrieben, wurde für die ausgewertete Versuchsserie die Moticam 1000 eingesetzt. In Abbildung 63 ist ein Screenshot vom Programm Motic Images Plus 2.0 ML zu sehen. Im Motic Live Bildeinstellungs-Modul kann der Versuch live beobachtet werden. Auf der linken Seite befindet sich ein Register. Dort können die Tabs für die Kameraeinstellung, Farbeinstellung, Kalibrierung und Bilderfassung ausgewählt werden. Die Abbildungen 64 bis 66 zeigen die für die komplette Versuchsserie verwendeten Einstellungen.

#### 4. Versuche

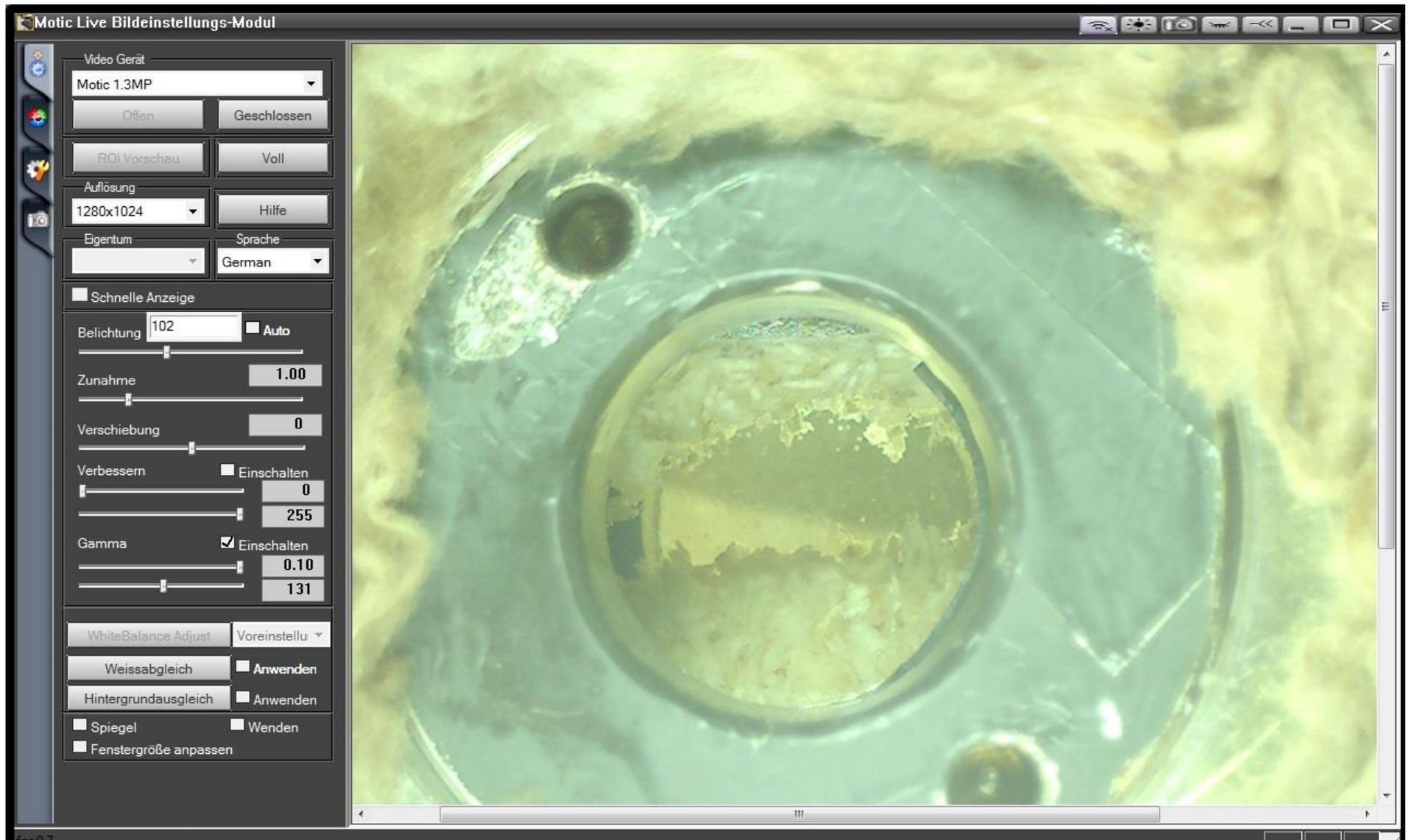


Abbildung 63: Motic Images Plus 2.0 ML Live Bildeinstellungs-Modul zur automatischen Bilderfassung

Die Belichtung wurde manuell immer auf 102 gestellt. Dies lieferte die besten Ergebnisse.



Abbildung 64: Motic Live Kameraeinstellungen



Abbildung 65: Motic Live Farbeinstellungen



Abbildung 66: Motic Live Kalibrierung

## 4. Versuche

---

### 4.3.5. Umfang der Versuchsserie

Kapitel 0 beschrieb bereits, dass der Probeversuch optimal verlief und daher Holzspäne als Feed für die folgende Versuchsserie ausgewählt wurden.

<b>T in °C</b>	<b>t<sub>R,1</sub></b>	<b>t<sub>R,2</sub></b>	<b>t<sub>R,3</sub></b>	<b>t<sub>R,6</sub></b>
<b>180</b>	x		x	x
<b>190</b>	x		x	x
<b>200</b>	x	x	x	x

*Tabelle 16: Umfang der Versuchsserie*

Wie in Tabelle 16 zu sehen, umfasst die Versuchsserie zehn Versuche. Dabei variieren die Temperatur und die Reaktionszeit. Es wurden die Temperaturen 180°C, 190°C und 200°C untersucht. Für jede Temperatur wurden ein einstündiger, ein dreistündiger und ein sechstündiger Versuch durchgeführt. Für die Temperatur von 200°C wurde zusätzlich ein zweistündiger Versuch gemacht.

Als optimaler Reaktorinhalt stellten sich 2 g Holzspäne und 38 ml Wasser heraus. Somit läuft die hydrothermale Carbonisierung mit fünf Massenprozent Biomasse und 95 Massenprozent Wasser ab.

### 5. Auswertung der Versuche

Die während der Versuche aufgenommenen Fotos wurden analysiert und mit den Laborergebnissen in Beziehung gebracht. Das folgende Kapitel erklärt die Methode, mit der die Fotos ausgewertet wurden, und präsentiert die Ergebnisse.

#### 5.1. Methodenbeschreibung

Um die Graustufen des Feeds zu bestimmen, wurden die zwei Graphik Programme IrfanView 4.41 und GIMP 2.8.16 verwendet.

Zu Beginn wurden mit Hilfe der IrfanView Batch-Konvertierung alle Bilder in Schwarzweiß umgewandelt.

Obwohl darauf geachtet wurde die Apparatur so sicher wie möglich aufzubauen, um die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuche zu ermöglichen, ergaben sich zwischen den Versuchen dennoch kleine Abweichungen in den Fotos. Damit konnten die Graustufen nicht an einer für alle Fotos festgelegten x/y Position im Bild bestimmt werden. Daher wurde eine Methode entwickelt, um zumindest immer denselben Bereich des Feeds zu analysieren. Mit dem Werkzeug „elliptische Auswahl“ wurde das Sichtfenster im Programm GIMP nachgezogen und die Einstellung „keine Hilfslinien“ wurde auf Fünftelregel geändert. In Abbildung 67 ist das Viereck markiert, das zur weiteren Analyse herangezogen wurde. Wie in Abbildung 68 zu sehen, wurden mit Hilfe der Zeigerinformationen die X und Y Koordinaten der linken sowie rechten Ecke des Viereckes ermittelt.

Mit diesen Informationen konnten durch die IrfanView Batch Konvertierung diese Vierecke ausgeschnitten werden (Abbildung 69). Beispielhaft sind in der Abbildung 70 die 26 Ausschnitte des Versuches mit 180 °C und einer Stunde Reaktionszeit dargestellt.

Die ausgeschnittenen Vierecke wurden im Programm GIMP auf ihre Graustufe untersucht. GIMP bietet die Möglichkeit bei der Farbpipette die Abtastgröße einzustellen. Abbildung 71 zeigt, dass der Radius der Farbpipette auf 20 gestellt wurde. Wie in Abbildung 71 zu sehen, wurde darauf geachtet das Viereck der Farbpipette an den oberen Rand und in der Mitte der Breite zu setzen. Die Graustufe ist somit der Mittelwert, der in diesem Radius vorhandenen Pixel. Da Luftblasenbildungen zu Verwirbelungen des Feeds führen, ist es von Vorteil einen größeren Bereich statt eines einzelnen Pixels zu beobachten. In einer Excel Tabelle wurden alle Graustufen notiert.

Vor Versuchsbeginn wurde ein Foto für die Kalibrierung aufgenommen. Als Maßstab für alle Versuche wurde das Foto vom ersten Versuch gewählt. Um Fehlern und Abweichungen entgegen zu wirken, wurde bei allen Versuchen die Graustufe des Fotos vor Versuchsbeginn auf den Wert 210 kalibriert. Die entsprechende Differenz beziehungsweise Addition wird auf alle Graustufen des Versuches angewendet.

Das mikroanalytische Laboratorium der Universität Wien analysierte sowohl die eingesetzten als auch die carbonisierten Holzspäne aller Versuche auf die elementaren Bestandteile. Mit den Kohlenstoff- und Wasserstoffwerten können die H/C-Verhältnisse des Ausgangsstoffes

## 5. Auswertung der Versuche

---

und der Reaktionsprodukte berechnet werden. In Kapitel 5.2 sind diese Werte und die dazugehörige kalibrierte Graustufe des letzten Fotos jeden Versuches in Tabelle 18 zu sehen.

## 5. Auswertung der Versuche

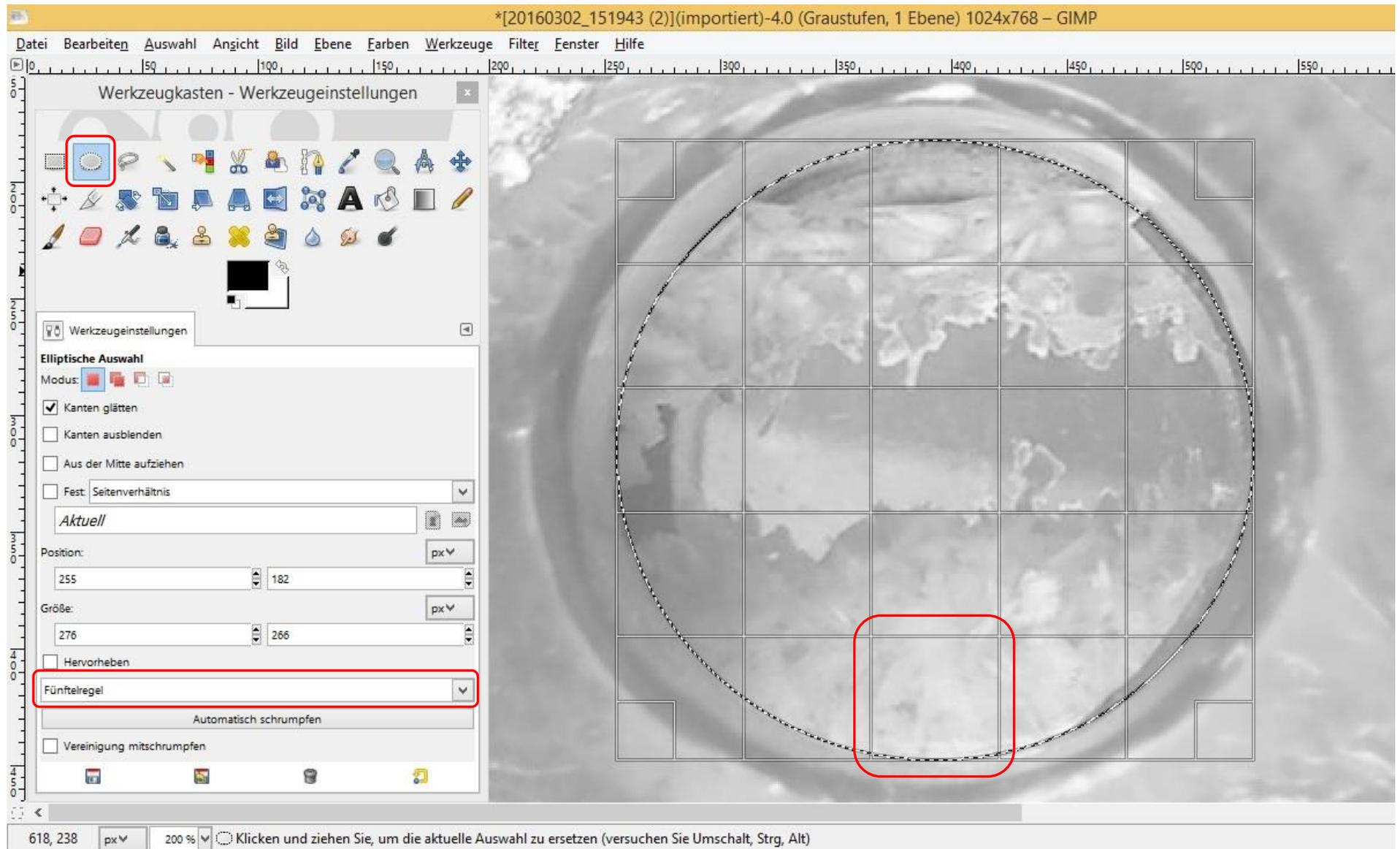


Abbildung 67: Ermittlung des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe des Werkzeugs „elliptische Auswahl“ mit der Einstellung Hilfslinien „Fünftelregel“ in GIMP

## 5. Auswertung der Versuche

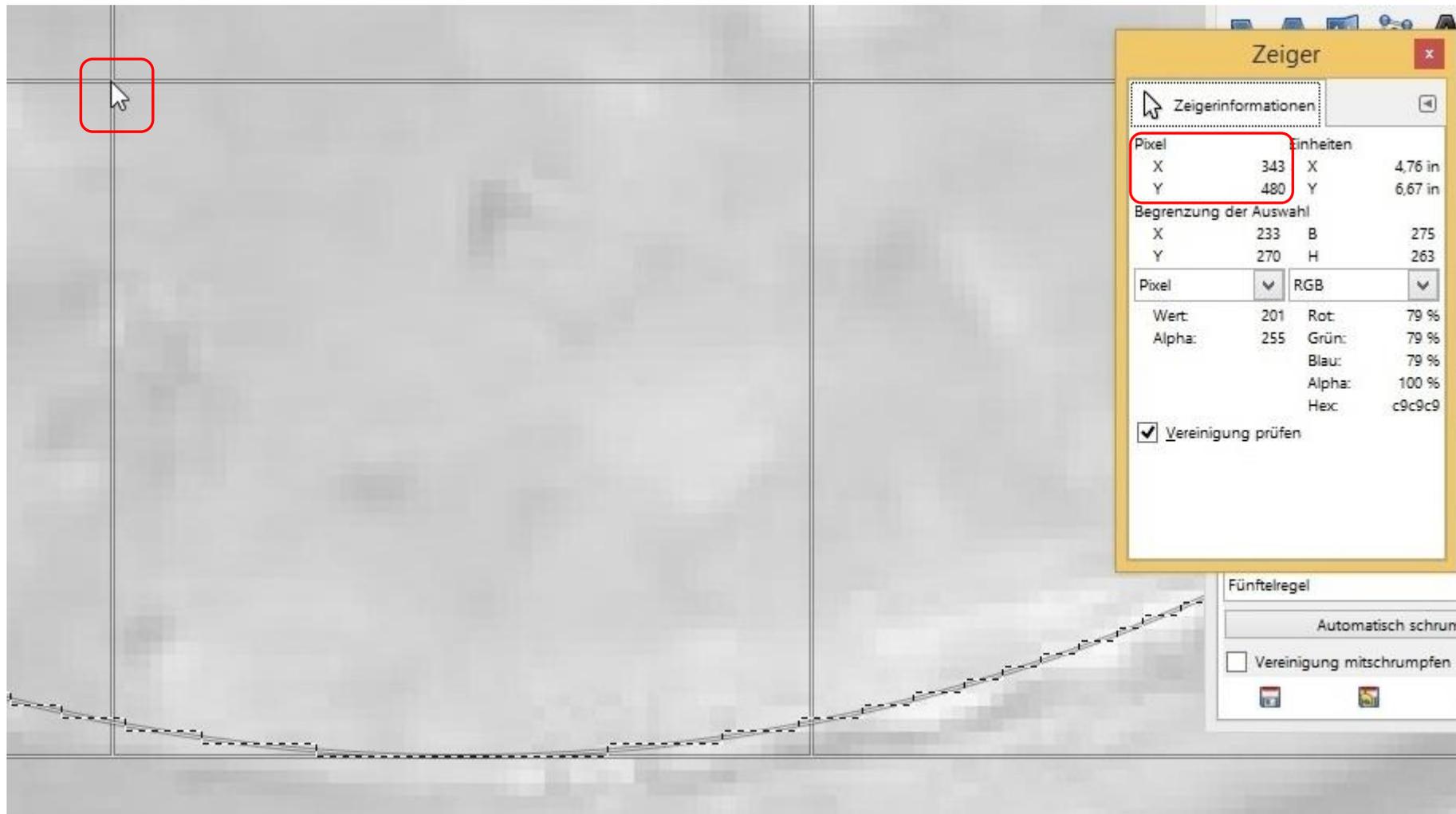


Abbildung 68: Ermittlung der X und Y Koordinaten des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe der Zeigerinformationen in GIMP

## 5. Auswertung der Versuche

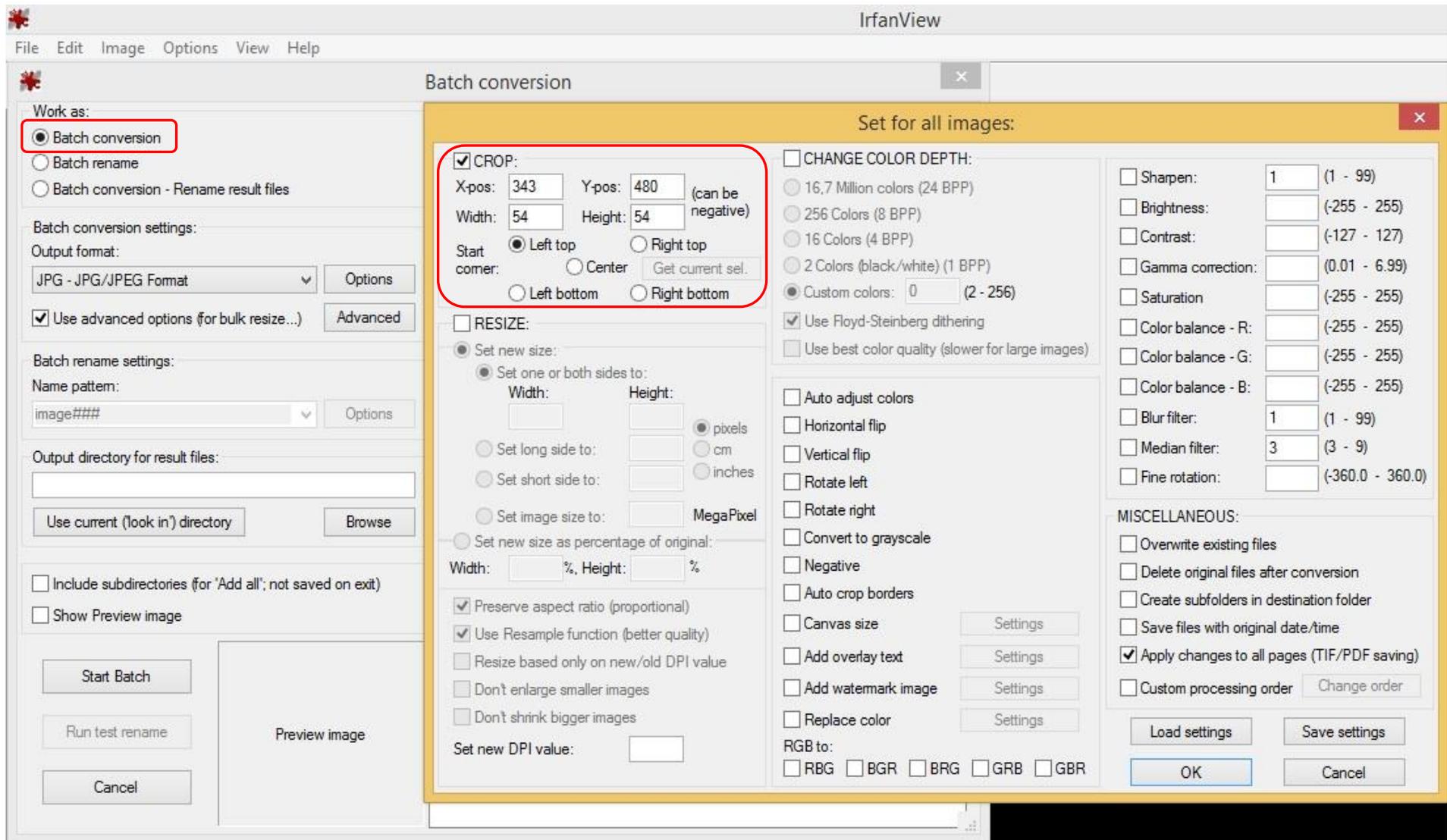


Abbildung 69: Ausschneiden des in der Fotoserie zu analysierenden Bereiches mit Hilfe von IrfanView

## 5. Auswertung der Versuche

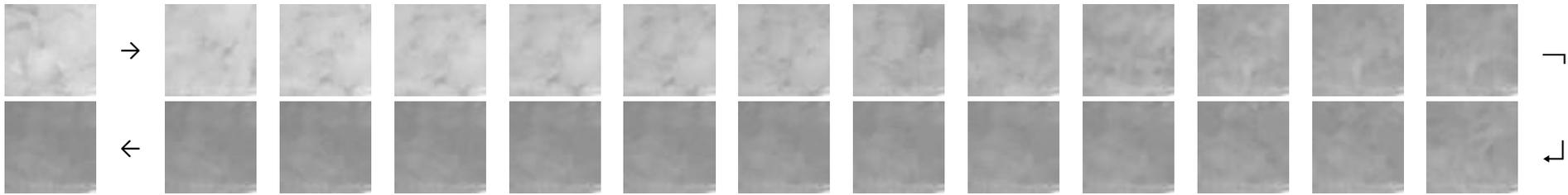


Abbildung 70: 26 Ausschnitte des Versuches mit 180 °C und 1h Reaktionszeit, Zeitspanne zwischen den Fotos beträgt 5 Minuten

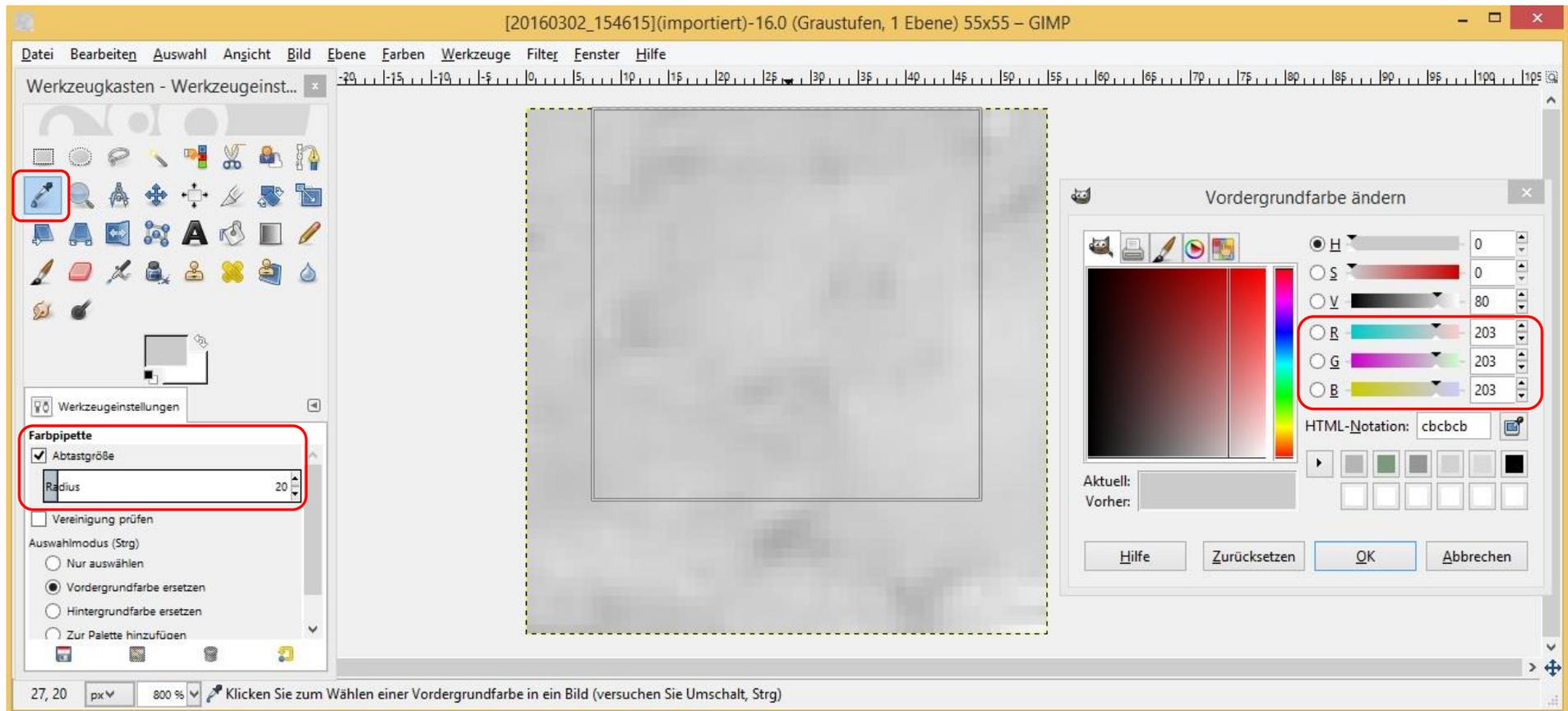


Abbildung 71: Bestimmung der Graustufe eines isolierten Ausschnittes mit Hilfe der Farbpipette mit einem Radius von 20 in GIMP

## 5. Auswertung der Versuche

### 5.2. Ergebnisse

In Tabelle 17 sind die gemessenen Daten der Versuchsserie zusammengefasst. Der Druck wurde am Manometer abgelesen nachdem die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht war. Der trockene Feed wurde gewogen und mit der eingesetzten Menge von 2 g in Beziehung gesetzt. Das Wasser nach dem Versuch setzt sich zusammen aus der Differenz von nassem Feed und trockenem Feed sowie dem aus dem Reaktor entnommenen Wasser. Die daraus resultierte Menge wurde mit den eingesetzten 38 ml verglichen. Da die Temperaturmessung mittels sehr vieler Datenpunkte erfolgt, werden die Temperaturverläufe zur Veranschaulichung in Diagramm 3 dargestellt.

	Einheit	180 °C			190 °C			200 °C			
		1 h	3 h	6 h	1 h	3 h	6 h	1 h	2 h	3 h	6 h
<b>Druck</b>	bar	8	8,4	10,5	11	10	10,75	14,2	13,75	13,8	14
<b>Feed<sub>trocken</sub></b>	g	1,5	1,4	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3
<b><math>\Delta_{\text{Feed}}</math></b>	g	-0,5	-0,6	-0,5	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,6	-0,7	-0,7
<b>Wasser</b>	ml	30	31	27	27	29	24	27	25	21	19
<b><math>\Delta_{\text{Wasser}}</math></b>	ml	-8	-7	-12	-11	-9	-14	-12	-13	-17	-19

Tabelle 17: Gemessene Daten der Versuchsserie mit Holzspäne

Der einstündige und dreistündige Versuch bei 180 °C lief bei 8 bar ab, nur der sechsstündige Versuch wich mit 10,5 bar etwas ab. Bei 190 °C stieg der Druck bis zu 11 bar an und bei 200 °C stellte sich ein Druck um die 14 bar ein. Somit kam es bei einer Steigerung von 10 °C zu einer Erhöhung des Druckes um 3 bar. Der trockene Feed wiegt zwischen 1,3 und 1,5 g, demnach ging in etwa ein Viertel des eingesetzten Feeds in die wässrige Phase über. Die Differenz aus den Werten des Reaktionswassers vor und nach dem Versuch ist negativ. Je höher die Temperatur beziehungsweise der Druck, umso größer wird diese Differenz.



Abbildung 72: Holzspäne nach der HTC und Trocknung (v.l.n.r. 1 h bei 200 °C, 1 h bei 180 °C, 3 h bei 180 °C)

In Abbildung 72 sind drei der gewonnenen Produkte nach der Trocknung zu sehen. Die Holzspäne auf der linken Seite wurden eine Stunde lang bei 200 °C carbonisiert, die in der Mitte ebenfalls eine Stunde aber bei 180 °C und die Holzspäne auf der rechten Seite drei Stunden bei 180 °C. Es sind deutliche Farbunterschiede zwischen den Produkten zu sehen.

Nach Diagramm 3: Temperaturverläufe der Versuchsserie folgt Diagramm 4: Veränderung der Graustufe bei der HTC von Holzspänen. Dazu wurden die Graustufen, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, bestimmt und über die Reaktionszeit aufgetragen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Mengenänderung einer Reaktionskomponente in der dazu benötigten Zeit definiert. In dieser Arbeit wird angenommen, dass die Mengenänderung der Farbänderung entspricht. In Diagramm 5 wurde die Farbänderungsrate und somit die Reaktionsgeschwindigkeit über die Zeit aufgetragen. Diese Annahme gründet auf die in Kapitel 3 ausgeführten Beobachtungen. Die Farbänderungen der Proben standen in Beziehung zum ermittelten Kohlenstoffanteil. Gefestigt wurde die Annahme durch den in Diagramm 6 gezeigten Zusammenhang zwischen dem ermittelten H/C Verhältnis und den Graustufen der Proben. Die Versuche der Serie weisen eine Korrelation mit der Regressionsgerade auf.

Es ist zu beachten, dass die Zeitachsen von Diagramm 3 und Diagramm 4 nicht dieselben sind. In Diagramm 3 wird bei  $t = 0$  und Raumtemperatur die Pumpe zum Befördern des Wärmeträgeröles und somit die Aufheizung des Reaktors gestartet. Demnach setzt sich jede Kurve aus der Aufheizphase und der Phase, in der nach Erreichung der gewünschten Reaktionstemperatur diese gehalten wird, zusammen. Wie in Tabelle 16 zu sehen, wird die Dauer der zweiten Phase mit  $t_{R,x}$  bezeichnet,  $x$  stellt dabei die gewünschte Reaktionszeit dar. Dagegen ist  $t = 0$  in Diagramm 4 der Zeitpunkt des ersten Fotos. Das erste Foto wird, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, bei 150 °C aufgenommen. Demzufolge sind die Kurven in Diagramm 4 länger als  $t_{R,x}$ , aber kürzer als in Diagramm 3. Alle weiteren Diagramme, die von Diagramm 4 abgeleitet wurden, haben dieselbe Kurvenlänge beziehungsweise dieselbe Zeitachse.

Da die Kurven in Diagramm 4 und Diagramm 5 länger als  $t_{R,x}$  sind und um die Versuchsverläufe besser nachvollziehen zu können, wurden Temperaturbereiche in beiden Diagrammen markiert. Die Diagramme wurden in drei Temperaturbereiche unterteilt. Der erste Bereich startet mit dem ersten Foto und endet mit der benötigten Temperatur für die Hydrolyse von Cellulose, der zweite Bereich endet mit der Erreichung von 180 °C. Somit ist die Temperatur im letzten Bereich 180 °C oder höher. Die Zeiten für die Grenzen wurden gemittelt, dabei wurden nur die Versuche bei 200 °C und  $t_{R,1}$  sowie  $t_{R,2}$  ausgenommen, da ihre Aufheizkurven ein wenig von den anderen abweichen.

## 5. Auswertung der Versuche

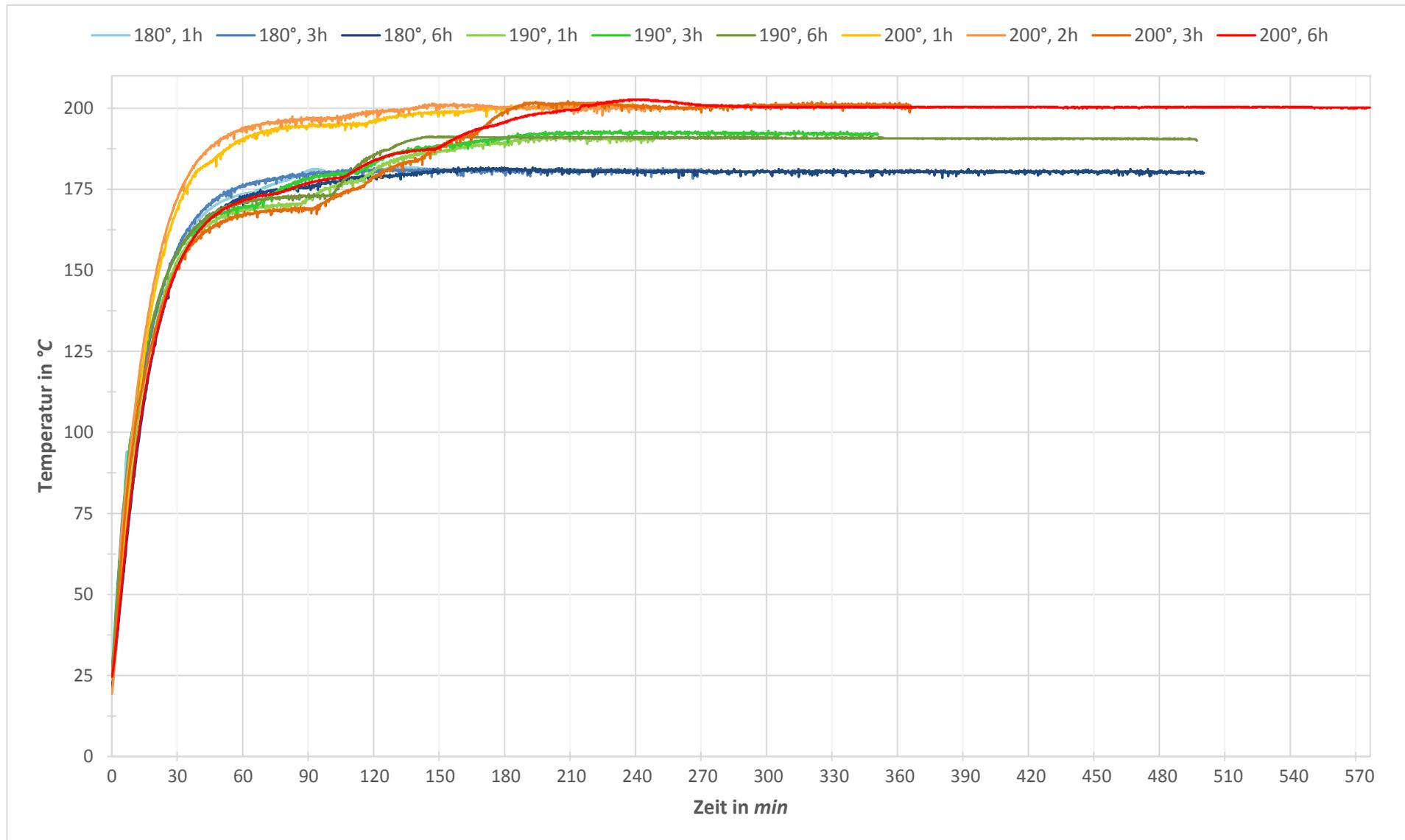


Diagramm 3: Temperaturverläufe der Versuchsserie

## 5. Auswertung der Versuche

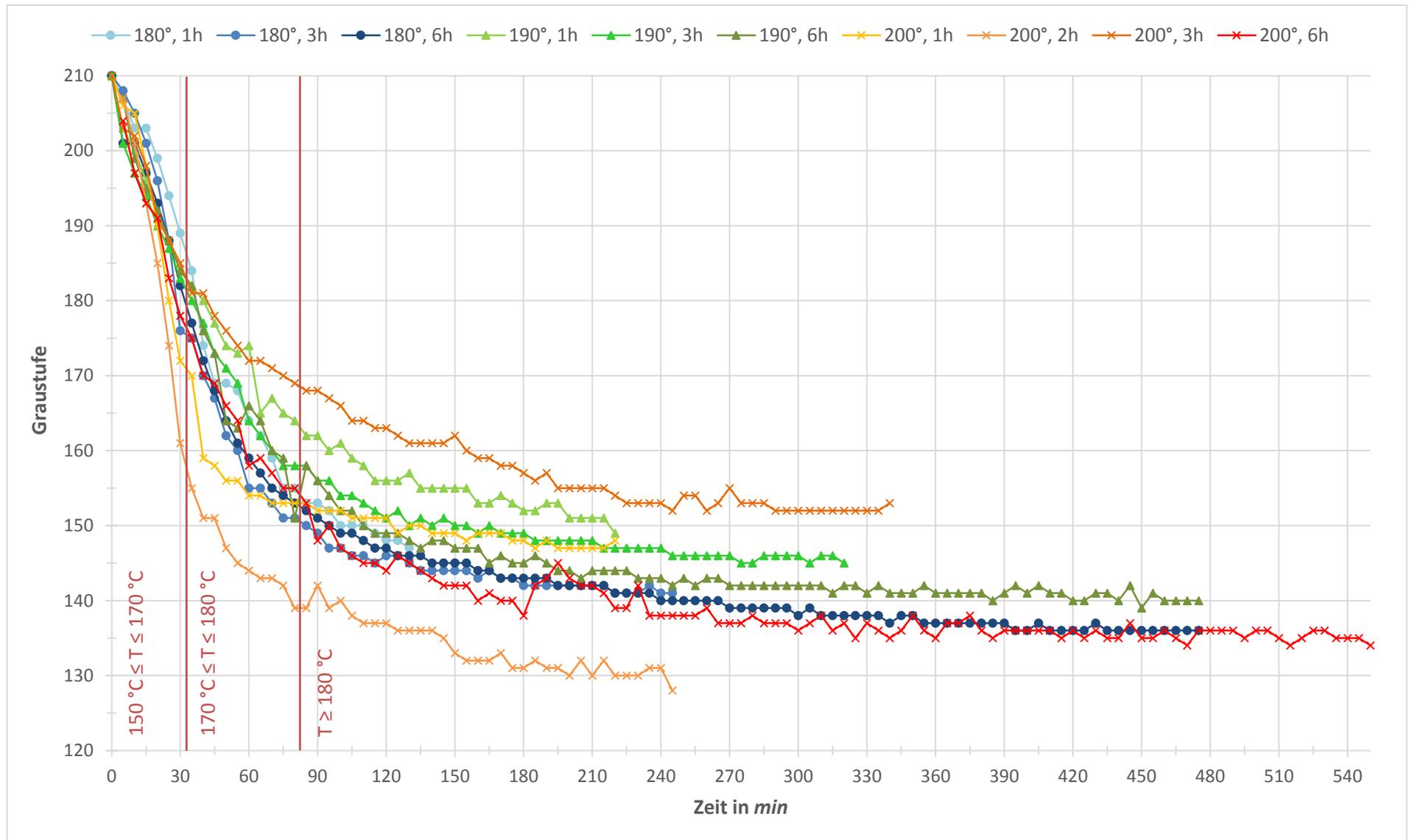


Diagramm 4: Veränderung der Graustufe bei der HTC von Holzspänen

## 5. Auswertung der Versuche

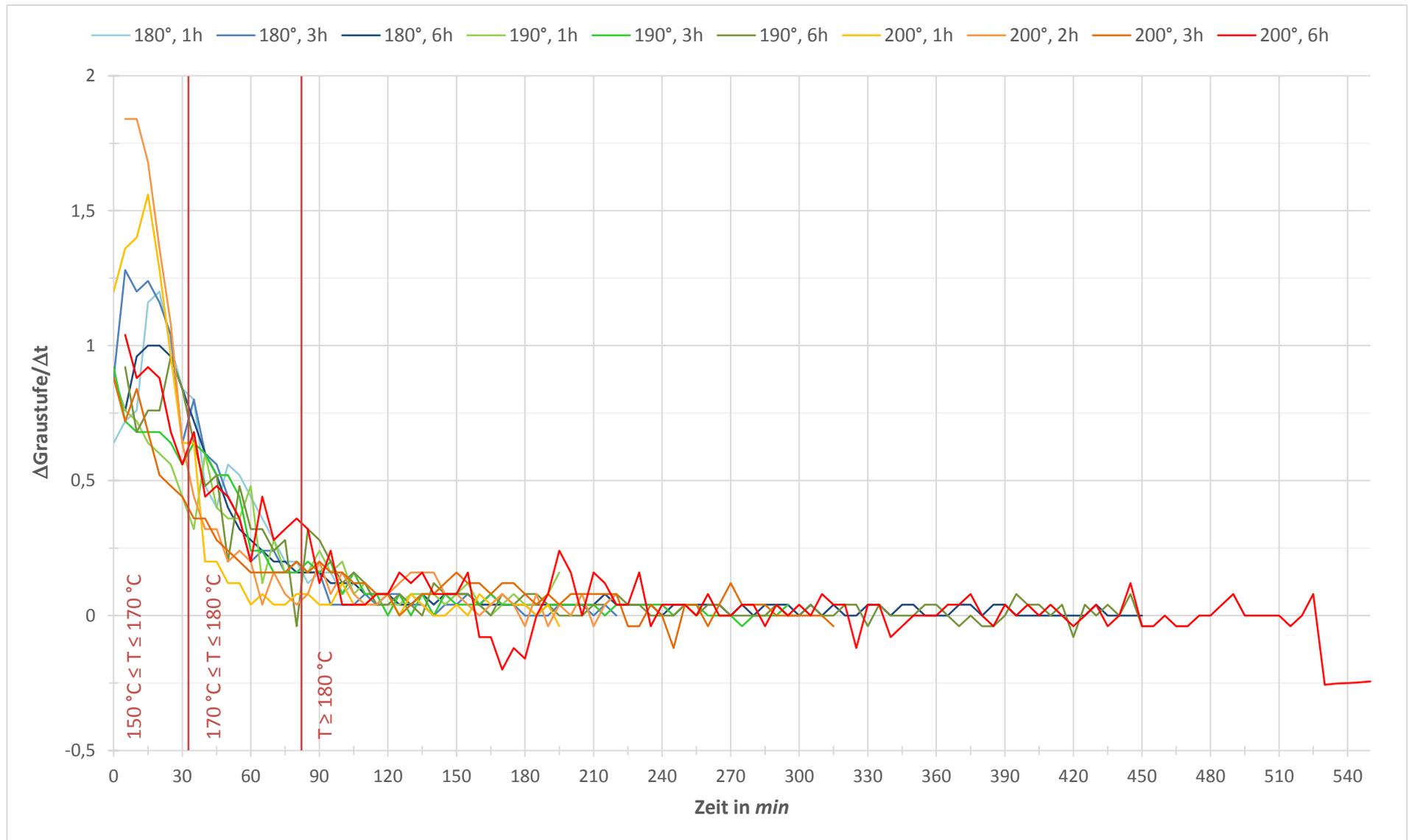


Diagramm 5: Farbänderungsrate über die Reaktionszeit bei der HTC von Holzspänen

## 5. Auswertung der Versuche

Die Temperaturkurven in Diagramm 3 sind ähnlich. Nur die Temperaturverläufe bei den Versuchen 200 °C, 1 h und 200 °C, 2 h weichen zwischen 15 und 180 Minuten gering ab. Die restlichen Kurven steigen zusammen auf 180 °C an, danach wurden die Versuche mit höherer Reaktionstemperatur auf 190 °C gebracht und in weiterer Folge die Versuche mit der gewünschten Endtemperatur von 200 °C weiter erhitzt.

Die Farbänderung bezogen auf die Zeit verläuft bei allen Kurven, wie in Diagramm 4 zu sehen, ähnlich. In der Stunde nach dem ersten Foto ist die Farbänderung nahezu linear und sinkt von einer Graustufe von 210 auf mindestens 175 ab, somit findet der größte Teil der Farbänderung während der ersten 60 Minuten statt. Anschließend flacht die Kurve ab bis es zu keinen weiteren Änderungen kommt und diese parallel zur x-Achse verläuft. Nach 180 Minuten ist bei keiner Kurve eine Veränderung zu sehen.

Ebenso weisen die Kurven in Diagramm 5 einen vergleichbaren Verlauf auf. Während zwischen  $t = 0$  und  $t = 60$  die Änderungsraten hoch sind, sind danach nur geringe Umsetzungen erkennbar. Nach 60 Minuten flacht die Kurve zunehmend ab und nach 180 Minuten pendeln sich die Kurven beim Wert Null ein.

In Tabelle 18 wurden die Laborwerte des mikroanalytischen Laboratoriums der Universität Wien zusammengefasst. Dabei liegt der Fokus auf den Kohlenstoff-, Wasserstoffanteil sowie deren Beziehung zueinander im Rohmaterial und in den Produkten. Zu jedem H/C Wert wird die kalibrierte Graustufe des letzten Fotos angegeben. Die Kalibration wurde in Kapitel 5.1 bereits erklärt. In Diagramm 6 wurden die H/C-Werte über die kalibrierten Graustufen aufgetragen und eine Regressionsgerade gelegt.

		180 °C				190 °C			200 °C			
		roh	1 h	3 h	6 h	1 h	3 h	6 h	1 h	2 h	3 h	6 h
<b>C</b>	w-%	48,05	50,55	52,24	52,56	52,51	52,14	51,84	54,17	54,35	53,04	55,32
<b>C<sub>abs</sub></b>	g	0,96	0,76	0,73	0,79	0,74	0,73	0,73	0,76	0,76	0,69	0,72
<b>CE</b>			0,79	0,76	0,82	0,77	0,76	0,76	0,79	0,79	0,72	0,75
<b>H</b>	w-%	6,49	6,42	6,39	5,98	6,20	6,01	5,81	6,29	5,98	5,93	5,96
<b>H/C</b>		<b>0,135</b>	<b>0,127</b>	<b>0,122</b>	<b>0,114</b>	<b>0,118</b>	<b>0,115</b>	<b>0,112</b>	<b>0,116</b>	<b>0,110</b>	<b>0,112</b>	<b>0,108</b>
<b>Graustufe</b>		<b>210</b>	<b>147</b>	<b>141</b>	<b>136</b>	<b>149</b>	<b>145</b>	<b>140</b>	<b>148</b>	<b>128</b>	<b>153</b>	<b>134</b>

Tabelle 18 : H/C-Verhältnis und kalibrierte Graustufe der Produkte der Versuchsserie

Der Kohlenstoffanteil des Rohstoffes liegt bei 48 Massenprozent. Nach der hydrothermalen Carbonisierung steigt der Kohlenstoff auf über 50 % an. Bei den Versuchen mit 180 °C und 190 °C liegt der Kohlenstoff nach der HTC bei 52 %, bei den Versuchen mit 200 °C sogar bei 54 %. Wegen der Abnahme der Kohlenstoffmasse im Feststoff wird in der Versuchsserie nahezu eine Kohlenstoffeffizienz von 80% erreicht. Der Wasserstoffanteil fällt nach der hydrothermalen Carbonisierung. Während der Rohstoff 6,5 Massenprozent Wasserstoff beinhaltet, sinkt dieser Wert bei längeren Versuchen bis auf sechs Prozent ab. Die H/C-Verhältnisse liegen bei dieser Versuchsserie zwischen 0,135 für das Rohprodukt und 0,108

## 5. Auswertung der Versuche

nach einem sechsständigen Versuch bei 200 °C. Das H/C-Verhältnis hängt sowohl von der Reaktionstemperatur als auch von der Reaktionszeit ab. Für die Versuche mit derselben Temperatur sank das H/C-Verhältnis bei Verlängerung der Reaktionszeit.

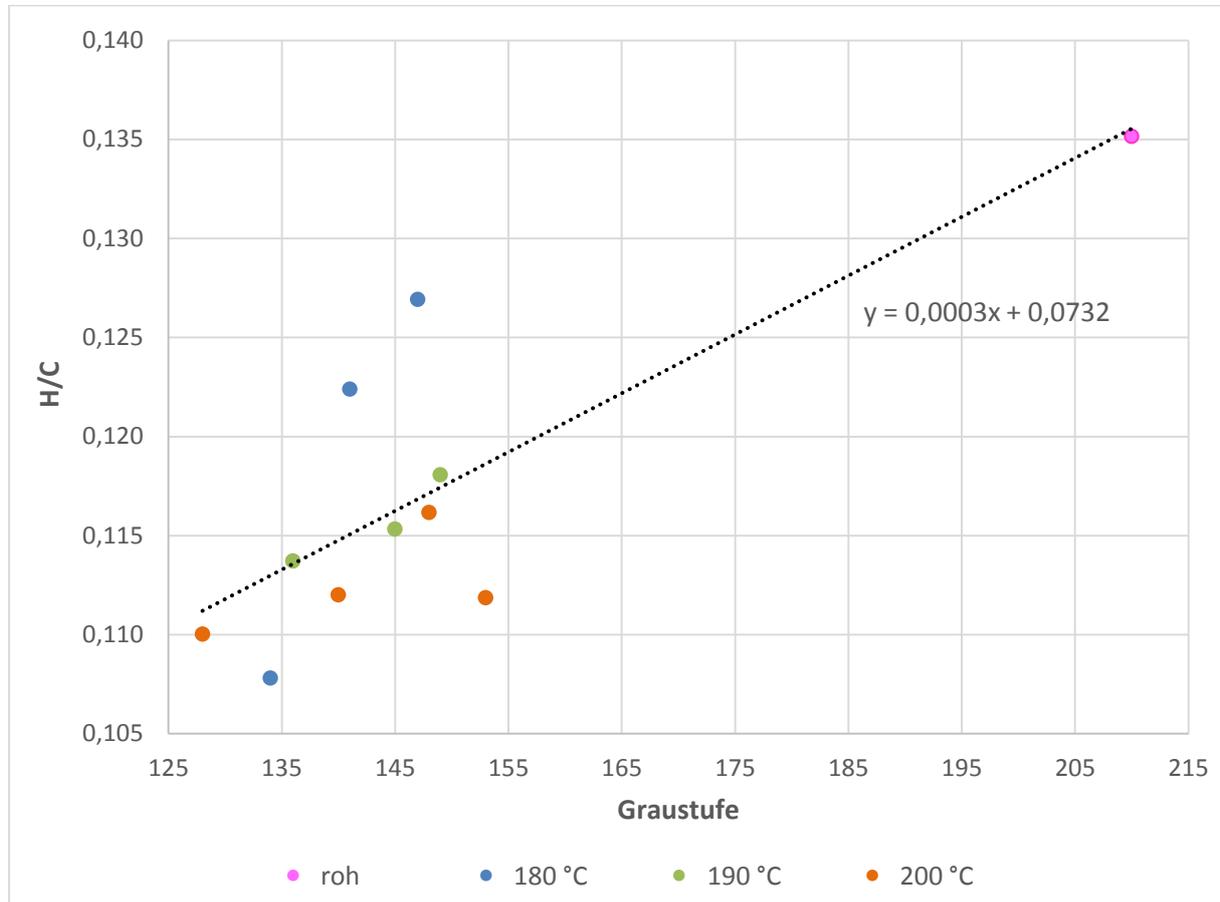


Diagramm 6: Zusammenhang zwischen H/C und Graustufe bei der HTC von Holzspänen

Die Geradengleichung der Regressionsgeraden befindet sich in Diagramm 6. Eine Korrelation zwischen den Datenpunkten der Versuchsserie und der Regressionsgeraden ist zu sehen. Vor allem die Versuche mit der Reaktionstemperatur 190 °C und 200 °C liegen sehr nah an der Regressionsgeraden. Lediglich der dreistündige Versuch bei 200 °C und die Versuche bei 180 °C weichen ein wenig von der Regressionsgeraden ab.

Mit Hilfe der Geradengleichung wurden die Graustufen der sechsständigen Versuche in H/C-Verhältnisse umgerechnet und in Diagramm 7 abgebildet. Zusätzlich wurden alle mittels des Labors bestimmten H/C-Verhältnisse der Versuchsserie dem Diagramm hinzugefügt. Die Laborwerte in Diagramm 7 wurden zu dem Zeitpunkt eingetragen, an dem der jeweilige Versuch beendet war. Wie in Kapitel 4.2 erläutert, wird das erste Foto bei 150 °C aufgenommen und die Reaktionszeit des Versuches beginnt nach Erreichung der Reaktionstemperatur. Da die Aufheizkurven (siehe Diagramm 3) ein wenig voneinander abweichen, vergeht zwischen dem ersten Foto und dem Erreichen der Reaktionstemperatur bei den Versuchen unterschiedlich viel Zeit.

## 5. Auswertung der Versuche

---

Zwei der Laborwerte bei den Versuchen mit 180 °C weichen von den berechneten H/C-Verhältnissen ab. Jedoch passen bei den Versuchen mit 190 °C die berechneten Werte mit den gemessenen Werten gut zusammen. Zudem liegen die Laborwerte des einstündigen und dreistündigen Versuches bei 200 °C ebenso sehr nahe an der berechneten Kurve.

## 5. Auswertung der Versuche

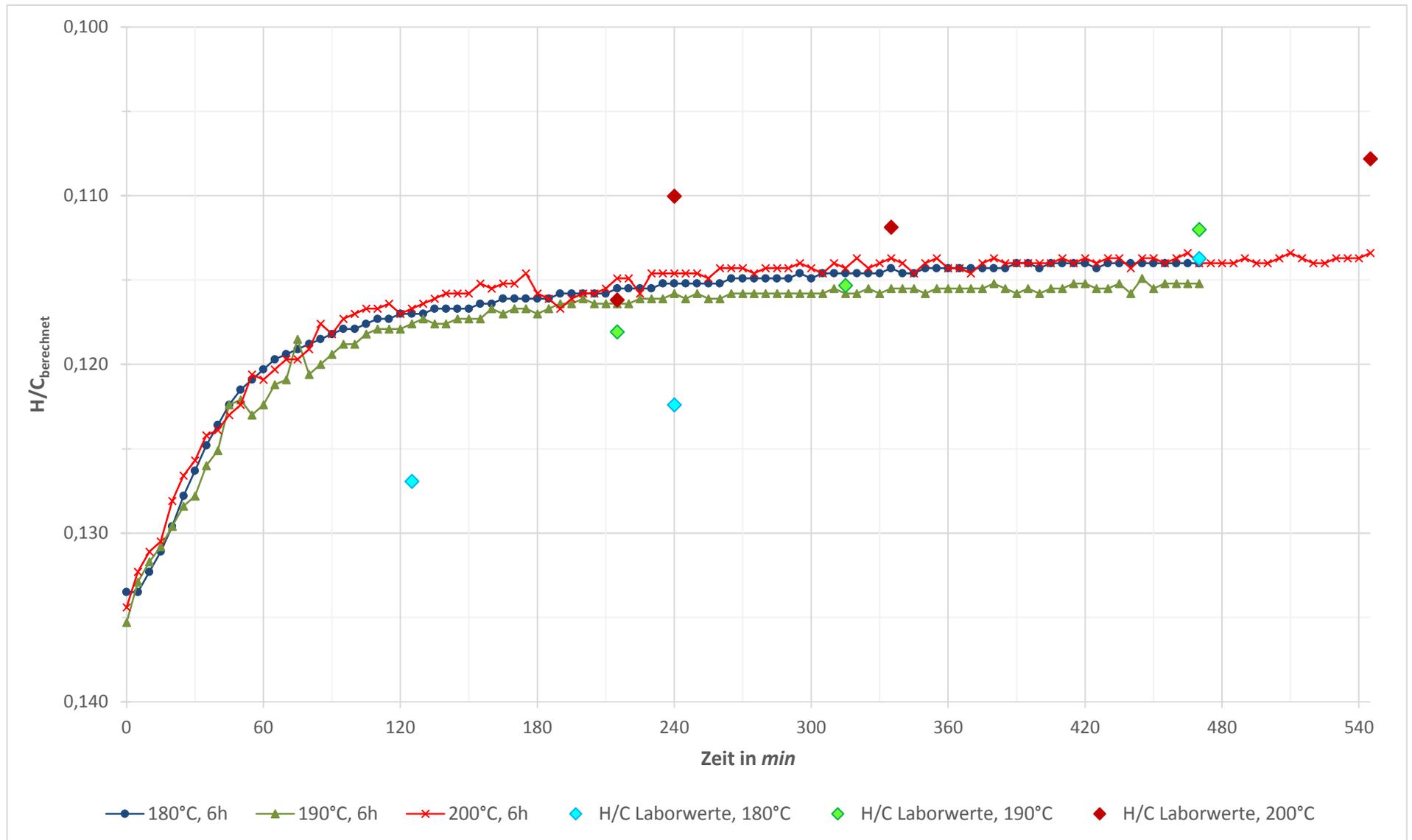


Diagramm 7: Zeitlicher Verlauf der berechneten H/C-Verhältnisse verglichen mit den Laborwerten der Reaktionsprodukte

### 6. Diskussion

In Diagramm 2 ist zu sehen, dass die Graustufe des Feeds von einem anfänglichen Wert von 184 auf 26 gesunken ist. In Diagramm 4 bewegen sich die Graustufen-Werte zwischen 210 und 128. Die Differenz des Anfang- und Endwertes ist somit bei der Panasonic Kamera fast doppelt so groß wie bei der Moticam. Eine bessere Aufnahmequalität sorgt folglich zu einer genaueren Bestimmung der Graustufen. Jedoch verhindert die automatisierte Fotoerfassung Fehler wie Verwackelungen beim Betätigen des Auslösers oder unterschiedlich lange Zeitintervalle zwischen den Fotos und sorgt dadurch für mehr Stabilität und bessere Reproduzierbarkeit. Demnach kann eine bessere Auflösung von Vorteil sein, sollte aber nicht einer Autoerfassung vorgezogen werden.

Beim Vergleich von Tabelle 17 mit Tabelle 2 fällt auf, dass die in der Literatur empfohlenen Werte für den Druck bei der hydrothermalen Carbonisierung von Holzspänen in der Sichtzelle nicht erreicht wurden. Ramke empfiehlt einen Druck von mindestens 15 bar<sup>126</sup>. Die Versuche mit einer Reaktionstemperatur von 200 °C erreichten mit 14 bar diese Empfehlung nahezu. Der Druck ist kein Parameter, der in der Sichtzelle reguliert werden kann, dieser stellt sich durch das Sichtzellenvolumen und je nach Temperatur ein. Druck ist ein wesentlicher Einflussfaktor bei der hydrothermalen Carbonisierung, da dieser nicht für alle Versuche identisch eingestellt werden kann, stellt dies eine Fehlerquelle dar. Jedoch ist dieser Fehler klein genug, um vernachlässigt werden zu können.

Trotz Anbringung eines Dichtungsbandes bei der Verschraubung zwischen Reaktor und Manometer trat eine geringe Menge an Flüssigkeit aus. Dieser Umstand erklärt auch die negative Differenz des Reaktionswassers in Tabelle 17.

Diagramm 3 zeigt die Temperaturverläufe der Versuchsserie. Die Aufheizung des Reaktors musste manuell mit dem Julabo Thermostat geregelt werden. Bei allen Versuchen wurde zuerst versucht eine Reaktionstemperatur von 180 °C zu erreichen und dann bei Bedarf weiter auf 190 °C sowie in weiterer Folge auf 200 °C zu erhöhen. Daher sind die Temperaturverläufe bis 150 °C sehr ähnlich. Allerdings kam es im Temperaturbereich von 180°C bis 200°C zu Abweichungen in den Verläufen und somit trotz selber Reaktionstemperatur zu unterschiedlichen Reaktionsstartzeiten. Eine nicht für alle Versuche identische Aufheizrate stellt eine Fehlerquelle dar.

Der Kurvenverlauf in Diagramm 2 wurde durch die Versuchsserie bestätigt. Die Kurven in Diagramm 4 ähneln einander und dem in Diagramm 2 abgebildeten Kurvenverlauf. Unter Berücksichtigung der unter Kapitel 4.3.3 dargestellten chemischen Komponenten der Holzspäne sowie deren in Kapitel 2.2 ausgeführten Reaktionsverhalten bei der hydrothermalen Carbonisierung ist der Reaktionsverlauf nachvollziehbar. Dr.-Ing. Miriam Liebeck hat bei ihren Versuchen mit Lignin bereits bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C Veränderungen gemessen<sup>127</sup>, jedoch ist die Carbonisierung nach einer Stunde größtenteils abgeschlossen<sup>128</sup>. Da Cellulose und Hemicellulose erst ab einer Temperatur von 170 °C

---

<sup>126</sup> Ramke u.a. (2009) S. 5.

<sup>127</sup> Liebeck (2015) S. 186.

<sup>128</sup> Liebeck (2015) S. 203 ff.

gespalten werden, sind die Graustufenänderungen der ersten Fotos auf die Reaktionen und Umlagerungen des Lignins zurückzuführen. Ab einer Temperatur von 170 °C reagieren somit alle Komponenten des Holzes miteinander bis das Lignin in seiner Reaktivität nachlässt. Daher verlangsamt sich die Verfärbung des Feeds beziehungsweise die Farbänderungsrate nach 60 Minuten. Es kommt zu keiner Farbänderung mehr nachdem die Cellulose, Hemicellulose und Proteine umgewandelt wurden. Diagramm 5 stellt die Reaktionsgeschwindigkeit dar und verstärkt die beschriebenen Beobachtungen.

Um sicher zu stellen, dass es möglich ist die Farbänderungsrate mit der Reaktionsgeschwindigkeit gleichzusetzen, wurde der Zusammenhang zwischen H/C-Werten und Graustufen in Diagramm 6 untersucht. Die H/C-Graustufen-Paare zeigen eine ausreichende Korrelation mit der eingezeichneten Regressionsgerade. Somit validiert Diagramm 6 das in dieser Arbeit verwendete optische Verfahren. Die geringen Abweichungen einiger Datenpunkte von der Regressionsgeraden beruhen zum Teil auf die bereits erwähnten Fehlerquellen.

Diagramm 7 bestätigt ebenfalls das optische Verfahren zur Analyse der Reaktionskinetik. Mit Hilfe der Regressionsgeradengleichung aus Diagramm 6 konnten die H/C-Werte berechnet und mit den Laborwerten verglichen werden. Dieser Vergleich zeigt gleichfalls eine gute Korrelation.

Da die Validierung der optischen Methode zur Analyse der Reaktionskinetik positiv ausgefallen ist und die Kurvenverläufe der Versuchsserie mit der Theorie des Reaktionsschemas für die hydrothermalen Carbonisierung zueinanderpassen, sollte diese Methode weiter verfeinert und auf andere Versuchsserien angewandt werden. Bei der Versuchsserie in dieser Arbeit wurden lediglich Holzspäne carbonisiert. Um zum Beispiel Daten für kontinuierliche HTC Abfallverwertungsreaktoren zu sammeln, kann der Reaktionsverlauf von bekannten Biomassegemischen analysieren werden. Wie in Kapitel 3 erwähnt, ist für die Auslegung von kontinuierlichen Reaktoren die Verweilzeit von großer Bedeutung. In Diagramm 4 und Diagramm 5 ist deutlich zu sehen, dass ab einer gewissen Reaktionszeit keine Veränderungen mehr stattfinden. Somit ist ein geeigneter Zeitpunkt zum Beenden der hydrothermalen Carbonisierung vorteilhaft. Mit Hilfe des in dieser Arbeit angewandten optischen Verfahrens kann der optimale Zeitpunkt aus Diagrammen ausgelesen oder mit Hilfe der Regressionsgeraden berechnet werden.

### 7. Ausblick

Um die in Kapitel 6 genannten Fehlerquellen zu minimieren, sollten einige Verbesserungen am Reaktor vorgenommen werden. Die größten Komplikationen ergaben sich bei der Regulierung der Reaktionstemperatur. Die Umstellung auf eine Elektroheizung mit kontinuierlicher Aufheizrate ist notwendig. Da der Druck bei der hydrothermalen Carbonisierung ein wichtiger Prozessparameter ist, kann überlegt werden, ob eine Druckerhöhung in der Sichtzelle durch geeignete Apparatur ermöglicht werden kann, um die von Ramke empfohlenen Druckwerte zu erreichen. Nachdem der Reaktor über Nacht abkühlt, befindet sich der Feed nach der hydrothermalen Carbonisierung lange in der Sichtzelle. Gegebenenfalls findet sich eine Lösung zur früheren Produktentnahme.

Sobald eine konstante Aufheizrate realisiert wurde, kann ein geeignetes mathematisches Modell gefunden werden, um die beobachtete Reaktionskinetik zu beschreiben. Mit Hilfe eines mathematischen Modelles kann die ideale Verweilzeit in einem kontinuierlichen Reaktor ermittelt werden.

Es ist unbedingt zu empfehlen, die Versuche mit denselben Prozessparametern zu wiederholen, um Mittelwerte bestimmen zu können und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestärken.

Darüber hinaus kann die Reproduzierbarkeit sowie die berechneten H/C-Kurven durch abgebrochene Versuche und sofortiges Analysieren der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte im Labor bewiesen werden. Derartig gezielte Probenentnahmen sollten beim Feed Holzspäne verstärkt in den 60 Minuten nach dem ersten Foto entnommen werden. Im Bereich zwischen  $t = 60$  bis  $t = 180$  Minuten sollten ebenfalls Elementaranalysen durchgeführt werden, jedoch reichen hier einige wenige Proben aus. Dazu wäre eine schnellere Produktentnahme ebenfalls vorteilhaft.

Des Weiteren sollten verschiedene Feeds getestet werden. Zum Beispiel kann die Reaktionskinetik von Cellulose-Fasern mit genügender Farbhelligkeit sowie Strukturstabilität analysiert werden. Ebenso ist eine Kombination aus unterschiedlichen Materialien denkbar. Um praxisnahe Gemische zu untersuchen, sollte ein Feed aus Rest- beziehungsweise Abfallstoffen zusammengestellt werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass die Analyse umso leichter fällt, je heller der Feed vor der hydrothermalen Carbonisierung ist. Eventuell gibt es die Möglichkeit den Feed zu entfärben. Das optische Verfahren eignet sich ebenfalls, um die Verwendung von Katalysatoren zu untersuchen.

V. Literaturverzeichnis

2012 Book Archive (2012): Principles of General Chemistry. Energy Sources and the Environment. Online verfügbar <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s09-05-energy-sources-and-the-environ.html>, zuletzt geprüft am 06.11.2016.

Artec Biotechnologie GmbH (2012): Grüne Kohle aus biogenen Reststoffen. In: UmweltMagazin Dezember 2012, S.43. Online verfügbar <http://artec-biotechnologie.com/images/gruenekohle.pdf>, zuletzt geprüft am 29.01.2017.

Artec Biotechnologie GmbH (2013): . Startschuss für grüne Kohle. Feierliche Inbetriebnahme der innovativen Demonstrationsanlage zur Herstellung von hochwertigen Brennstoffen aus Bioabfällen. Online verfügbar [http://artec-biotechnologie.com/images/PM\\_Einweihung\\_HTC-Anlage.pdf](http://artec-biotechnologie.com/images/PM_Einweihung_HTC-Anlage.pdf), zuletzt geprüft am 29.01.2017

Braunkohle-Forum (o.J.): Prof. Dr. Matthias W. Haenel. Online verfügbar <http://www.braunkohle-forum.de/69-0-Prof--Dr--Matthias-W--Haenel.html>, zuletzt geprüft am 06.11.2016.

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Hrsg.) (2014): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich. Statusbericht 2013. Wien. Online verfügbar unter [https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:f0b04935-4401-487d-b07c-6b673f62c29d/31\\_Abfall\\_Statusbericht\\_2013.pdf](https://www.bmlfuw.gv.at/dam/jcr:f0b04935-4401-487d-b07c-6b673f62c29d/31_Abfall_Statusbericht_2013.pdf), zuletzt geprüft am 08.11.2016

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (Hrsg.) (2016): Energiedaten: Gesamtausgabe. Stand: Mai 2016. Online verfügbar unter <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/gesamtausgabe,did=476134.html>, zuletzt geprüft am 14.11.2016

Deutschle, A. (2015): Charakterisierung und Anwendung von kationischen Arabinoxylanen. Dissertation. Universität Hamburg. Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften. Online verfügbar unter <http://ediss.sub.uni-hamburg.de/volltexte/2016/7872/pdf/Dissertation.pdf>, zuletzt geprüft am 14.11.2016

- dkamera Das Digitalkamera-Magazin (o.J.a): Testbericht zur Panasonic Lumix DMC-TZ8. Bildqualität. Online verfügbar unter <http://www.dkamera.de/testbericht/panasonic-lumix-dmc-tz8/bildqualitaet.html>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- dkamera Das Digitalkamera-Magazin (o.J.b): Testbericht zur Panasonic Lumix DMC-TZ8. Datenblatt. Online verfügbar unter <http://www.dkamera.de/testbericht/panasonic-lumix-dmc-tz8/datenblatt.html>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- Energie-Umwelt.ch (o.J.): Farbtemperatur. Online verfügbar <http://www.energie-umwelt.ch/beleuchtungundbatterien/1135>, zuletzt geprüft am 06.11.2016.
- Fisher, D. (o.J.): Graustufen Tabelle. Online verfügbar unter [http://www.dylanfisher.com/blog\\_images/hex\\_grayscale\\_001.gif](http://www.dylanfisher.com/blog_images/hex_grayscale_001.gif), zuletzt geprüft am 28.10.2016.
- Fachri, B. A.; Abdilla, R. M.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J. (2015): Experimental and modelling studies on the uncatalysed thermal conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid. In: Sustainable Chemical Processes 3:8. DOI: 10.1186/s40508-015-0035-4.
- Gemini BV (o.J.): Haake F6 N6 Circulator Manual DE.pdf. Online verfügbar unter <http://www.geminibv.nl/labware/haake-k15-koelwaterbad-met-haake-f6-verwarmingselement/haake-f6-n6-circulator-manual-de.pdf>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- Glasner, C.; Deerberg, G.; Lyko, H. (2011): Hydrothermale Carbonisierung. Ein Überblick. In: Chemie Ingenieur Technik 83 (11), S. 1932–1943. DOI: 10.1002/cite.201100053.
- Gammel Engineering GmbH (o.J.): ENERGIE-LEXIKON. Heizwert – Brennwert. Online verfügbar unter <https://www.gammel.de/de/lexikon/heizwert---brennwert/4838>, zuletzt geprüft am 29.01.2017.
- Gruber, E. (2012): Pflanzenaufschluss (Grundlagen der Zellstoffherstellung). Kapitel 5: Chemische Zusammensetzung des Holzes. Online verfügbar unter <http://www.gruberscript.net/05Holzzusammensetzung.pdf>, zuletzt geprüft am 26.10.2016.

Haiböck, F. (2015): Set up and process control of an optical cell used for hydrothermal carbonization. Bachelor thesis. Universität für Bodenkultur, Wien. Institut für Verfahrens- und Energietechnik.

Hansen, B. (2015): Qualitative und quantitative Analyse von Ligninen verschiedener Quellen bzw. Aufschlussverfahren für einen Einsatz als biobasierten Chemierohstoff und polymeres Material. Dissertation. Technische Universität Cottbus–Senftenberg. Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik. Online verfügbar unter [https://opus4.kobv.de/opus4-btu/files/3493/Dissertation\\_Basma\\_Hansen\\_Endversion3.pdf](https://opus4.kobv.de/opus4-btu/files/3493/Dissertation_Basma_Hansen_Endversion3.pdf), zuletzt geprüft am 14.11.2016.

heise online (2010): Forum. Warum so kompliziert und teuer? Hier die einfache Lösung. Online verfügbar unter <http://www.heise.de/forum/Mac-i/Kommentare/SpiegelIndes-iMac-Display-Was-Sie-tun-koennen/Warum-so-kompliziert-und-teuer-Hier-die-einfache-Loesung/posting-466484/show/>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Holzweber, J. (2015): Commissioning of a high pressure view cell to investigate the process of the hydrothermal carbonization. Bachelor thesis. Universität für Bodenkultur, Wien. Institut für Verfahrens- und Energietechnik.

ITWissen.info (o.J.): RGB-Farbmodell. Online verfügbar unter <http://www.itwissen.info/definition/lexikon/RGB-Farbmodell-RGB-color-model.html>, zuletzt geprüft am 06.11.2016

IVENT (2016): Weißabgleich: Wenn die Farben falsch aussehen. Online verfügbar unter <http://www.ivent.de/fotografieren-farben-falsch-weissabgleich>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Jatzwauck, M. S. (2015): Kinetik der Hydrothermalen Karbonisierung von Modellsubstanzen und Biomassen. Dissertation. Technische Universität Braunschweig. Fakultät für Lebenswissenschaften. Online verfügbar unter [http://digisrv-1.biblio.etc.tu-bs.de:8080/docportal/receive/DocPortal\\_document\\_00059267](http://digisrv-1.biblio.etc.tu-bs.de:8080/docportal/receive/DocPortal_document_00059267), zuletzt geprüft am 04.12.2016.

- JULABO GmbH (o.J.): LC4 Temperatur-Laborregler. Online verfügbar unter <http://www.julabo.com/de/produkte/weitere-produkte/temperatur-laborregler/lc4-temperatur-laborregler>, zuletzt geprüft am 16.09.2016.
- Lewandowski, I.; Wilhelm, C. (2016): Biomasseentstehung. In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.) (2016): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 3. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-662-47438-9
- Kläusli, T. (2014): Klärschlammbehandlung / Hydrothermale Carbonisierung. Studie bestätigt Vorteile der Hydrothermalen Carbonisierung von Klärschlamm In: Müll und Abfall. Fachzeitschrift für Abfall- und Ressourcenwirtschaft. Ausgabe 03/2014. Online verfügbar unter [http://www.ava-co2.com/web/media/downloads\\_DE/presseartikel/Muell-und-Abfall\\_2014-02\\_AVA-CO2.pdf](http://www.ava-co2.com/web/media/downloads_DE/presseartikel/Muell-und-Abfall_2014-02_AVA-CO2.pdf), zuletzt geprüft am 28.10.2016.
- Krause, A. (2010): Hydrothermale Carbonisierung organischer Reststoffe. Machbarkeitsbetrachtung der technischen Realisierungsmöglichkeiten in der Region Kagera/Tansania. Diplomarbeit. Technische Universität, Berlin. Institut für Energietechnik - Fachgebiet Maschinen- und Energieanlagentechnik. Online verfügbar unter [http://www.susana.org/\\_resources/documents/default/2-1704-diplomarbeit-ariane-krause-htc.pdf](http://www.susana.org/_resources/documents/default/2-1704-diplomarbeit-ariane-krause-htc.pdf), zuletzt geprüft am 14.11.2016.
- Landesregierung Nordrhein-Westfalen (Hrsg.) (2005): Biomasse - Was ist das? Zukunftsenergien. Unterstützt von Land und Wirtschaft. Online verfügbar unter <http://www.lohmar.de/uploads/media/Biomasse.pdf>, zuletzt geprüft am 14.11.2016.
- Liebeck, M. (2015): Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellsubstanzen. Dissertation. Technische Universität Darmstadt. Institut für Technische und Makromolekulare Chemie. Online verfügbar unter [http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4380/1/Dissertation%20Miriam%20Liebeck\\_2015.pdf](http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4380/1/Dissertation%20Miriam%20Liebeck_2015.pdf), zuletzt geprüft am 14.11.2016.
- Madner, D. (2014): Bestimmung der Reaktionsenthalpien bei der Hydrothermalen Karbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen. Diplomarbeit. Technische Universität, Wien. Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften. Online verfügbar unter <http://www.ub.tuwien.ac.at/dipl/2014/AC11848344.pdf>, zuletzt geprüft am 14.11.2016.

Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie (2009): Bioaktive Peptidnaturstoffe in der Chemischen Biologie. Online verfügbar unter [http://www.mpi-dortmund.mpg.de/5379/research\\_report\\_344640](http://www.mpi-dortmund.mpg.de/5379/research_report_344640), zuletzt geprüft am 04.12.2016.

Nielsen, A. T.; Houlihan, W. J. (1968): The Aldol Condensation. In: Organic Reactions, 16, S. 1–438

Northern Focus Optical (o.J.): Moticam 1000 Digital Microscopy Camera. Online verfügbar unter <http://www.northernfocusoptical.com/product/moticam-1000-digital-microscopy-camera/#>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

OptonicaLED (o.J.a): 4W E27 LED Lampe 230V Spot Kaltweiß. Online verfügbar unter <http://optonicaled.at/led-lampen-beleuchtung/e27-led-lampen/e27-led-spots/led-lampen-e27-4w-spots-kw>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

OptonicaLED (o.J.b): 7W LED Bulb E27 Thermoplastik PREMIUM Kaltweiss. Online verfügbar unter <http://optonicaled.at/led-lampen-beleuchtung/e27-led-lampen/led-lampe-e27-birne/led-lampen-e27-ab7w/led-e27-7w-pr-kw>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Österreichischer Biomasseverband (o.J.): Was ist Biomasse und Bioenergie? Online verfügbar unter <http://www.biomasseverband.at/bioenergie/was-ist-biomasse-und-bioenergie>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Panasonic (Hrsg.) (o.J.): Operating Instructions for advanced features Digital Camera Model No. DMC-TZ10/DMC-ZS7 DMC-TZ8/DMC-ZS5. Online verfügbar unter [https://support.panasonic.co.nz/docstore/DMC-TZ8%20Operating%20Instructions%20\(USA\).pdf](https://support.panasonic.co.nz/docstore/DMC-TZ8%20Operating%20Instructions%20(USA).pdf), zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Papyrus (o.J.): Papierrecycling. Online verfügbar unter <https://www.papyrus.com/deCH/services/9800025/Papierrecycling/view.htm>, zuletzt geprüft am 14.08.2016

ProPellets Austria (o.J.): Grafiken. Österreichische Produktionsstätten und Import- und Exportströme. Online verfügbar unter <http://www.propellets.at/de/presse/grafiken/>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Röthlein, B. (2006): Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf. In: MaxPlanckForschung (02/2006), S. 20–25.

Ramke, H.-G.; Blöhse, D. (2010): Analytik von Biokohle aus hydrothormaler Carbonisierung von Bioabfällen. In: Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2010 – Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung. BEW-MUNLV-Seminar, BEW Bildungsstätte Essen, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW.

Ramke, H.-G.; Blöhse, D.; Stab, A. (2009): Hydrothermale Carbonisierung. PowerPoint-Vortragsunterlagen. In: Schließung von Stoffkreisläufen – Kohlenstoffkreislauf. Fachtagung, Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt, Dessau, 19./20. November 2009.

Resch, G.; Held, A.; Faber, T.; Panzer, C.; Toro, F.; Haas, R. (2008): Potentials and prospects for renewable energies at global scale. In: Energy Policy , 36/11, S. 4048–4056. DOI: 10.1016/j.enpol.2008.06.029

Seilnacht (o.J.a): Aminosäuren, Peptide, Proteine. Online verfügbar unter <http://www.seilnacht.com/Lexikon/amino.html>, zuletzt geprüft am 06.11.2016

Seilnacht (o.J.b): Fette. Online verfügbar unter <http://www.seilnacht.com/Lexikon/fette.html>, zuletzt geprüft am 05.12.2016

Simpert Technology Inc. (2012): Green Fuel Solutions. Online verfügbar unter <http://www.simpert.com/gfs.html>, zuletzt geprüft am 06.11.2016

Socratic (2015): Organic Chemistry. How are glucose and fructose different, since their chemical formula is the same (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)? Online verfügbar unter <https://socratic.org/questions/how-are-glucose-and-fructose-different-since-their-chemical-formula-is-the-same->, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH (o.J.a): Herstellung Pflanzenkohle. Online verfügbar unter <http://www.sonnenerde.at/index.php?route=common/page&id=1254>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

- Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH (o.J.b): Pflanzenkohle. Online verfügbar unter <http://www.sonnenerde.at/index.php?route=common/page&id=1257>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- SunCoal Industries GmbH (o.J.a): Das CarboREN-Verfahren / Hydrothermale Karbonisierung. Online verfügbar unter <http://www.suncoal.de/de/technologie/carboren-verfahren>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- SunCoal Industries GmbH (o.J.b): SunCoal Biokohle. Online verfügbar unter <http://www.suncoal.de/de/biokohle>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- TerraNova Energy GmbH (o.J.): PROJEKT JINING. TerraNova® Ultra Anlage für 40.000 Jahrestonnen Klärschlamm. Online verfügbar unter <http://terranova-energy.com/blog/project/projekt-compiegne/>, zuletzt geprüft am 29.01.2017.
- Thomann GmbH (o.J.): Stairville Black Foil Tape 25m. Online verfügbar unter [https://www.thomann.de/de/stairville\\_black\\_foil\\_klebeband\\_25mx50mm.htm](https://www.thomann.de/de/stairville_black_foil_klebeband_25mx50mm.htm), zuletzt geprüft am 07.09.2016.
- TOOL-TEMP AG (o.J.): Wärmeträgeröl. Online verfügbar unter <http://tool-temp.ch/products/view/307>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.
- VKS Verband Kompost- und Vergärwerke Schweiz (o.J.): Hydrothermale Karbonisierung (Rolf Krebs). Online verfügbar unter <http://www.vks-asic.ch/LinkClick.aspx?fileticket=XaZHoN44cpl%3d&tabid=711&language=fr-FR>, zuletzt geprüft am 16.09.2016.
- Vogel, A.; Kaltschmitt, M.; Bolhar-Nordenkamp, M.; Hofbauer, H. (2003): Vergasung zur Kraftstoffbereitstellung – Grundsätzliche konzeptionelle Überlegungen. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (Hrsg.)(2004): Biomasse-Vergasung - Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung? : internationale Tagung 01./02. Oktober 2003 in Leipzig. Schriftenreihe nachwachsende Rohstoffe, 24, Landwirtschaftsverlag Münster. Online verfügbar unter: [http://www.academia.edu/24166657/Vergasung\\_zur\\_Kraftstoffbereitstellung\\_Grunds%C3%A4tzliche\\_konzeptionelle\\_%C3%9Cberlegungen](http://www.academia.edu/24166657/Vergasung_zur_Kraftstoffbereitstellung_Grunds%C3%A4tzliche_konzeptionelle_%C3%9Cberlegungen), zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Vogel, F. (2016): Hydrothermale Verfahren. In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H. (Hrsg.) (2016): Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. 3. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg.

Walker, D. (2008): A personal review of the Moticam 1000 digital microscope camera. In: Microscopy UK. Online verfügbar unter <http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/artmar05/dwmoticam.html>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG (o.J.): Druckmessgerät mit Rohrfeder - 213.53. Online verfügbar unter [http://de-de.wika.de/213\\_53\\_de\\_de](http://de-de.wika.de/213_53_de_de).WIKA, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Wikipedia (2014): Kohlenstoff-Brennstoffzelle. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Kohlenstoff-Brennstoffzelle>, zuletzt geprüft am 12.08.2016.

Wikipedia (2016a): Farbtiefe (Computergrafik). Online verfügbar unter [https://de.wikipedia.org/wiki/Farbtiefe\\_\(Computergrafik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Farbtiefe_(Computergrafik)), zuletzt geprüft am 28.10.2016.

Wikipedia (2016b): Fette. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Fette>, zuletzt geprüft am 26.10.2016.

Wikipedia (2016c): Jahresring. Online verfügbar unter <https://de.wikipedia.org/wiki/Jahresring>, zuletzt geprüft am 26.10.2016.

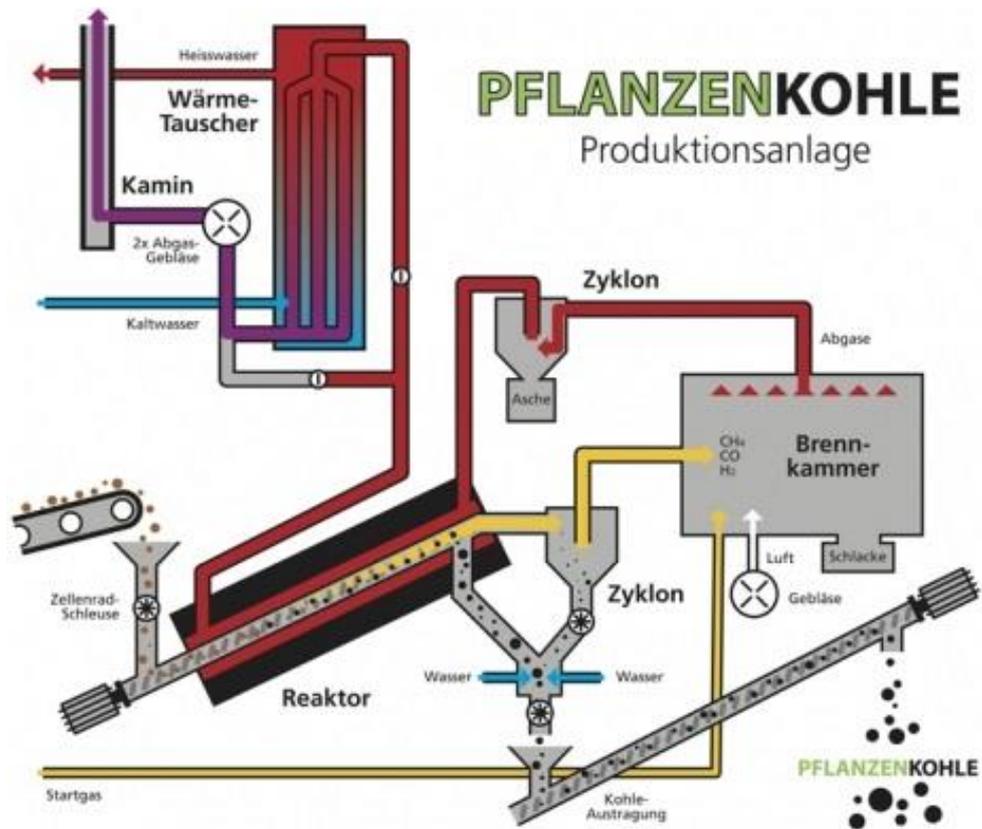


Abbildung 73: Pflanzenkohle-Produktionsanlage in Riedlingsdorf mittels Pyrolyseverfahren<sup>129</sup>

<sup>129</sup> Sonnenerde Gerald Dunst Kulturerden GmbH (o.J.a) online.

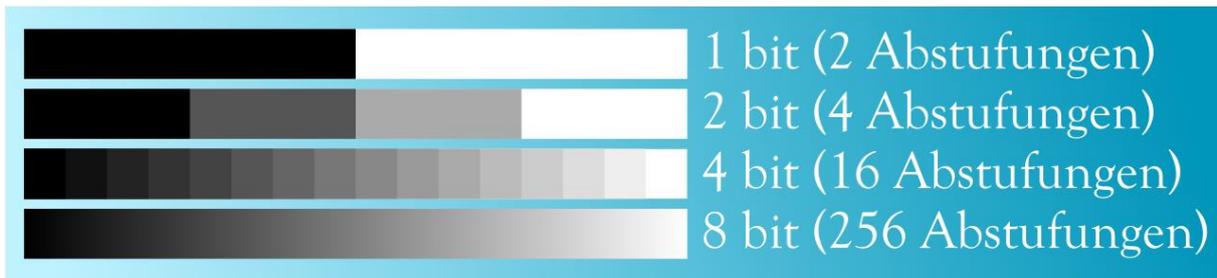


Abbildung 74: Farbtiefe und die damit verbundenen Abstufungen =  $2^{\text{Bitanzahl}}$ <sup>130</sup>

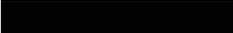
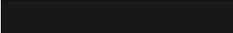
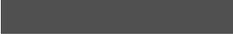
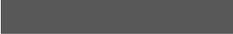
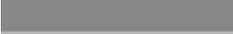
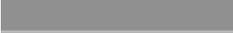
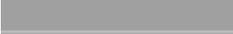
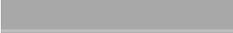
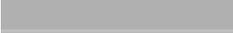
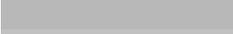
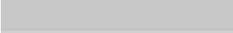
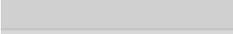
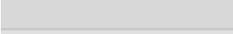
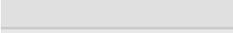
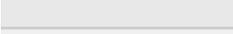
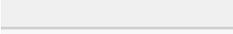
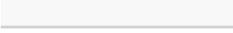
	rgb(0,0,0)
	rgb(8,8,8)
	rgb(16,16,16)
	rgb(24,24,24)
	rgb(32,32,32)
	rgb(40,40,40)
	rgb(48,48,48)
	rgb(56,56,56)
	rgb(64,64,64)
	rgb(72,72,72)
	rgb(80,80,80)
	rgb(88,88,88)
	rgb(96,96,96)
	rgb(104,104,104)
	rgb(112,112,112)
	rgb(120,120,120)
	rgb(128,128,128)
	rgb(136,136,136)
	rgb(144,144,144)
	rgb(152,152,152)
	rgb(160,160,160)
	rgb(168,168,168)
	rgb(176,176,176)
	rgb(184,184,184)
	rgb(192,192,192)
	rgb(200,200,200)
	rgb(208,208,208)
	rgb(216,216,216)
	rgb(224,224,224)
	rgb(232,232,232)
	rgb(240,240,240)
	rgb(248,248,248)
	rgb(255,255,255)

Abbildung 75: Graue Farbtabelle mit zugehörigen RGB Angaben<sup>131</sup>

<sup>130</sup> Wikipedia (2016a) online.

<sup>131</sup> Fisher (o.J.) online.