

# Masterarbeit

## Optimierung der Prozessbedingungen für die hydrothermale Umsetzung von Biomassesuspensionen

erstellt für

**Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen  
Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben**



**Vorgelegt von:**  
Daniel Janz, BSc  
1235230

**Betreuer/Gutachter:**  
Dipl. Ing. Dr. mont. Markus Ellersdorfer

Leoben, 14.9.2017

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

## **DANKSAGUNG**

Zuallererst gilt mein Dank meiner Familie, die mich sowohl vor als auch während meines Studiums bedingungslos unterstützte und meiner Freundin Madeleine. Ich bedanke mich außerdem bei Patrick, Dominik, Philipp und Georg sowie meinen geschätzten Mitbewohnern Fabian und Stefan.

Ich bin sehr froh, in Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Markus Ellersdorfer einen Betreuer gefunden zu haben, der auf meine zahlreichen Fragen und Anliegen stets mit großer Geduld reagierte und von dem ich sowohl in mentaler als auch in fachlicher Hinsicht vieles lernen durfte. Darüber hinaus möchte ich mich bei allen Professoren und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik bedanken, die zur Schaffung des überaus positiven und freundschaftlichen Klimas beitragen.

## Kurzfassung

### Optimierung der Prozessbedingungen für die hydrothermale Umsetzung von Biomassesuspensionen

Die vorliegende Arbeit handelt von der hydrothermalen Biomasseverflüssigung unterschiedlicher Mikroalgenstämme sowie Klärschlamm unter variablen Prozessbedingungen. Zunächst wird der aktuelle Stand der Technik der Erzeugung von Kraftstoffen aus Biomasse erhoben und im Detail beschrieben. Danach werden die theoretischen Grundlagen der hydrothermalen Biomasseverflüssigung erarbeitet, sowie die optimalen Prozessbedingungen anhand von Literaturdaten ermittelt.

Im experimentellen Teil der Arbeit erfolgten zunächst mehrere Vorversuche zur Optimierung und Standardisierung von Versuchsaufbau und -durchführung. Anschließend wurden drei Hauptversuchsreihen durchgeführt. Die erste Serie bestand aus Referenzversuchen mit unterschiedlichen Einsatzstoffen (*Nannochloropsis*- und *Chlorella*-Algenpulver, *Spirulina*-Algenchips sowie Klärschlamm), anhand derer in den folgenden beiden Versuchsreihen der Einfluss von Gasatmosphäre und Prozessdruck auf die Ölausbeute für diese Materialien untersucht wurde. Alle Versuche wurden in einem Hochdruckautoklaven bei Temperaturen um die 330°C und einer Haltezeit von 10 Minuten durchgeführt. Für die einzelnen Versuche wurden Massenbilanzen zur Bestimmung der bio-crude- und Prozessgasausbeute, sowie des Filtrückstands aus der wässrigen und öltreichen Phase erstellt. Ausgewählte bio-crude Proben und Filtrückstände wurden im Hinblick auf Brennwert und Elementarzusammensetzung untersucht, die Prozessgaszusammensetzung wurde mittels FTIR-Spektrometrie ermittelt.

In den Referenzversuchen wurden auf die eingewogene Trockenmasse bezogene Ölausbeuten von 28,3% für *Nannochloropsis*- sowie 18,3% für *Chlorella*-Algenpulver erhalten. Sowohl unter Wasserstoffatmosphäre als auch bei höheren Prozessdrücken wurde eine Erhöhung des Filtrückstands der dichlormethanolöslichen Stoffe festgestellt.

## Abstract

### Optimisation of process parameters for the hydrothermal treatment of biomass suspensions

The present thesis is about hydrothermal liquefaction of different microalgae strains and sewage sludge under varying experimental conditions. At the beginning of the thesis, the current state of the art for the production of biomass derived fuels is described in detail. The theoretical backgrounds of hydrothermal liquefaction of biomass are examined and optimal process conditions are determined based on data obtained from literature.

The experimental part comprises preliminary tests for the optimisation and standardisation of a practicable experimental setup and process routine, followed by three major test series. The first one includes reference tests with different materials (*chlorella*-, *nannochloropsis* and *spirulina*-microalgae as well as sewage sludge). Two further test series were conducted to investigate the influence of gas atmosphere and pressure on bio-crude yields. All experiments were carried out in a high-pressure autoclave at temperatures of about 330°C and holding-times of 10 minutes. Mass balances were obtained to examine bio-crude and process gas yields as well as the amounts of filter residue in the aqueous and oil-rich phase. Selected bio-crude samples and filter residues were characterised regarding heating value and elemental composition. Process gas composition was investigated through FTIR spectrometry.

Bio-crude yields (on dry matter basis) of 28,3% and 18,3% were obtained for *nannochloropsis*- and *chlorella*-microalgae respectively. Both under hydrogen atmosphere and elevated pressures a higher amount of filter residue of the dichloromethane-soluble phase was detected.

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>5</b>
2.1 Problemstellung .....	5
2.2 Zielsetzung .....	5
<b>3 KRAFTSTOFFE AUS BIOMASSE .....</b>	<b>6</b>
3.1 Anforderungen an Biokraftstoffe .....	7
3.2 Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus Biomasse.....	7
3.2.1 Biologische Verfahren.....	7
3.2.1.1 Umesterung .....	7
3.2.1.2 Anaerobe Gärung .....	9
3.2.2 Thermische Verfahren .....	10
3.2.2.1 Pyrolyse von Biomasse.....	10
3.2.2.2 Fischer-Tropsch-Verfahren .....	11
3.3 Eingesetzte Biomasse .....	12
3.3.1 Zellulosebasierte Biomasse .....	12
3.3.2 Stärkebasierte Biomasse .....	13
3.3.3 Triglyzeride .....	13
3.4 Verarbeitung von Biokraftstoffen in Raffinerien.....	13
3.4.1 Fluid catalytic cracking (FCC) .....	14
3.4.1.1 FCC von Biokraftstoffen.....	16
3.4.2 Hydrotreating/Hydrocracking.....	18
3.4.2.1 Hydrotreating von Biokraftstoffen .....	19
3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	20
<b>4 HYDROTHERMALE BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG.....</b>	<b>22</b>
4.1 Eingangsmaterial .....	22
4.2 Ableitung von Prozessbedingungen für die durchgeführten HTL-Versuche..	23
4.2.1 Temperatur und Haltezeit.....	23
4.2.2 Feststoffkonzentration.....	24
4.2.3 Prozessdruck.....	25
4.2.4 Gasatmosphäre .....	25
4.3 Weitere Optimierungen .....	26

---

<b>5</b>	<b>VERSUCHSTEIL .....</b>	<b>27</b>
5.1	Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	27
5.1.1	Gerätschaften .....	28
5.2	Ermittlung des Wassergehalts .....	32
5.3	Ermittlung des Lipidgehalts des Klärschlammes.....	32
5.4	Vorversuche.....	34
5.4.1	Qualitative Vorversuche .....	34
5.4.2	Semiquantitative Vorversuche .....	36
5.4.3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen .....	39
5.5	Allgemeine Versuchsdurchführung .....	40
5.5.1	Vorbereitung und Probeneinwaage.....	40
5.5.2	Ablauf der Reaktion .....	41
5.5.3	Gasanalytik.....	42
5.5.4	Probengewinnung und Phasentrennung .....	43
5.5.5	Reinigung und Wartung .....	47
5.6	Hauptversuche.....	48
5.6.1	Auswertung.....	48
5.6.2	Versuchsreihe A .....	56
5.6.3	Versuchsreihe B .....	62
5.6.4	Versuchsreihe C .....	64
5.6.5	Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse.....	67
<b>6</b>	<b>ERGEBNISSE/DISKUSSION .....</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>76</b>
8.1	Abkürzungsverzeichnis.....	81
8.2	Tabellen.....	83
8.3	Abbildungen.....	85
	<b>ANHANG.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Der Weltenergiebedarf befindet sich, vor allem bedingt durch das Bevölkerungswachstum und den Ausbau von Infrastruktur in Entwicklungs- und Schwellenländern, stetig im Steigen. Nach wie vor wird ein Großteil dieses Energiebedarfs durch Verbrennung fossiler Energieträger gedeckt (World Energy Council 2013). Somit ergibt sich sowohl in ökonomischer (Vermeidung starker Abhängigkeit vom fluktuierenden Rohölpreis) als auch in sozialer (Reduktion von Treibhausgasemissionen) Hinsicht die Notwendigkeit, alternative Produktionswege für Rohöl zu schaffen.

Ein solcher ist die hydrothermale Biomasseverflüssigung (HTL; engl. „hydrothermal liquefaction“). Bei dieser handelt es sich um die Umsetzung von feuchtem, biogenem Material zu „bio-crude“ („biological crude oil“; engl. für aus Biomasse hergestelltes Rohöl) durch Druck- und Temperaturbehandlung (Leow et al. 2015). Ein wesentlicher Vorteil der HTL ist die Möglichkeit der Verwendung feuchter Biomasse als Eingangsmaterial, wodurch eine aufwändige Trocknung vor dem Prozess nicht nötig ist. Die hydrothermale Biomasseverflüssigung kann, auch wenn wesentliche Unterschiede bezüglich Prozessdauer, Reaktionsbedingungen und -ablauf vorhanden sind, vereinfacht als Nachbildung der natürlichen Erdölgenese angesehen werden, bei der durch Sedimentationsprozesse abgelagerte Biomasse unter der Erdoberfläche zu Rohöl umgewandelt wird (Eboibi 2015).

Grundsätzlich kann als Eingangsmaterial jegliche Form von Biomasse verwendet werden, je nach chemischer Zusammensetzung ergeben sich aber Limitierungen prozesstechnischer oder ökonomischer Natur. Mikroalgen stellen einen vielversprechenden Rohstoff, sowohl im Allgemeinen für die Produktion von Biokraftstoffen, als auch im Speziellen für die hydrothermale Biomasseverflüssigung dar (Greenwell et al. 2010; Elliott et al. 2015; López Barreiro et al. 2013).

Bei der Verbrennung von konventionellem Rohöl wird durch natürliche Prozesse in der Erde gebundener Kohlenstoff in Form von  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre freigesetzt. Da Algen Biomasse aus atmosphärisch vorhandenem  $\text{CO}_2$  mittels Photosynthese aufbauen, wird die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre durch die Verbrennung des aus ihnen gewonnenen Rohöls („bio-crude“) nicht erhöht. Somit stellt die hydrothermale Biomasseverflüssigung von Algen eine Möglichkeit dar, um langfristig fossile Energieträger durch erneuerbare zu substituieren. Obwohl bereits in den 1990er Jahren in Japan Untersuchungen durchgeführt wurden (Inoue et al. 1994; Dote et al. 1994), besteht immer noch Forschungsbedarf. Gründe hierfür sind:

- die große Artenvielfalt von Algen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen, die auch die Produktzusammensetzung der HTL beeinflussen
- eine Vielzahl separat zu untersuchender Prozessparameter wie Druck, Temperatur, Verweilzeit, Gasatmosphäre oder Trockensubstanzgehalt und Beschaffenheit des Eingangsmaterials
- die genauen qualitativen Anforderungen an das bio-crude, das in seiner Zusammensetzung möglichst konventionellem Rohöl entsprechen soll, um



zusätzliche Investitionen zur bio-crude Aufbereitung im down-stream-Bereich zu vermeiden.

## 2 Aufgabenstellung

### 2.1 Problemstellung

Die hydrothermale Biomasseverflüssigung (HTL) stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Produktion von Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen dar. Bisher war der hohe Flächenbedarf zur Produktion von konventioneller, landwirtschaftlich gewonnener Biomasse ein limitierender Faktor. Dies soll durch Einsatz von Algen als Inputmaterial umgangen werden, da diese sehr hohe Wachstumsraten im Vergleich zu Landpflanzen aufweisen und in wässriger Umgebung gedeihen (López Barreiro et al. 2013).

Die ersten Untersuchungen zur hydrothermalen Biomasseverflüssigung von Algen wurden in den 1990er Jahren durchgeführt (Dote et al. 1994; Inoue et al. 1994). Obwohl seither schon einiges an Forschungsarbeit geleistet wurde, besteht, bedingt unter anderem durch die Vielzahl an Algenspezies mit variabler Zusammensetzung und Struktur, sowie die große Anzahl einflussnehmender Prozessparameter immer noch Optimierungspotenzial.

### 2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll, aufbauend auf einer vorangegangenen Diplomarbeit (Bacher 2016), ein Versuchsaufbau zur diskontinuierlichen, hydrothermalen Verflüssigung von Algen erprobt und optimiert werden. Darüber hinaus sollen weiterführende Versuche durchgeführt werden, um das Verständnis des Einflusses von Prozessdruck und Gasatmosphäre auf Ölausbeute und -qualität zu verbessern. Weiters werden zwei Versuche mit Klärschlamm als Eingangsmaterial durchgeführt, um die Möglichkeit zum Einsatz dieses biogenen Reststoffs in der HTL zu untersuchen. Im Literaturteil dieser Arbeit soll der aktuelle Stand der Technik der Biokraftstoffproduktion und –aufbereitung mit Fokus auf der hydrothermalen Biomasseverflüssigung erhoben werden.

### 3 Kraftstoffe aus Biomasse

Fossile Energieträger werden ursprünglich aus Biomasse gebildet. Der in ihnen enthaltene Kohlenstoff wurde über Jahrtausende andauernde Prozesse in die Erdkruste eingebunden (siehe Bacher 2016). Durch seine im Vergleich zur Fixierung sehr schnelle Freisetzung in die Atmosphäre wird der weltweite Kohlenstoffkreislauf beeinflusst. Bei der Verbrennung von Biokraftstoffen wird zwar ebenfalls Kohlenstoff, hauptsächlich in Form von  $\text{CO}_2$ , in die Atmosphäre freigesetzt, da dieser jedoch zuvor über einen wesentlich kürzeren Zeitraum zum Aufbau der Biomasse durch Photosynthese zu organischen Verbindungen, wie z.B. Kohlehydraten, umgewandelt wurde, spricht man von „ $\text{CO}_2$ -Neutralität“.

Biomasse speichert Solarenergie in Form von chemischer Energie. Werden die Bindungen zwischen benachbarten C-, O- und H-Atomen gebrochen, wird diese Energie wieder frei (Zhang et al. 2010) und kann beispielsweise zum Betreiben von Motoren genutzt werden. Fossile Energieträger werden also nicht als erneuerbar angesehen, da die Rate ihres Verbrauchs jene der Neubildung bei weitem übersteigt. Weiters werden durch ihre Verbrennung zuvor in der Erde gebundener Schwefel und Stickstoff in Form von Oxiden freigesetzt. Diese Verbindungen ( $\text{SO}_x$  und  $\text{NO}_x$ ) stellen gesundheitsschädliche Luftschadstoffe dar (Chen et al. 2007).

Biomasse besteht aus einer Vielzahl organischer Verbindungen wie Zellulose, Hemizellulose, Lignin, Lipiden, Kohlehydraten (in Form von Zucker und Stärke) und Proteinen. Zudem enthält sie anorganische Verbindungen und Wasser. Das häufigste Element in typischer Biomasse ist Kohlenstoff (51 Gew.-%), gefolgt von Sauerstoff (42 Gew.-%) und Wasserstoff (5 Gew.-%). Weiters sind noch Stickstoff (0,9 Gew.-%) und Chlor (0,01-2 Gew.-%) enthalten (Bolyos et al. 2003). Durch die Vielzahl an verschiedenen chemischen Verbindungen können die Eigenschaften von Biomasse mitunter stark variieren.

Der Heizwert von Biomasse liegt im Bereich von 15-19 MJ/kg, jener von fossilen Brennstoffen meist über 40 MJ/kg (Zhang et al. 2010; Bacher 2016). Herausforderungen bei der Produktion von Biokraftstoffen sind der typischerweise hohe Sauerstoff- und Wassergehalt von Biomasse. Beide haben einen niedrigeren Heizwert der Biokraftstoffe zur Folge. Hohe Wassergehalte können darüber hinaus zu Korrosionsproblemen sowohl in der Raffinerie als auch später in Verbrennungskraftmaschinen führen (Bezergianni 2013). Weiters führt die Vielzahl von organischen Verbindungen in flüssiger Biomasse zu einer verringerten Oxidationsstabilität und einer erhöhten Acidität. Dafür sind vor allem Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone verantwortlich (Bezergianni 2013). Aus diesen Gründen ist meist eine Aufbereitung von Biokraftstoffen nötig, bevor sie in Motoren eingesetzt werden können.

### 3.1 Anforderungen an Biokraftstoffe

Die Nutzung von in Biomasse gespeicherter Energie in heutigen Verbrennungskraftmaschinen ist aufgrund folgender Eigenschaften der Biomasse problematisch (Ramirez et al. 2015):

- Niedrige Energiedichte
- Hoher Feuchtegehalt
- Vorliegen als inhomogene, nicht frei fließende Substanz

Die Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel sind wichtige Kenngrößen von Kraftstoffen. Sie sind stark von der Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse abhängig. Biokraftstoffe weisen, abhängig vom Ausgangsmaterial, üblicherweise einen höheren Sauerstoffgehalt als fossile Kraftstoffe auf. Sauerstoff führt zu einer Erniedrigung des Heizwerts (Huber et al. 2006). Auch der Stickstoffgehalt ist im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen tendenziell erhöht, da er bei der Erdölgenese durch natürliche Prozesse verringert wird (Bacher 2016). Schwefel ist in Biomasse meist nur in geringen Anteilen enthalten (Huber et al. 2006).

Weitere Kenngrößen von Kraftstoffen sind beispielsweise Viskosität, Dichte, Heizwert und Flammpunkt. Diese variieren bei Biokraftstoffen sehr stark. So weist beispielsweise Pyrolyseöl je nach Rohmaterial Viskositäten im Bereich von 11 bis 115 mm<sup>2</sup>/s auf. Der Heizwert von Pyrolyseöl liegt üblicherweise zwischen 16 und 19 MJ/kg (Balat et al. 2009), für bio-crude aus der hydrothermalen Verflüssigung von Algen kann er durchaus über 40 MJ/kg betragen (Bacher 2016).

### 3.2 Verfahren zur Erzeugung von Treibstoffen aus Biomasse

Grundsätzlich gibt es zwei Prozessarten zur Umsetzung von Biomasse zu flüssigen Kraftstoffen (biologisch/biochemisch und thermochemisch). Thermochemische Prozesse werden aufgrund der kürzeren Reaktionszeiten und besseren Zersetzungsmöglichkeit organischer Komponenten (z.B. von Lignin) als effizienter angesehen.

Nachfolgend werden einige Verfahren zur Produktion von Kraftstoffen aus Biomasse beschrieben sowie Angaben zu den aktuellen Produktionsmengen des jeweiligen Biokraftstoffs gemacht. Als Vergleich zu den nachfolgend angeführten Produktionsmengen von Biotreibstoffen lag die weltweite Rohölproduktion 2015 bei etwa 4360 Millionen Tonnen (Oil - BP Statistical review of World Energy 2016).

#### 3.2.1 Biologische Verfahren

##### 3.2.1.1 Umesterung

Umesterung (engl. transesterification, auch Alkoholylse genannt) ist die katalysierte Reaktion eines Fettes oder Öles mit einem Alkohol unter Bildung von Estern und Glycerol. Da die Reaktion reversibel ist, wird Alkohol im Überschuss verwendet, um das Gleichgewicht auf die

Produktseite zu verschieben (Ma und Milford 1999). Durch Umesterung von Pflanzenölen (zum Beispiel Rapsöl) mit Methanol wird Biodiesel, auch als Fettsäuremethylester bezeichnet, gewonnen.

Abbildung 1 zeigt schematisch die chemische Summenreaktion. Vor der Reaktion müssen die Öle aus der Biomasse extrahiert werden, wodurch eine vollständige Konversion der Rohmaterialien meist nicht möglich ist.

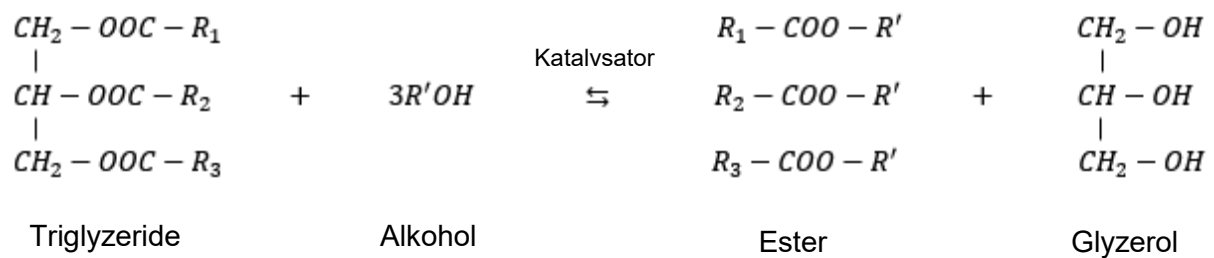


Abbildung 1: Umesterung von Pflanzenöl mit Methanol (adaptiert aus Ma und Milford 1999)

Die weltweite Biodieselproduktion befindet sich langsam aber stetig im Steigen. 2015 betrug sie 31,6 Mio m<sup>3</sup> (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015).

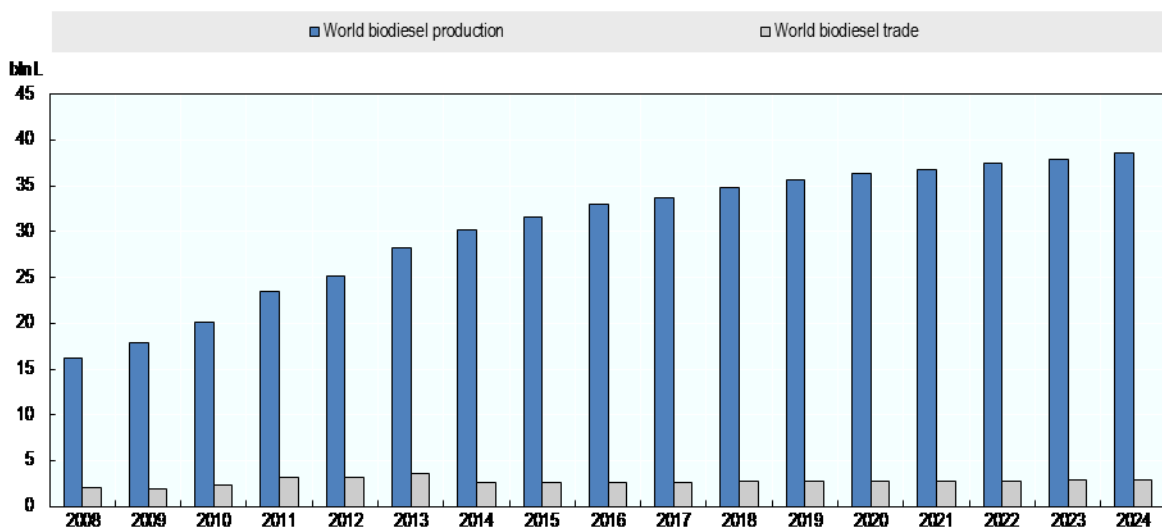


Abbildung 2: Weltweite Biodieselproduktion in Millionen m<sup>3</sup> inklusive Ausblick (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015)

Anforderungen an Biodiesel werden in der EU durch die Norm EN 14214 und in den USA durch den Standard ASTM D6751 geregelt (Biodiesel Standards & Properties 2016). Eine Beimischrate von 5% Biodiesel zu Dieselkraftstoff ist problemlos möglich. Für höhere Prozentsätze ist zu beachten, dass Biodiesel als Lösungsmittel wirkt und somit Leitungen und andere Bauteile angreifen kann (Kurzweil et al. 2003).

Als größter Nachteil von Biodiesel gilt der sehr große Flächenbedarf für den Rohstoffanbau und der sich daraus ergebende Konflikt mit der Lebensmittelproduktion. Abhilfe könnte hierbei

die Produktion von Biodiesel aus weniger flächenintensiven oder nicht essbaren Rohmaterialien schaffen (Balat 2011). Die Herstellung von Biodiesel aus Ölabfällen stellt ebenfalls eine sinnvolle Alternative dar (Gashaw und Teshita 2014), wenn auch fraglich ist, ob aufgrund der limitierten Mengen an verfügbaren Altölen ein signifikanter Beitrag zur Deckung des steigenden Weltenergiebedarfs geleistet werden kann.

### 3.2.1.2 Anaerobe Gärung

Bioethanol wird durch Fermentation von Biomasse hergestellt (siehe Formel 3-1, Huber et al. 2006).



Am häufigsten eingesetzte Rohstoffe sind zucker-, stärke- und zellulosehaltige Pflanzen, vor allem Mais und Zuckerrohr (OECD Agriculture Statistics 2012). Die weltweite Ethanolproduktion betrug 2015 etwa 116,4 Mio m<sup>3</sup> (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015), und steigt wie jene von Biodiesel stetig an. Vor allem Brasilien setzt auf die Nutzung von Bioethanol als Treibstoff (Cortez 2014).

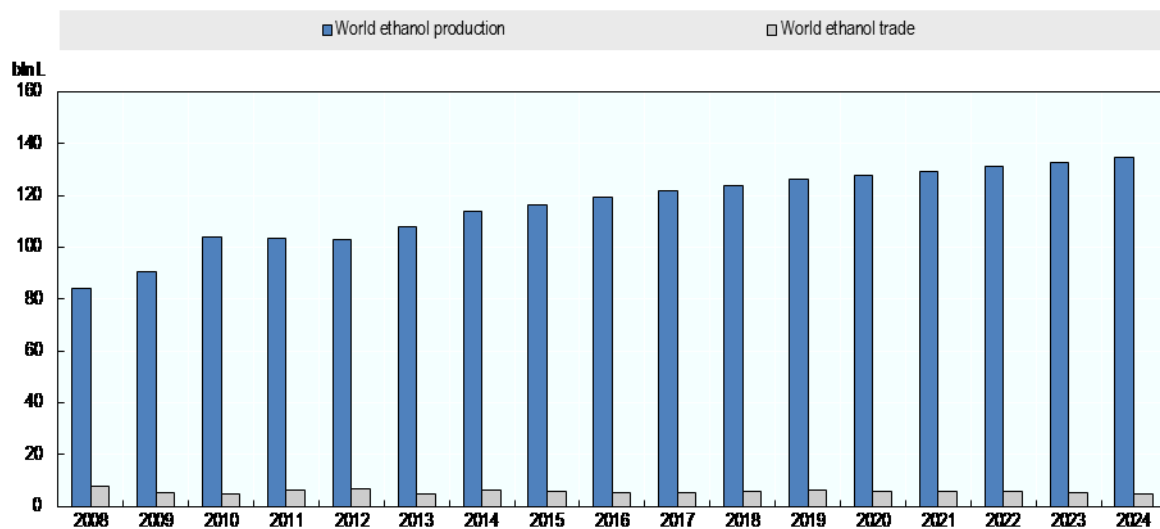


Abbildung 3: Weltweite Ethanolproduktion in Million m<sup>3</sup> inklusive Ausblick (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015)

Ethanol verändert als Zusatz zu Biodiesel die Kraftstoffeigenschaften schon in geringen Anteilen und kann zu erhöhten Korrosionsraten führen (Matuszewska et al. 2013). Bei Zusatz von Bioethanol zu fossilem Diesel werden die Phasenstabilität, Viskosität, Schmierfähigkeit, der Energiegehalt und die Cetanzahl beeinflusst (Kleinova und Cveňgros 2011). Eine Beimischung von bis zu 5% Ethanol zu Ottokraftstoff ist technisch problemlos möglich (Kurzweil et al. 2003). Da für die Bioethanolherstellung Agrarflächen benötigt werden und ohne Veränderung der bestehenden Infrastruktur keine Verwendung als Reinsubstanz in Motoren möglich ist, stellt er zwar eine Möglichkeit zur Reduktion des Einsatzes von fossilen Energieträgern dar, ein vollständiger Ersatz ist zurzeit jedoch nicht absehbar.

### 3.2.2 Thermische Verfahren

Abbildung 4 zeigt die Möglichkeiten der thermischen Behandlung von Biomasse. Die direkte Verbrennung dient nicht der Erzeugung von Treibstoffen, sondern der Energiegewinnung in Form von Wärme oder Elektrizität, weswegen auf sie in dieser Arbeit nicht näher eingegangen wird. Die hydrothermale Biomasseverflüssigung (HTL) wird in Kapitel 4 gesondert behandelt.

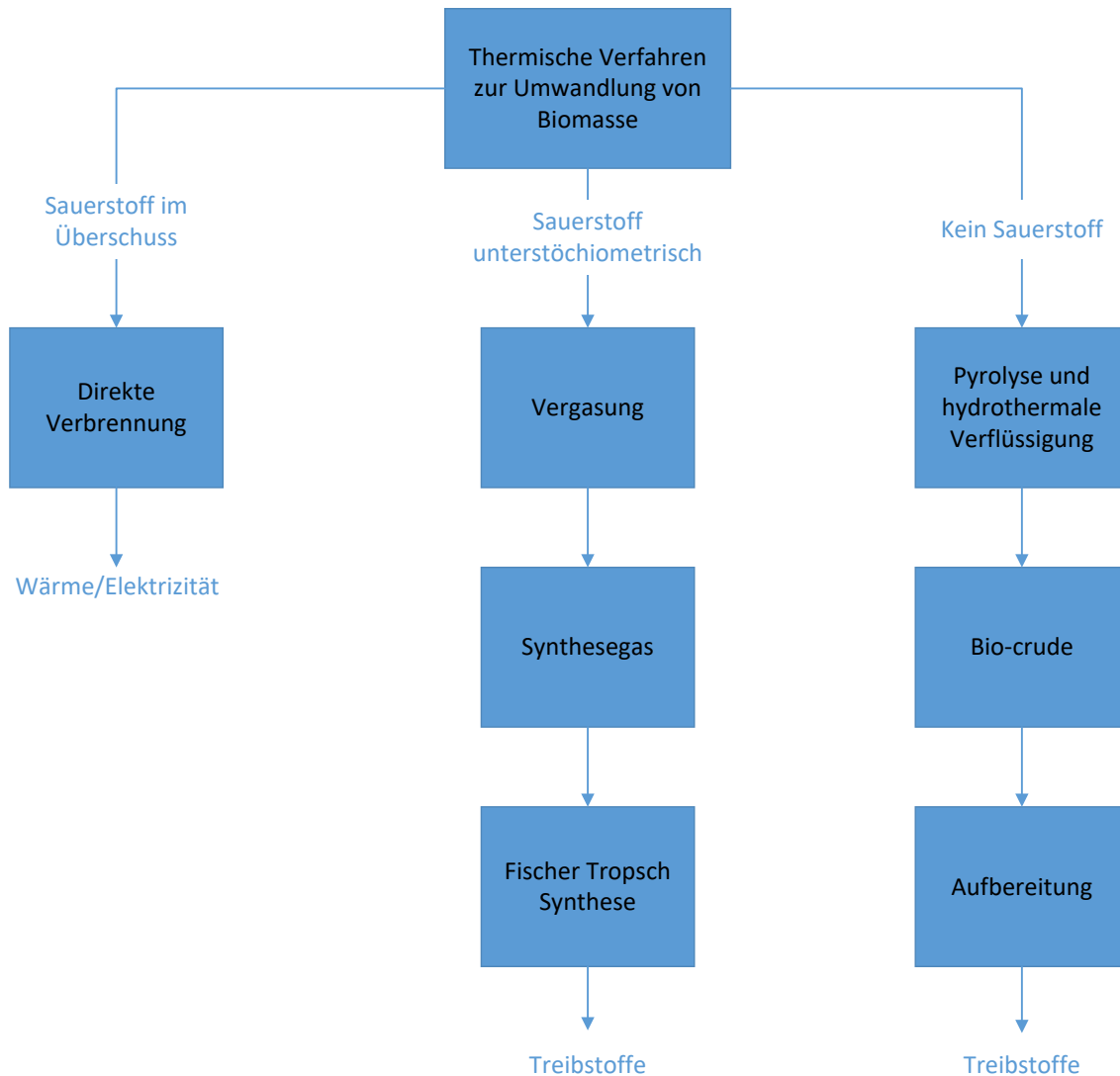


Abbildung 4: Thermische Verfahren zur Umwandlung von Biomasse (adaptiert aus Balat et al. 2009)

#### 3.2.2.1 Pyrolyse von Biomasse

Unter Pyrolyse versteht man eine Temperaturbehandlung unter Abwesenheit von Sauerstoff, bei der, je nach Prozessbedingungen, Ölausbeuten von bis zu 80% bezogen auf die trockene Einsatzbiomasse, erzielt werden können. Bei der schnellen Pyrolyse (engl. fast pyrolysis), die durch hohe Aufheizraten und kurze Gasverweilzeiten gekennzeichnet ist, werden die höchsten Ölausbeuten erzielt. Das erhaltene Pyrolyseöl besteht zu 75-80% aus polaren organischen Verbindungen und 20-25% Wasser. Eingangsmaterialien müssen vor der Pyrolyse

üblicherweise auf einen Wassergehalt von höchstens 10% getrocknet werden (Bridgwater et al. 1999).

Durch Pyrolyse erzeugtes bio-crude besteht typischerweise zu 44-47% aus Kohlenstoff, zu 46-48% aus Sauerstoff und zu 6-7% aus Wasserstoff, wobei der Wasseranteil 20-30% beträgt. Stickstoff ist lediglich in Spuren (0-0,2%) enthalten. Es ist sauer (pH etwa 2,5) und neigt zur Entmischung und Bildung von Ablagerungen (Bridgwater et al. 1999).

Wright et al. (2010) untersuchten die Wirtschaftlichkeit einer Anlage zur Erzeugung erneuerbarer Kraftstoffe durch Pyrolyse mit nachfolgender Aufbereitung. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass neben hohen Kosten die zu diesem Zeitpunkt noch ungenügende Ausgereiftheit der Technologie Herausforderungen darstellten.

### 3.2.2.2 Fischer-Tropsch-Verfahren

In Abbildung 5 ist ein Schema zur Prozessführung bei der Biokraftstoffherzeugung durch Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) gezeigt:

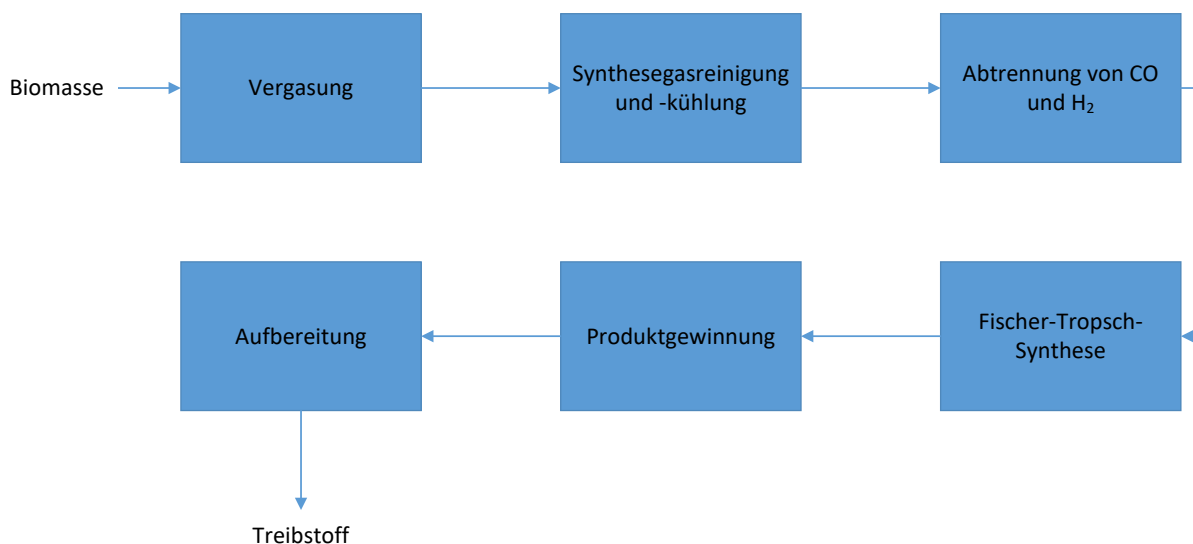
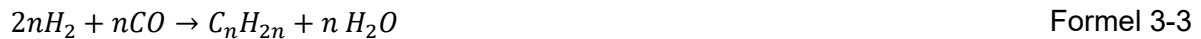


Abbildung 5: Schema der Biokraftstoffherzeugung mittels Fischer-Tropsch-Synthese (adaptiert aus Ail und Dasappa 2016)

Im ersten Schritt wird die trockene Biomasse vergast. Danach wird das entstandene Synthesegas gereinigt und abgekühlt. Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden abgetrennt und durch Polymerisation zu längererkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Dabei wird angenommen, dass CO und H<sub>2</sub> an der Katalysatoroberfläche Initiatorpartikel (CH<sub>3</sub>), Monomere (CH<sub>2</sub>) und Wasser bilden (Hassankiadeh et al. 2012). Es werden kobalt- oder eisenbasierte Katalysatoren verwendet (Subiranas 2009). Mit fortschreitender Reaktionsdauer werden durch schrittweise Addition von CH<sub>2</sub>-Monomeren Kohlenwasserstoffketten in Form von Alkanen (Formel 3-2, Subiranas 2009) und Alkenen (Formel 3-3) gebildet, die nach dem Ende der Polymerisationsreaktion wieder von der Katalysatoroberfläche desorbieren.



Unerwünschtes CO<sub>2</sub> entsteht vermutlich hauptsächlich durch die Wassergas-Shift-Reaktion (Formel 3-4, Subiranas 2009).



Das Produkt der FTS besteht aus einem breiten Spektrum von Kohlenwasserstoffen (Ail und Dasappa 2016). Durch die auftretenden Polymerisationsreaktionen werden aber offenbar weniger polare Verbindungen wie Alkohole oder Aldehyde gebildet, als beispielsweise bei der Pyrolyse. FT-Kraftstoffe sind weitgehend schwefelfrei, weisen geringe Anteile an Aromaten auf und können als Beimischkomponente zu fossilen Kraftstoffen genutzt werden (Hassankiadeh et al. 2012). Die Wirtschaftlichkeit von Anlagen zur Produktion von Biokraftstoffen durch FTS ist allerdings stark vom Ölpreis abhängig. Weltweit bestehen bereits einige Anlagen in größerem Maßstab (Ail und Dasappa 2016).

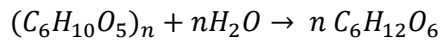
### 3.3 Eingesetzte Biomasse

#### 3.3.1 Zellulosebasierte Biomasse

Zellulosebasierte Biomasse wie Holz oder Grünschnitt ist kostengünstig und weitgehend verfügbar, der Konversionsaufwand übersteigt allerdings tendenziell jenen von anderen Biomassearten. Diese Art der Biomasse besteht hauptsächlich aus Zellulose (ein kristallines Glukosepolymer), Hemizellulose (ein komplexes amorphes Polymer, dessen Hauptkomponente ein Xylosemonomer darstellt) und Lignin, einer großen, polyaromatischen Verbindung mit hohem Molekulargewicht (Huber und Corma 2007).

Zellulosebasierte Biomasse wird hauptsächlich mit drei Technologien zu flüssigen Produkten umgewandelt: Pyrolyse, hydrothermale Verflüssigung und Hydrolyse (Huber et al. 2006).

Durch Hydrolyse wird zellulosebasierte Biomasse in Zucker umgewandelt, die als Ausgangsstoff für die Bioethanolproduktion verwendet werden können. Die Hydrolysereaktion lautet wie folgt (Quintero-Ramirez 2014):



Formel 3-5

### 3.3.2 Stärkebasierte Biomasse

Bei Stärke handelt es sich um ein natürliches, amorphes Polymer, das vor allem in essbarer Biomasse wie Gemüse oder Getreide vorkommt. Sie kann im Vergleich zur Zellulose wesentlich leichter in wasserlösliche Zucker umgewandelt und damit als Ausgangsstoff für die Produktion von Bioethanol genutzt werden. Da Stärke-, genauso wie zellulosebasierte Biomasse hauptsächlich aus Kohlehydraten mit einem C/O-Atomverhältnis von etwa 1:1 besteht, weist aus ihr erzeugtes bio-crude hohe Sauerstoffgehalte auf (Huber und Corma 2007). Um energiedichtere Biokraftstoffe zu erhalten, ist es notwendig, den Sauerstoff zu entfernen. Dies könnte mittels Hydrotreating oder fluid catalytic cracking erfolgen (siehe 3.4).

### 3.3.3 Triglyzeride

Triglyzeride sind hydrophobe Verbindungen, die sowohl in tierischen Fetten als auch pflanzlichen Ölen enthalten sind. Sie bestehen aus einem Glycerol- mit jeweils drei anhaftenden Fettsäuremolekülen. Kettenlänge und Anzahl der Doppelbindungen der Fettsäuren hängen vom Rohmaterial ab. Pflanzenöle sind grundsätzlich effizient zu flüssigen Treibstoffen umwandelbar. Im Vergleich zu zellulosebasierter Biomasse sind sie jedoch kostenintensiver (Huber und Corma 2007).

Pflanzenöle stellen die am besten zur Konversion zu Flüssigkraftstoffen geeignete Biomasseart dar. Dies ist durch ihre hohe Energiedichte und ihren niedrigen Sauerstoffgehalt bedingt (Huber und Corma 2007). Aufgrund der hohen Viskosität beziehungsweise dem teilweisen Vorliegen als Feststoff bei Raumtemperatur können sie jedoch nicht direkt in Dieselmotoren eingesetzt werden (Ma und Milford 1999). Das am häufigsten angewandte Verfahren zur Produktion von Kraftstoffen aus Triglyzeriden ist die Umesterung mit Methanol zu Biodiesel mit einer Jahresproduktion von etwa 31,6 Mio. m<sup>3</sup> im Jahr 2015 (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015).

## 3.4 Verarbeitung von Biokraftstoffen in Raffinerien

Biokraftstoffe können wie bereits beschrieben aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften meist nicht als drop-in fuel direkt in Verbrennungskraftmaschinen angewendet werden. Da Hersteller von Biokraftstoffen oft nicht über die nötige Infrastruktur zur Aufbereitung verfügen, erscheint es sinnvoll, diese in bestehenden Raffinerien zu verarbeiten. In diesem Kapitel werden die vielversprechendsten

Verfahren zur Aufbereitung von Biokraftstoffen beschrieben und es wird auf auftretende Reaktionen und Möglichkeiten der Prozessführung eingegangen.

Zur Produktion von Biokraftstoffen oder Chemikalien aus Biomasse in bestehenden Raffinerien bieten sich folgende Verfahren an (Huber und Corma 2007):

- Fluid catalytic cracking
- Hydrotreating/Hydrocracking
- Nutzung von biomassebasiertem Synthese- oder Wasserstoffgas

Letzteres wird hier nicht behandelt, da in dieser Arbeit die Produktion von flüssigen Biokraftstoffen, die in bestehenden Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden können, im Vordergrund steht. Bei der Nutzung von Synthesegas wird der Fokus aus wirtschaftlichen Gründen eher auf die Produktion von Wasserstoff (meist zur Nutzung in der Raffinerie selbst), Ethanol oder anderen Chemikalien gelegt (Spath und Dayton 2003; Alamia et al. 2012; Brau et al. 2013).

### 3.4.1 Fluid catalytic cracking (FCC)

Abbildung 6 zeigt ein Schema des katalytischen Crackens. Die Schwerölfraction (vacuum gas oil, VGO) wird im Riser mit einem Katalysator in Kontakt gebracht und in kurzkettingere Kohlenwasserstoffe zerlegt. Nach der Reaktion wird der verkockte Katalysator im Stripper abgetrennt, mit Dampf von anhaftendem Öl befreit und regeneriert. Dies geschieht durch Verbrennung des anhaftenden Koksanteils. Danach kann der Katalysator wieder dem Crackingprozess zugeführt werden (Huber und Corma 2007).

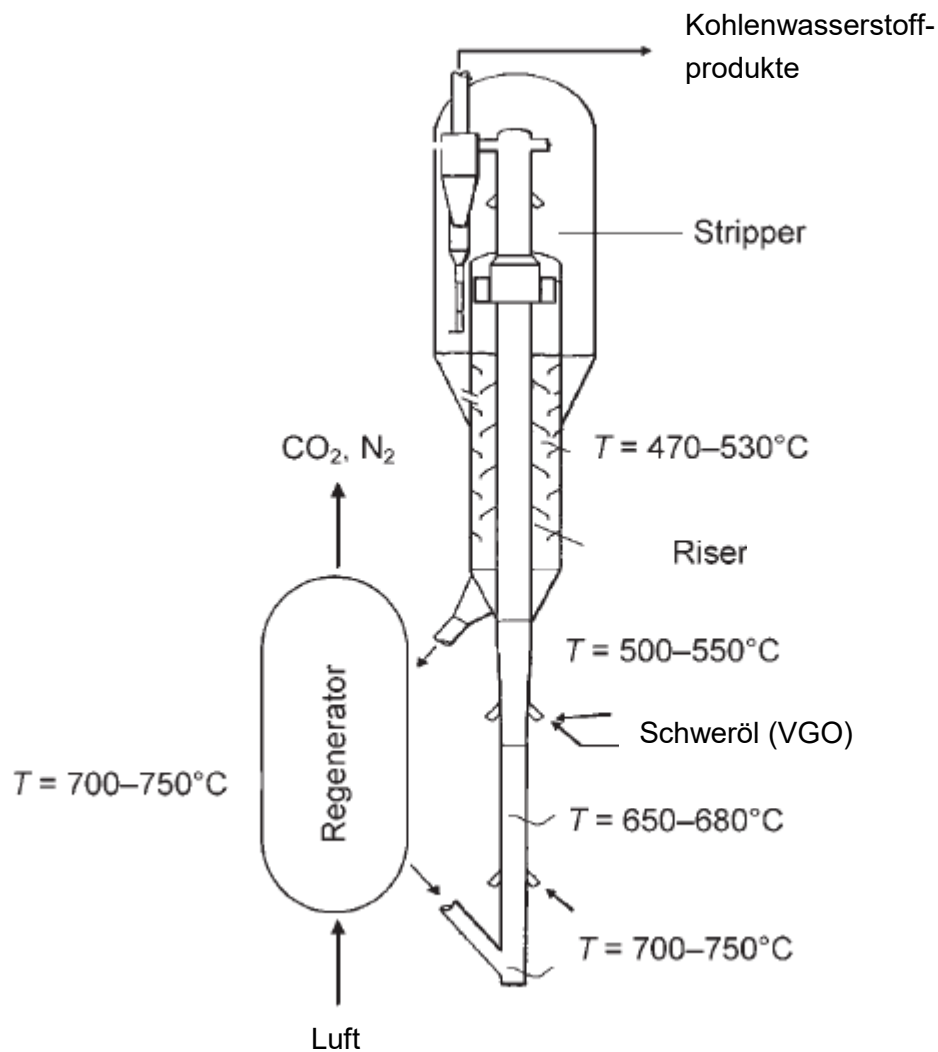


Abbildung 6: Schema des FCC (adaptiert aus Huber und Corma 2007)

Bio-crude könnte je nach Zusammensetzung und Kettenlänge in verschiedenen Bereichen des Reaktors eingebracht werden. Da beim katalytischen Cracken kein hoher Druck oder Wasserstoff benötigt wird, bietet es sich als weniger kostenintensive Alternative zum Hydrotreating an, um den Sauerstoffgehalt von bio-crude zu verringern. Es muss jedoch auf Einsatz von adäquaten Prozessbedingungen und Katalysatoren geachtet werden, um die Bildung von längeren Kohlenwasserstoffketten gegenüber jener von Koks zu bevorzugen (Huber und Corma 2007). Untersuchungen zur Optimierung von Prozessbedingungen für das katalytische Cracken von Pflanzenölen wurden bereits vorgenommen (z.B. Buzetzi et al. 2010; Yigezu und Muthukumar 2014).

### 3.4.1.1 FCC von Biokraftstoffen

#### FCC von Pyrolyseöl

2006 wurden Pilottests zum katalysierten Cracken (FCC) von Pyrolyseöl, der Ligninfraktion von Pyrolyseöl sowie fossilem VGO durchgeführt (Marinangeli et al. 2006). Weiters wurden Mischungen der genannten Fraktionen hergestellt und gecrackt (jeweils 80 Gew.-% VGO und 20 Gew.-% reines Pyrolyseöl/Ligninfraktion). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt:

Tabelle 1: Zusammensetzung von FCC-Produkten (adaptiert aus Marinangeli et al. 2006)

	VGO	VGO+20 Gew.-% Pyrolyseöl	VGO+20 Gew.-% Ligninfraktion	Ligninfraktion
Zusammensetzung in Gew.-%				
Ethylen	2,0	3,3	3,6	3,8
Propan	1,2	2,1	2,4	0,7
Propylen	5,9	6,1	6,3	2,6
Butan	11,1	13,5	14,3	2,7
Benzin	42,7	40,6	41,3	28,8
Light Cycle Oil	14,8	9,1	9,7	15,6
Schlamm	18,5	4,8	4,7	6,2
Koks	3,8	7,1	9,2	16,1
Wasser + CO <sub>2</sub>	0,0	13,5	8,5	23,5

Die Mischungen von VGO mit den sauren Bio-Ölen dürften die Crackbarkeit des VGO erhöhen, wodurch die Produktzusammensetzung in Richtung leichter Fraktionen verschoben wird. Der Benzinanteil der Mischungen liegt nur unwesentlich unter jenem von fossilem VGO (40,6 bzw. 41,3% im Vergleich zu 42,7%). Der Koksanteil aus der Umsetzung der reinen Ligninfraktion und der Mischungen ist für die meisten Cracker nicht akzeptabel (Marinangeli et al. 2006). Koks wird üblicherweise im Regenerator verbrannt, um Wärme für den FCC-Prozess zu generieren, könnte aber zu Synthesegas umgewandelt werden (Huber und Corma 2007). Die Umsetzung von Koks (am Katalysator) mit Dampf/Sauerstoffgemischen wurde bereits in den 1940er Jahren untersucht (Guyer 1950). Bei der Regeneration eines verkockten Katalysators mit Luft wurde ein Gasgemisch erhalten, das hauptsächlich aus N<sub>2</sub> (76%), CO<sub>2</sub> (14%), CO (8%) und O<sub>2</sub> (2%) besteht. Bei Verwendung eines Dampf-O<sub>2</sub> Gemisches entstand ein synthesesegasartiges Produkt (37,5% CO<sub>2</sub>, 29,9% CO und 32,6% H<sub>2</sub>, Angaben in Volumsprozent), das sich zur weiteren Nutzung anbieten würde.

#### FCC von Triglyzeriden

Yigezu und Muthukumar (2014) untersuchten den Einfluss von Katalysatoren auf das thermische Cracken von Palm-, Rizinus- und Sonnenblumenöl. Es wurden hohe Umsetzungsraten (bis zu 87,6% bei 320°C und 40 min Reaktionszeit, siehe Abbildung 7) für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysatoren erzielt. Einige Ergebnisse sind in Abbildung 7 dargestellt. Der obere

Heizwert der Reaktionsprodukte lag größtenteils über 41 MJ/kg. Auch die Viskosität der Produkte ähnelte jenen von fossilen Treibstoffen.

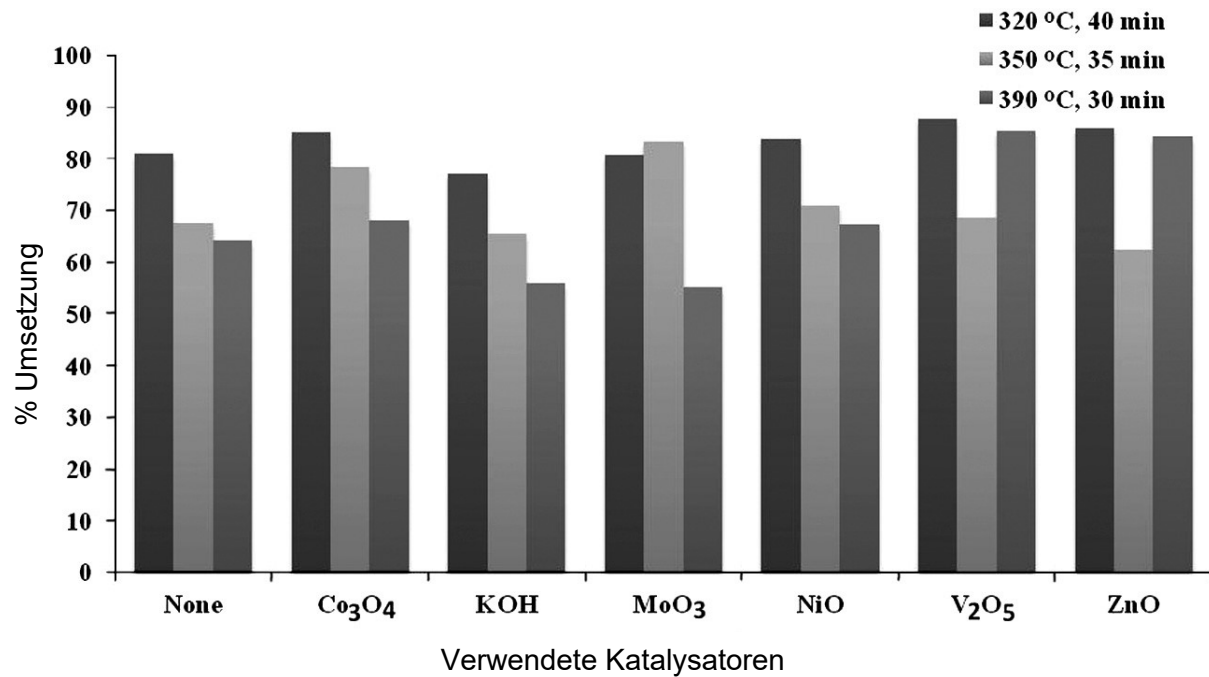


Abbildung 7: Umsetzungsraten für das katalytische Cracken von Pflanzenöl unter Einsatz verschiedener Katalysatoren (adaptiert aus Yigezu und Muthukumar 2014)

Abbildung 8 zeigt die Produktzusammensetzung bei einer Prozesstemperatur von 320°C und Reaktionszeit von 40 min. Fraktion 1 siedet unter 80°C, Fraktion 2 zwischen 80 und 140°C, Fraktion 3 zwischen 140 und 200 °C. Alle höhersiedenden Komponenten sind in Fraktion 4 zusammengefasst. Auffallend ist, dass bei der Umsetzung ohne Katalysator hauptsächlich Schweröl (Fraktion 4) erhalten wird, während bei Verwendung von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Katalysator viel höhere Anteile an Benzin und Kerosin (Fraktionen 2 und 3) entstehen.

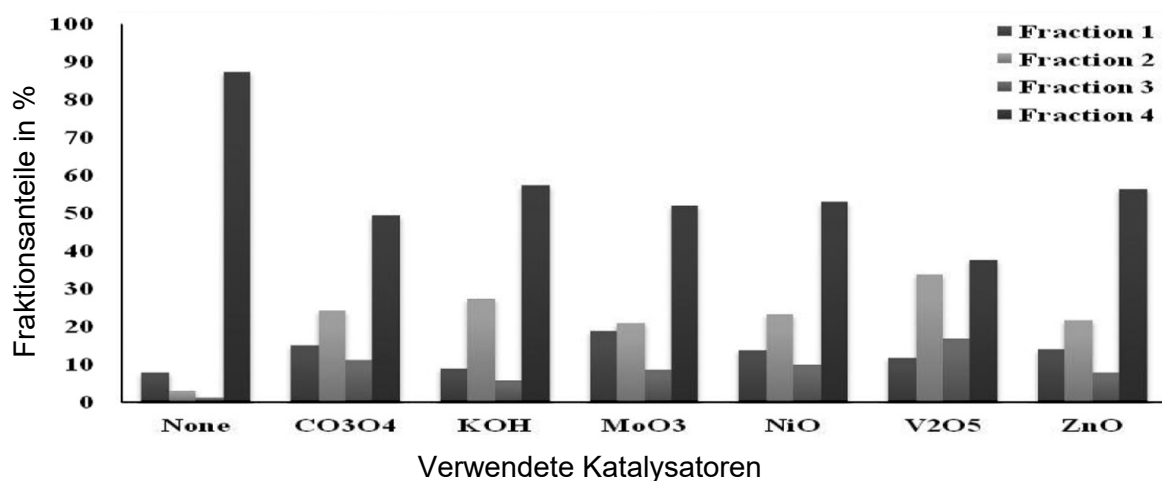


Abbildung 8: Zusammensetzung des Produktes von katalytischem Cracken von Pflanzenöl (adaptiert aus Yigezu und Muthukumar 2014)

Hudec et al. führten Untersuchungen zum katalytischen Cracken von Rapsöl und Standard-VGO durch und fanden, dass trotz der unterschiedlichen Ausgangsmaterialien ähnliche Produkte erhalten wurden. Beide Studien deuten darauf hin, dass das katalytische Cracken von triglyzeridbasierter Biomasse eine sinnvolle Möglichkeit zur Produktion von Kraftstoffen aus Biomasse darstellt.

### 3.4.2 Hydrotreating/Hydrocracking

Abbildung 9 zeigt ein mögliches Schema des Hydrotreating-Prozesses. Ziel ist es, unerwünschte Elemente (Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Metalle) zu entfernen beziehungsweise deren Gehalt zu verringern. Das H/C-Verhältnis und damit der Brennwert sollen, beispielsweise durch Hydrogenierung von Mehrfachbindungen, erhöht werden (Kolmetz 2013).

Der Feed- und Wasserstoffstrom werden mit Wärme aus dem Reaktorausfluss vorgeheizt und im befeuerten Erhitzer auf die gewünschte Prozesstemperatur gebracht. Die Hydrierung erfolgt im Reaktorbereich. Dieser besteht üblicherweise aus zwei Reaktoren, die mit Katalysatorbetten ausgestattet sind (Bezergianni 2013). Typische Katalysatoren sind geschwefelte Co-Mo- und Ni-Mo-Verbindungen (Huber und Corma 2007). Danach wird das Wasserstoff/Produktgemisch gekühlt und in Flüssig- und Gasfraktion getrennt (Hochdruckseparator). Der wasserstoff- und schwefelwasserstoffreiche Gasanteil wird über einen Absorber geführt, in dem  $H_2S$  unter Einsatz von Aminen abgetrennt wird. Das verbleibende wasserstoffreiche Gas wird in den Prozess rückgeführt. Die Flüssigphase des Hochdruckseparators wird unter Niederdruck erneut in wasserstoffreiches Gas und raffiniertes Produkt aufgetrennt.

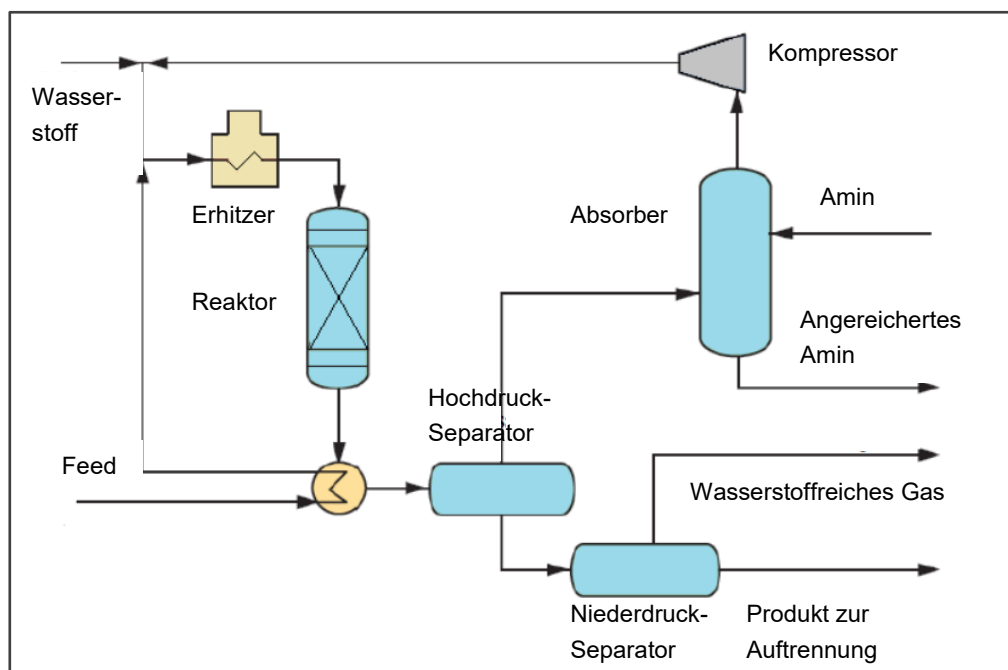


Abbildung 9: Schema des Hydrotreating (adaptiert aus Kolmetz 2013)

### 3.4.2.1 Hydrotreating von Biokraftstoffen

Durch Hydrotreating kann bio-crude in einen stabileren Kraftstoff mit höherer Energiedichte konvertiert werden (Huber und Corma 2007).

Während des Hydrotreatingprozesses kommt es zu vielfältigen Reaktionen, darunter Cracken, Sättigung von C-H-Bindungen und Entfernung von Heteroatomen (Bezergianni 2013).

- Cracken: Flüssige Biomasse enthält oft große, komplizierte Moleküle, die zu Kohlenwasserstoffen mit geeigneter Größe und Siedebereich gecrackt werden müssen (Bezergianni 2013). Eine charakteristische Reaktion hierzu ist jene von Triglyzeriden zu Alkanen (Abbildung 10).

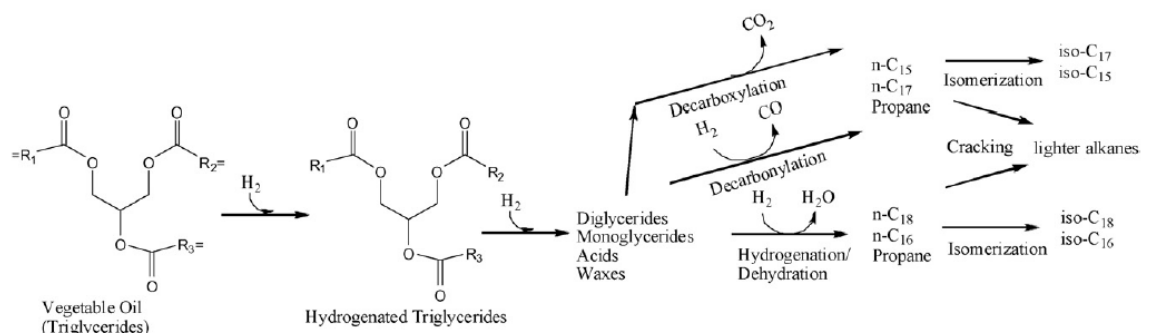


Abbildung 10: Reaktionspfade für die Konversion von Triglyzeriden zu Alkanen (Huber et al. 2007a)

- Sättigung: Unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre werden C-C-Doppelbindungen zu Einfachbindungen umgewandelt. Die gesättigten Produkte sind stabiler und neigen weniger zu Polymerisations- und Oxidationsreaktionen, was sich positiv auf das Verhalten in Motoren auswirkt (verringerte Bildung von Ablagerungen und Korrosion).
- Entfernung von Heteroatomen: Unter Heteroatomen werden alle außer C und H verstanden. Abhängig vom Ausgangsmaterial ist in Biokraftstoffen häufig viel O und N vorhanden, während die S-Gehalte typischerweise niedriger als bei fossilen Brennstoffen ausfallen. Sowohl O, N als auch S sind unerwünscht. Während Schwefel als H<sub>2</sub>S und Stickstoff als NH<sub>3</sub> über die Gasphase entfernt werden erfolgt die Deoxygenation durch Bildung von Wasser, CO und CO<sub>2</sub>.
- Isomerisierung: Geradkettige Paraffine führen zwar zu hohen Cetanzahlen, Heizwerten und guter Oxidationsstabilität der Biokraftstoffe, allerdings werden die Fließigenschaften bei niedrigen Temperaturen negativ beeinflusst. Um diese zu verbessern, sind Isomerisierungsreaktionen erforderlich, die oft in einem zweiten Reaktor stattfinden, da sie einen anderen Katalysator benötigen.



Huber et al. (2007a) kamen zu dem Schluss, dass es möglich ist, Pflanzenöle sowohl in reiner Form als auch gemischt mit fossilem Schweröl durch Hydrotreating unter Einsatz von Standardkatalysatoren zu flüssigen Alkanen zu konvertieren. Da Pflanzenöle geringe Anteile an N und S aufweisen, liegt der Hauptzweck des Hydrotreating in der Produktion von gesättigten Kohlenwasserstoffketten aus den enthaltenen Triglyzeriden. Im Unterschied dazu soll das fossile Schweröl hauptsächlich von Schwefel befreit werden. Diese Entschwefelung scheint unter typischen Bedingungen allerdings langsamer abzulaufen als die Umsetzung der Triglyzeride. Eventuell könnte das Pflanzenöl separat eingespritzt werden, um die Verweilzeit gegenüber dem Schweröl anzupassen. Um einer Deaktivierung von Co-Mo- oder Ni-Mo-Katalysatoren bei Einsatz von reinem bio-crude entgegenzuwirken, sollte diesem vor dem Prozess Schwefel zugefügt werden (Huber et al. 2007b).

Biller et al. (2015) behandelten bio-crude aus der hydrothermalen Biomasseverflüssigung von Algen mit Wasserstoff und erhielten ein frei fließendes Produkt mit verringertem N-, O- und S-Gehalt. Es wurde gezeigt, dass 20% des Eingangsmaterials zu hochqualitativem Benzin und Diesel umgewandelt werden können. Der Ausgangsfettgehalt der Algen betrug 14,5%.

### 3.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Arten von Biokraftstoffen mit einem Vergleich ihrer Eigenschaften angeführt:

Tabelle 2: Vergleich von Verfahren zur Biokraftstoffproduktion

	<b>Biodiesel</b>	<b>Bioethanol</b>	<b>Pyrolyseöl</b>	<b>Bio-crude</b>	<b>Bio-crude</b>
Herstellverfahren	Umesterung	Anaerobe Gärung	Pyrolyse	Hydrothermale Verflüssigung	Fischer-Tropsch-Synthese
Geeignete Rohstoffe	Pflanzenöle, tierische Fette	Kohlehydratreiche Biomasse	Trockene Biomasse	Feuchte, lipidreiche Biomasse	Trockene Biomasse
Aufbereitungsaufwand	moderat (ggf. Entfernung von O, N)	gering	hoch	Moderat (variabel)	Gering (Ail und Dasappa 2016)
Umsetzungsgrad	Global existierende Anlagen	Global existierende Anlagen	Einzelne kommerzielle Anlagen	Pilotanlage	Vereinzelt kommerzielle Nutzung (Ail und Dasappa 2016)
Herausforderungen	Aufbereitung zur alleinigen Verwendbarkeit in Motoren	Nur begrenzt als Beimischkomponente verwendbar	Trocknung des Eingangsmaterials, Aufbereitungsaufwand	Forschungsbedarf, Aufbereitungsaufwand	Wirtschaftlichkeit

Biodiesel stellt den am weitesten verbreiteten Biokraftstoff dar und kann bereits als Beimischkomponente in Motoren verwendet werden. Die alleinige Verwendung ist jedoch noch

nicht üblich. Die Technologie gilt als ausgereift. Möglicherweise stellt allerdings die direkte Verarbeitung der Triglyzeride in Raffinerien eine sinnvollere Alternative zur Umesterung zu Biodiesel dar, da hierbei keine großen Mengen an Alkohol verbraucht werden, praktisch keine Nebenprodukte anfallen und der benötigte Wasserstoff für Hydrotreating in naher Zukunft aus erneuerbaren Energieträgern erzeugt werden könnte (Huber und Corma 2007).

Die Herstellung von Bioethanol ist ebenfalls gut erforscht, sein Einsatz als Treibstoff in herkömmlichen Motoren ist jedoch wesentlich problematischer als jener von Biodiesel. Ein Zusatz bis zu 5 Vol.-% zu Benzin ist möglich. Bioethanol ist jedoch nicht geeignet, fossile Kraftstoffe langfristig zu ersetzen, da wesentliche Änderungen an Motoren zu seiner alleinigen Nutzung notwendig wären, was eine gewaltige Investition in Infrastruktur bedeuten würde. Weiters würden in diesem Fall enorme Anbauflächen für die Rohstoffbereitstellung benötigt werden, was langfristig eine Konfliktsituation mit dem Nahrungsmittelanbau herbeiführen könnte.

Die Eigenschaften von Pyrolyseöl und bio-crude aus der hydrothermalen Verflüssigung von Biomasse sind sehr stark von Prozessbedingungen und Eingangsmaterial abhängig (Vardon 2012; Bridgwater et al. 1999; Vardon et al. 2011; Vardon 2012). Pyrolyseöl hat meist einen recht niedrigen Heizwert und hohen Wassergehalt. Laut Elliott et al. (2015) sind der höhere Heizwert und geringere Wasseranteil von bio-crude aus der hydrothermalen Biomasseverflüssigung unter anderem auf Kondensationsreaktionen der leichten Bestandteile der Biomasse zurückzuführen, die zum Entstehen einer hydrophoben Phase mit wenig gelöstem Wasser beitragen. Aus diesem Grund dürfte der Aufbereitungsaufwand für HTL-bio-crude im Vergleich zu Pyrolyseöl tendenziell gering ausfallen. Generell wird durch Pyrolyse aufgrund des ansonsten hohen Trocknungsaufwands eher Biomasse mit einem Feuchtegehalt unter 40 Gew.-% verflüssigt (Akhtar und Amin 2011).

Kraftstoffe, die durch Vergasung von Biomasse und anschließende Fischer-Tropsch-Synthese hergestellt werden, scheinen im Vergleich zu Pyrolyseöl und bio-crude aus der hydrothermalen Verflüssigung wesentlich bessere Verbrennungseigenschaften aufzuweisen. Weiters handelt es sich um einen gut erforschten Prozess (Ail und Dasappa 2016). Die wesentliche Herausforderung der Fischer-Tropsch-Synthese liegt in der Wirtschaftlichkeit.

In bestehenden Raffinerien ist die Produktion von Biokraftstoffen aus Fetten oder Ölen beziehungsweise aus der Aufbereitung von bio-crude aus Pyrolyse oder HTL denkbar. Dazu bieten sich sowohl FCC als auch Hydrotreating beziehungsweise kombinierte Prozesse an. Ob Biomasse/-kraftstoffe rein oder gemischt mit fossilen Kraftstoffen behandelt werden, hängt sowohl von ökonomischen als auch technologischen Faktoren ab. Technologische Herausforderungen sind vor allem die richtige Wahl von Katalysator und Prozessbedingungen (Huber und Corma 2007; Bezergianni 2013; Bezergianni et al. 2010), einerseits um hohe Ausbeuten zu gewährleisten, andererseits um einer Schädigung von Anlagenteilen entgegenzuwirken (etwa durch Verkokung oder Korrosion).

## 4 Hydrothermale Biomasseverflüssigung

Bei der hydrothermalen Biomasseverflüssigung handelt es sich um die Umsetzung von nassem, biogenem Material zu flüssigen Brennstoffen unter Einwirkung hoher Temperaturen und Drücke. Typische Prozessbedingungen für die hydrothermale Biomasseverflüssigung sind Temperaturen zwischen 523 und 647 K und Drücke zwischen 40 und 220 bar. Bei niedrigeren Temperaturen spricht man von hydrothormaler Verkohlung, bei höheren von hydrothormaler Vergasung (Elliott et al. 2015). Ziel ist es, ein Produkt zu erhalten, das in Eigenschaften und Zusammensetzung fossilem Rohöl möglichst ähnlich ist, um dieses ohne hohen Aufbereitungsaufwand bzw. ohne Veränderungen an konventionellen Verbrennungskraftmaschinen und bestehender Infrastruktur substituieren zu können.

In diesem Kapitel wird auf verwendbare Eingangsmaterialien und Prozessbedingungen der hydrothermalen Biomasseverflüssigung eingegangen und es werden daraus Schlüsse für den Versuchsteil dieser Arbeit (siehe Kapitel 5) abgeleitet.

### 4.1 Eingangsmaterial

Grundsätzlich können die meisten Arten von Biomasse wegen ihrer hydrophilen Eigenschaften hydrothermal behandelt werden (Elliott et al. 2015). An Land lebende Pflanzen wie Zuckerrohr oder Raps sind allerdings durch den hohen Landbedarf für ihren Anbau problematisch. Dieser zieht Konflikte mit dem Lebensmittelanbau nach sich und kann die lokale Biodiversität gefährden (Greenwell et al. 2010). Zah et al. (2007) fanden, dass sich vor allem durch die Produktion von Biotreibstoffen aus Holz, Gras und biogenen Abfällen Umweltauswirkungen signifikant reduzieren lassen. Diese weisen allerdings Nachteile auf: die produzierbare Menge ist (bei Holz und Gras) durch Flächenbedarf und Wachstumsrate limitiert, Holz enthält schwer umsetzbare Anteile an Lignin und die Zusammensetzung von biogenem Abfall unterliegt örtlichen und zeitlichen Schwankungen.

Aus diesem Grund wird Algen als Rohmaterial für die hydrothermale Biomasseverflüssigung immer mehr Interesse entgegengebracht (López Barreiro et al. 2013). Die Technologie der Biokraftstoffe aus Algen wird von Greenwell et al. (2010) zwar als „bestenfalls unvollständig“ beschrieben, Algen haben gegenüber terrestrischen Pflanzen allerdings einige Vorteile. Der wichtigste ist wohl ihr Wachstum in Wasser, wodurch der Konflikt mit dem Lebensmittelanbau umgangen werden kann. Weiters können sie in Abwasserströmen gedeihen, indem sie Phosphat, Ammonium und Nitrat als Nährstoffe heranziehen und durch ihre Fähigkeit zur Bindung von CO<sub>2</sub> zur Reinigung von Abgasströmen genutzt werden können (López Barreiro et al. 2013). Außerdem weisen sie höhere theoretische Zuwachsraten als terrestrische Biomasse auf (Nelson 2014) und bestehen oft zu einem großen Anteil aus energiereichen Verbindungen wie Lipiden, was die Konversion zu Biotreibstoffen erleichtern dürfte. Ebenso ist eine energieintensive Trocknung vor der Verflüssigung nicht nötig. Die für den Prozess üblichen Feststoffgehalte von 5-20% sind laut Xu et al. (2011) mit nur 12% der für die

vollständige Entwässerung nötigen Energie erreichbar. Herausforderungen von Algen als Rohstoff für die Treibstoffherstellung liegen in der Variabilität ihrer Zusammensetzung, ihrem hohen Nährstoffbedarf (vor allem Stickstoff und Phosphor, Nelson 2014) und der großtechnischen Umsetzung (Elliott et al. 2015).

## 4.2 Ableitung von Prozessbedingungen für die durchgeführten HTL-Versuche

In diesem Kapitel werden vorangegangene Forschungsarbeiten untersucht, um optimale Bedingungen für die Referenzversuche sowie die weiterführenden Versuche zur Quantifizierung des Einflusses von Wasserstoffatmosphäre und erhöhtem Prozessdruck auf bio-crude-Ausbeute und –Zusammensetzung zu finden. Temperatur, Haltezeit, Feststoffkonzentration, Prozessdruck und Gasatmosphäre werden betrachtet und die abgeleiteten Bedingungen für den Versuchsteil angeführt.

### 4.2.1 Temperatur und Haltezeit

Die hydrothermale Verflüssigung wird üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 250 und 374°C durchgeführt. Untersuchungen zeigen, dass die höchsten Ölausbeuten bei Temperaturen zwischen 300 und 350°C erreicht werden (Akhtar und Amin 2011). Darunter werden ungenügend energiedichte, ölige Verbindungen aufgebaut, während sich die Produktzusammensetzung bei höheren Reaktionstemperaturen in Richtung Gasphase verschiebt. In Abbildung 11 sind die Ergebnisse einer früheren Studie dargestellt (Nelson 2014).

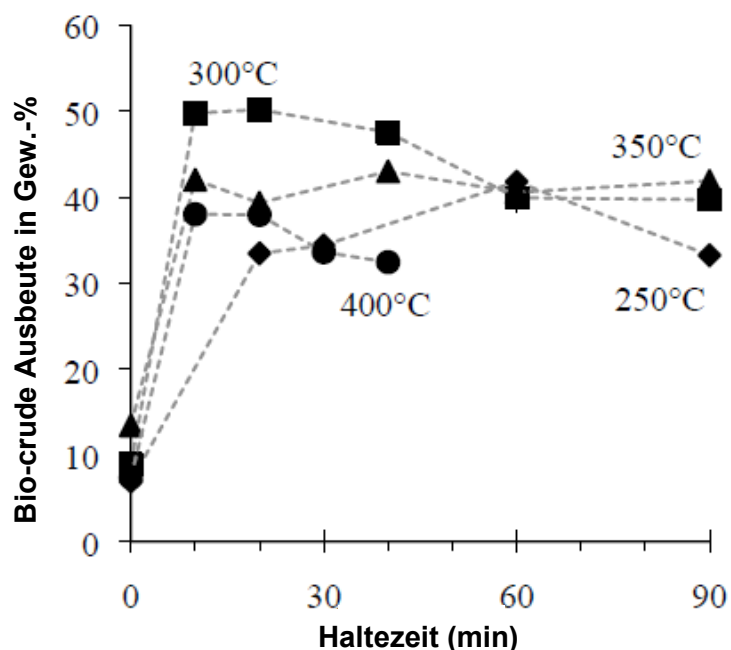


Abbildung 11: Bio-crude Ausbeute für verschiedene Temperaturen und Haltezeiten (*Nannochloropsis*-Stamm, adaptiert aus Nelson 2014)

Hier wurde bei 300°C und etwa 20 min Haltezeit die höchste Ölausbeute erzielt. Längere Haltezeiten haben offenbar keine Verbesserung zur Folge, sondern verschlechtern sie unter Umständen sogar. Laut Eboibi (2015) verbessert sich die Qualität des bio-crude mit längerer Haltezeit. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wird die Reaktionstemperatur mit 330°C und die Haltezeit mit 10 Minuten festgelegt. Aufgrund der thermischen Trägheit des verwendeten Systems bleibt die Probenraumtemperatur so für etwa 30 Minuten über 300°C.

#### 4.2.2 Feststoffkonzentration

Um eine für den industriellen Maßstab nötige Pumpfähigkeit erreichen zu können, bieten sich Feststoffkonzentrationen zwischen 5 und 35 Gew.-% an. In Abbildung 12 ist die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Feststoffkonzentration der Ausgangssuspension für *Spirulina*-Algen bei 350°C und 60 min Haltezeit dargestellt (Nelson 2014).

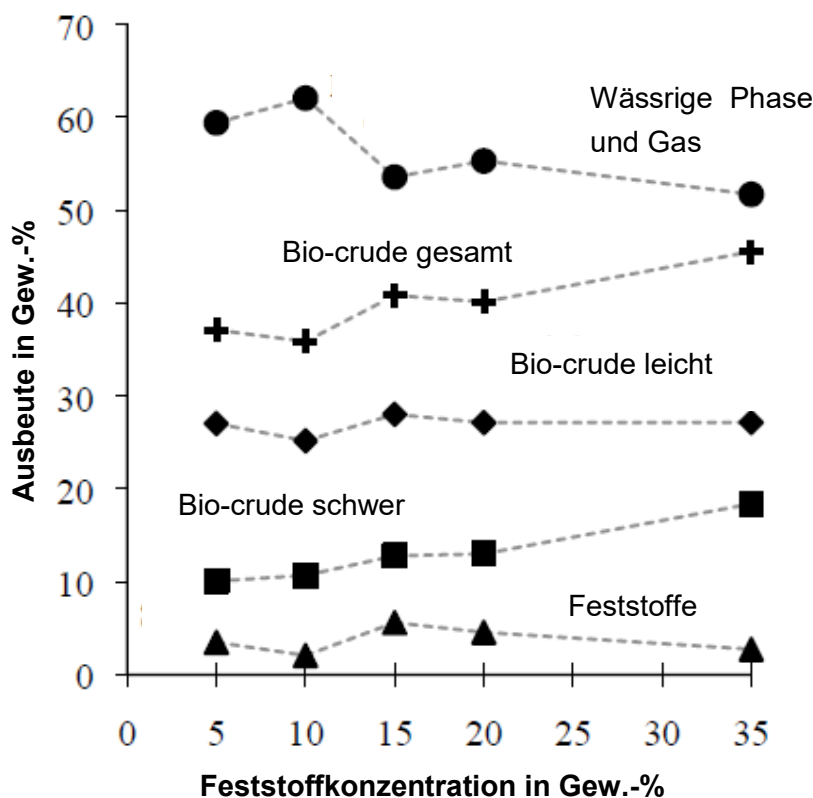


Abbildung 12: Ausbeuten der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei 350°C und einer Haltezeit von 60 min (adaptiert aus Nelson 2014)

Bei einer Feststoffkonzentration von 15 Gew.-% ergibt sich ein Minimum des Biomasseanteils, der in Gas und Wasser übergeht. Gleichzeitig ist hier die bio-crude Ausbeute hoch. Obwohl bei 35 Gew.-% die Ölausbeute höher liegt, werden die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit Feststoffgehalten von 15 Gew.-% durchgeführt, um mit dem vorhandenen Versuchsaufbau eine genügende Homogenisierung im Probenraum zu erreichen.

### 4.2.3 Prozessdruck

Den Auswirkungen des Prozessdrucks auf die Produktzusammensetzung wurde wesentlich weniger Aufmerksamkeit gewidmet als der Temperatur oder der verwendeten Feststoffkonzentration. Laut Akhtar und Amin (2011) könnten durch Erreichen eines überkritischen Prozessdrucks thermodynamisch vorteilhafte Bedingungen für die Produktion von flüssigen Treibstoffen oder Gas geschaffen werden. Weiters wird vermutet, dass durch erhöhten Druck die Penetration des Lösungsmittels in die Biomasse verbessert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit werden 2 Versuche unter hohem Druck (etwa 200 bar) durchgeführt, um dessen Einfluss zu untersuchen. Überkritische Bedingungen können mit dem vorhandenen Autoklaven nicht erreicht werden.

### 4.2.4 Gasatmosphäre

Die Gasatmosphäre hat signifikanten Einfluss auf die Ölausbeute. Edelgase wie Argon oder Helium nehmen an der Reaktion nicht teil, sind aber aufwändig herzustellen und damit teurer als beispielsweise Luft oder Stickstoff. Stickstoff und Luftsauerstoff könnten während dem Prozess in organische Bestandteile eingebunden werden und somit zu einer Verschlechterung der Produktqualität führen (Bacher 2016). Ein erhöhter Stickstoffgehalt im bio-crude würde die Verwendung in Verbrennungskraftmaschinen erschweren. Sauerstoff vermindert zudem den Brennwert des bio-crude und könnte zum Entstehen explosionsfähiger Atmosphären beitragen (Bacher 2016).

Reduzierende Gase oder Wasserstoffdonatoren stabilisieren Zwischenprodukte der hydrothermalen Verflüssigung (Akhtar und Amin 2011). Aus Abbildung 13 geht hervor, dass die bio-crude Ausbeute für die gewählten Prozessbedingungen für CO und H<sub>2</sub> am höchsten ausfiel. Die Verwendung einer Stickstoffatmosphäre führte zu einer deutlichen Verbesserung der Ölausbeute gegenüber Luft.

Die Verbesserung der Ölausbeute durch H<sub>2</sub> kann auf Hydrogenierung (Konvertierung ungesättigter Bindungen zu gesättigten) bzw. Hydrolyse (Entfernung von Sauerstoff durch Bildung von Wasser) von oxygenierten organischen Bestandteilen zurückgeführt werden. So kann eine geringere Polarität und damit bessere Extraktion des bio-crude erreicht werden (Yin et al. 2010). Aufgrund der problematischen Handhabung von Kohlenmonoxid werden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. So kann der Einfluss einer Wasserstoffatmosphäre auf die Ölausbeute im Vergleich zur Verwendung eines Inertgases untersucht werden.

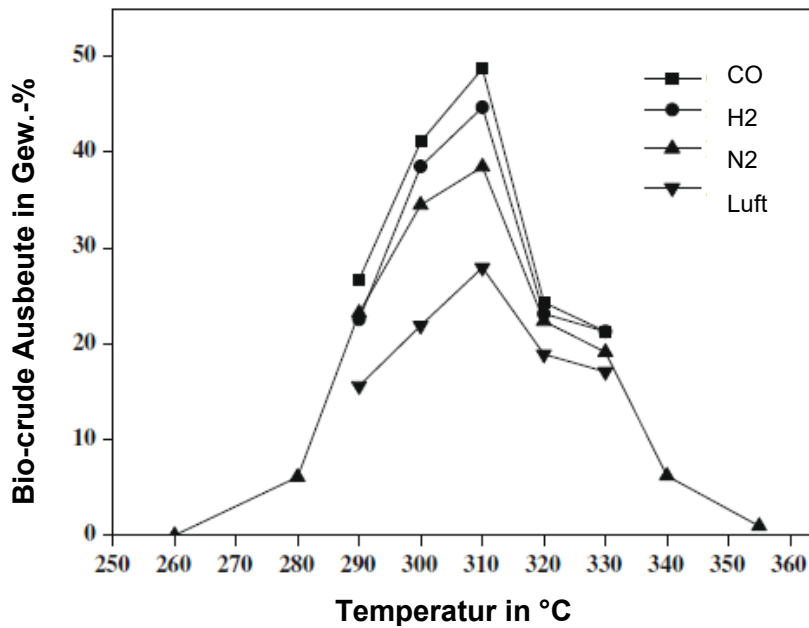


Abbildung 13: Einfluss der Gasatmosphäre auf die Ölausbeute (Medium: wässrige Viehdung, adaptiert aus Yin et al. 2010)

### 4.3 Weitere Optimierungen

Da Düngerkosten einen großen Kostenfaktor darstellen, bietet sich die Nutzung der wässrigen Phase aus der hydrothermalen Verflüssigung für die Kultivierung von Algen an. Die wässrige Phase enthält große Mengen an bioverfügbarem Phosphor und Stickstoff, jedoch wenig nutzbaren Kohlenstoff, wie beispielsweise in Form von Acetat oder Glycerol (siehe Tabelle 3, Nelson 2014).

Tabelle 3: Bestandteile der wässrigen Phase aus der hydrothermalen Verflüssigung von *Nannochloropsis*-Algen (350°C, 1h Haltezeit, adaptiert aus Nelson 2014)

	Konzentration in wässriger Phase
	[g/l]
Organischer Kohlenstoff	19,7 ± 0,19
Glycerol	1,01 ± 0,00
Acetat	1,52 ± 0,01
N als Ammoniak	12,05 ± 0,92
Gesamtstickstoff	13,09 ± 0,27
P als Phosphat	1,54 ± 0,07

Kohlenstoff könnte vom CO<sub>2</sub> im Prozessabgas geliefert werden. Selbst unter der Annahme, dass der gesamte Kohlenstoff aus der wässrigen und der Gasphase bioverfügbar ist, muss immer noch jener Kohlenstoffanteil, der in die Ölphase übergeht, nachgeliefert werden. Dies könnte durch Anbindung an nahegelegene Industrieanlagen mit CO<sub>2</sub>-reichem Abgas geschehen.



## 5 Versuchsteil

Ziel der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist die Herstellung von bio-crude aus *Chlorella*- und *Nannochloropsis*-Algenpulver, *Spirulina*-Algenchips und Klärschlamm. Dazu wird ein Hochdruckautoklav der Firma Estanit verwendet.

Dieses Kapitel gliedert sich in

- eine Auflistung der verwendeten Gerätschaften,
- eine Beschreibung der fünf durchgeführten Vorversuche,
- die daraus abgeleitete standardisierte Versuchsdurchführung für die Hauptversuche

sowie eine Auflistung der Hauptversuche inklusive Ergebnissen und Diskussion. Die Hauptversuche gliedern sich in drei Versuchsreihen (A-C):

- Versuchsreihe A: 6 Versuche mit Argon als Kopfgas um die Ölausbeute unter Inertgasatmosphäre zu ermitteln
- Versuchsreihe B: 2 Versuche unter Wasserstoffatmosphäre
- Versuchsreihe C: 2 Versuche unter erhöhtem Druck durch Erhöhung des Füllgrads (etwa 200 bar)

Bei den Versuchsreihen A und B wurde der Druck durch den Dampfdruck der Algensuspension bestimmt und bewegte sich um die 130 bar (siehe Tabelle 10 und Tabelle 14). Bei der Versuchsreihe C wurden durch eine Erhöhung des Füllgrads im Autoklaven Drücke zwischen 200 und 250 bar erreicht (Tabelle 17)

### 5.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus

In diesem Kapitel werden verwendete Gerätschaften aufgelistet und beschrieben. Der Versuchsaufbau entspricht im Wesentlichen jenem einer vorangegangenen Diplomarbeit (Bacher 2016).



## 5.1.1 Gerätschaften

### Probeneinwaage

Für die Probeneinwaage werden Messbecher, ein Löffel (ab Versuch 5 ein Glasstab), eine 100 ml Pipette sowie eine 50ml Spritze benötigt.

### Autoklav

Die hydrothermale Verflüssigung wird in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt. Dieser weist ein Probenraumvolumen von 600 ml auf und ist auf eine maximale Betriebstemperatur von 350°C sowie einen maximalen Betriebsdruck von 350 bar ausgelegt. In Abbildung 14 sowie Abbildung 15 sind Zeichnungen des Autoklaven dargestellt.

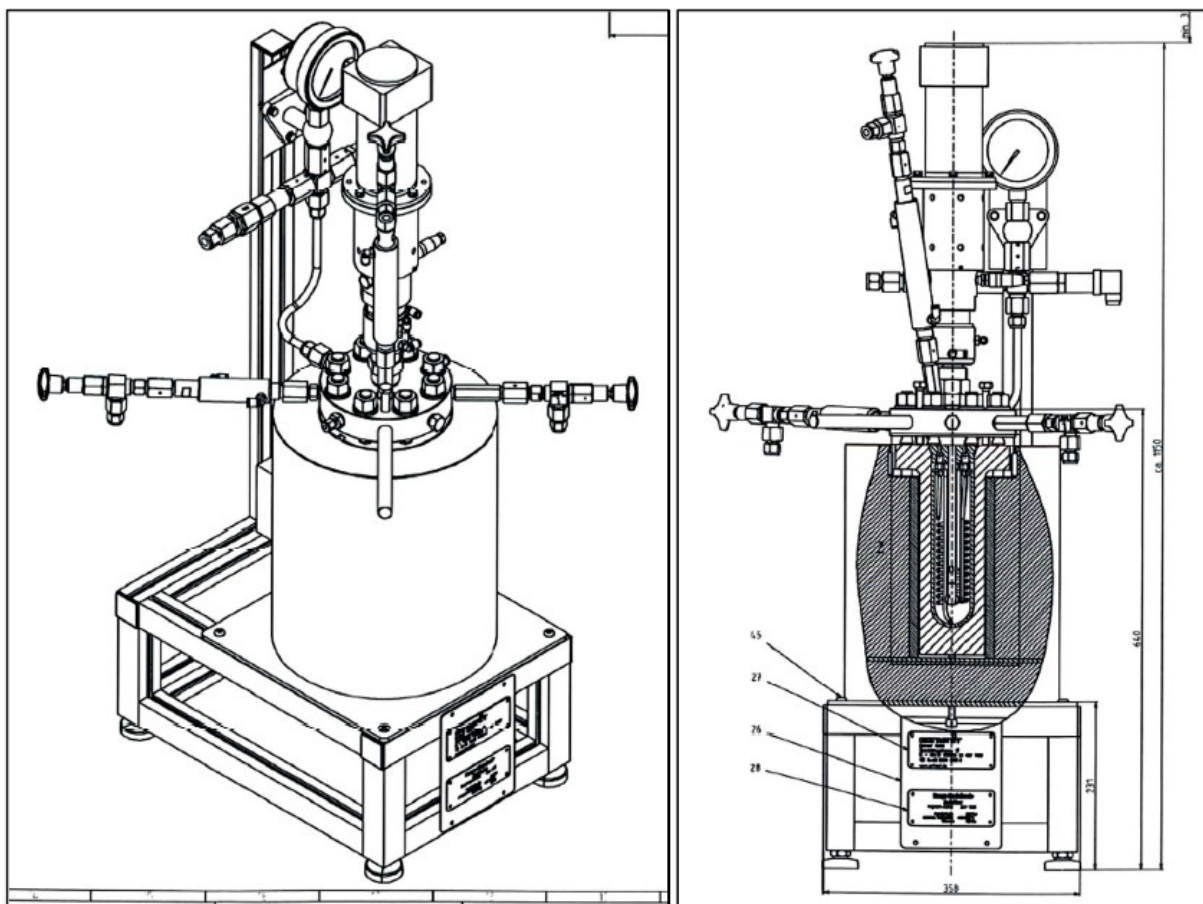


Abbildung 14: Seitenansicht sowie Schnitt durch den Autoklaven (Bacher 2016)

Der zylindrische, mit einem Thermoelement versehene Mantel ist auf ein Aluminiumgerüst aufgesetzt und mit Feuerfestausmauerung ausgekleidet. In den Mantel wird die aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) gefertigte, zylindrische Bombe eingesetzt (Länge 292 mm, Außendurchmesser 92 mm). Ihr Innenraum (Durchmesser 60 mm) weist einen halbkugelförmigen Boden auf. Sie kann über acht Gewindestifte mit dem Deckel verschraubt werden. Der Deckel kann mit verschiedenen Einbauten versehen werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestehen diese aus zwei Ventilen für Trägergas Zu- und Ableitung, einer Rührwerkswelle mit Schrägblattrührer, einer Kühlspirale sowie einem

Thermoelementaufnehmer. Weiters ist ein Anschluss für die Druckmessung vorhanden. Dieser ist mit einem digitalen (0-400 bar) sowie einem analogen (0-600 bar) Druckmesser verbunden und steht in Verbindung mit einer Berstscheibe, um eine unzulässige Beanspruchung des Autoklaven zu vermeiden. Kühlanschlüsse sind für die Rührerwelle, den Probenraum sowie ein Ventil vorhanden. Diese können gesondert voneinander entweder mit Wasser oder Druckluft betrieben werden. Der Autoklav ist weiters mit einem Schaltschrank verbunden, der kontinuierlich Probenraum- und Manteltemperatur, Druck im Autoklaven sowie die Rührerdrehzahl aufzeichnet.

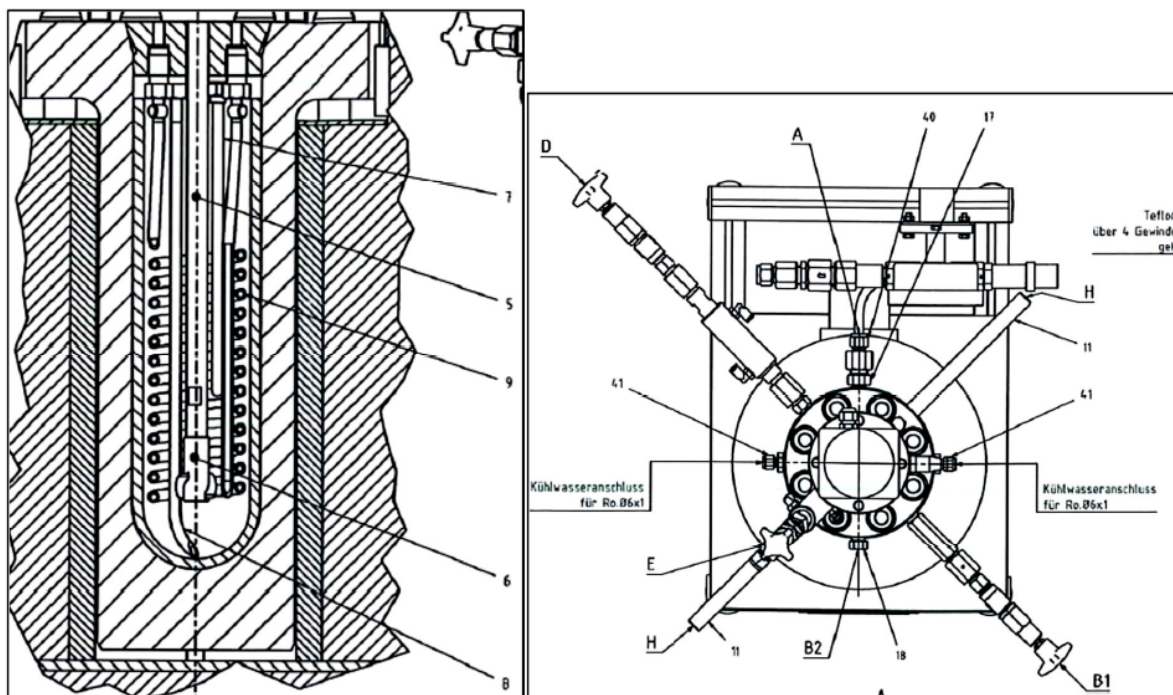


Abbildung 15: Schnitt durch den Innenraum des Autoklaven sowie Draufsicht (Bacher 2016)

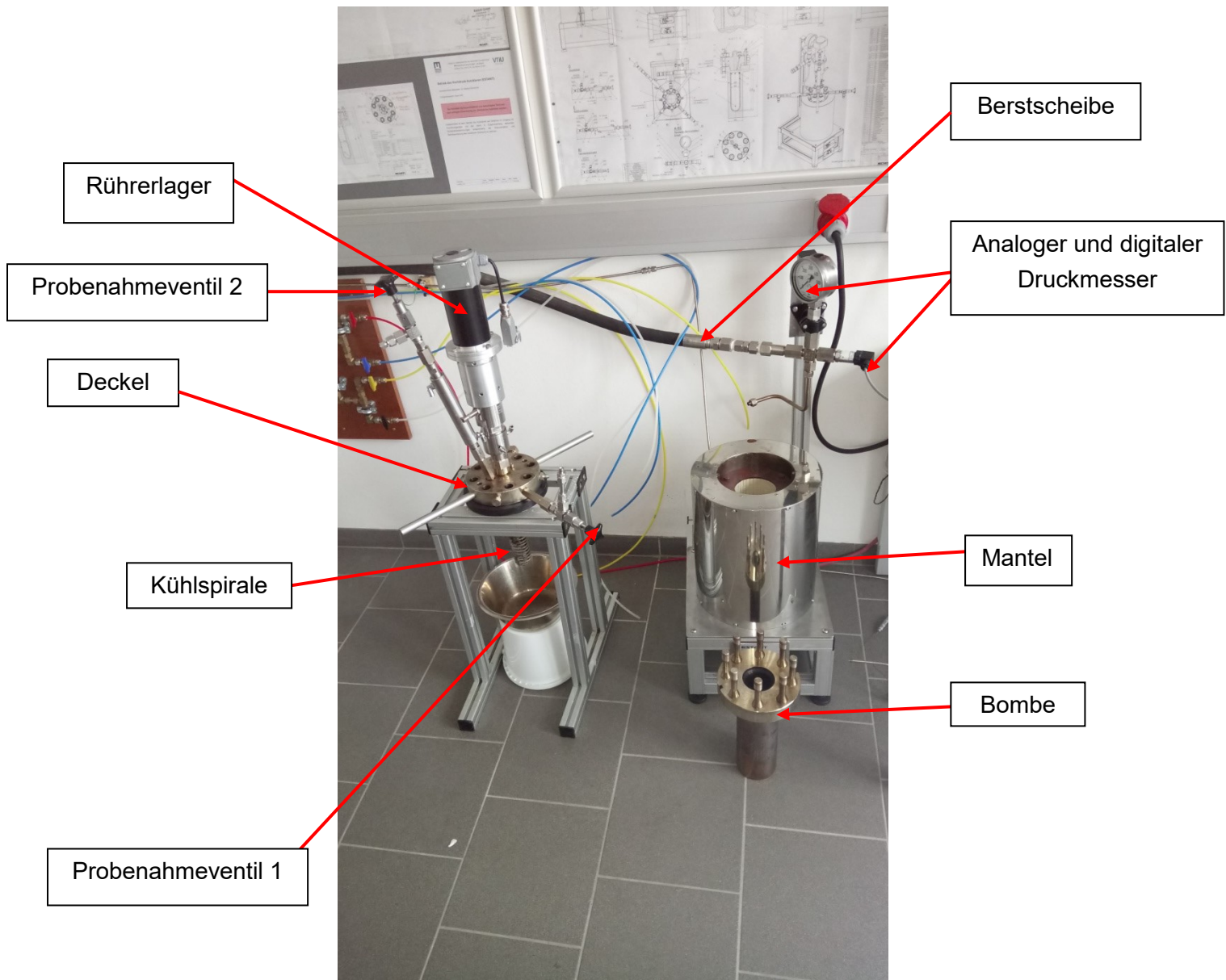


Abbildung 16: Autoklav vor der Montage

### Gasanalytik

Wichtigster Bestandteil der Gasanalytik ist ein FTIR-Spektrometer des Typs „Gasmet DX-4000“ der Firma Ansyco. Mit diesem können bis zu 50 infrarotaktive Gase simultan im selben Gasstrom gemessen werden. Die Probenahme wird über eine Pumpe („Sycos P-Hot“ von Ansyco) durchgeführt. Durch beheizte Leitungen nach dem Autoklaven (180°C) wird einer möglichen Kondensatbildung entgegengewirkt. Weiters ist ein Durchflussmesser der Firma Bronkhorst („EL-Flow Select“) vorhanden. Als Auswertungssoftware wird Calcmnet verwendet. Die Trägergasversorgung erfolgt mit Gasflaschen der Firma Linde.

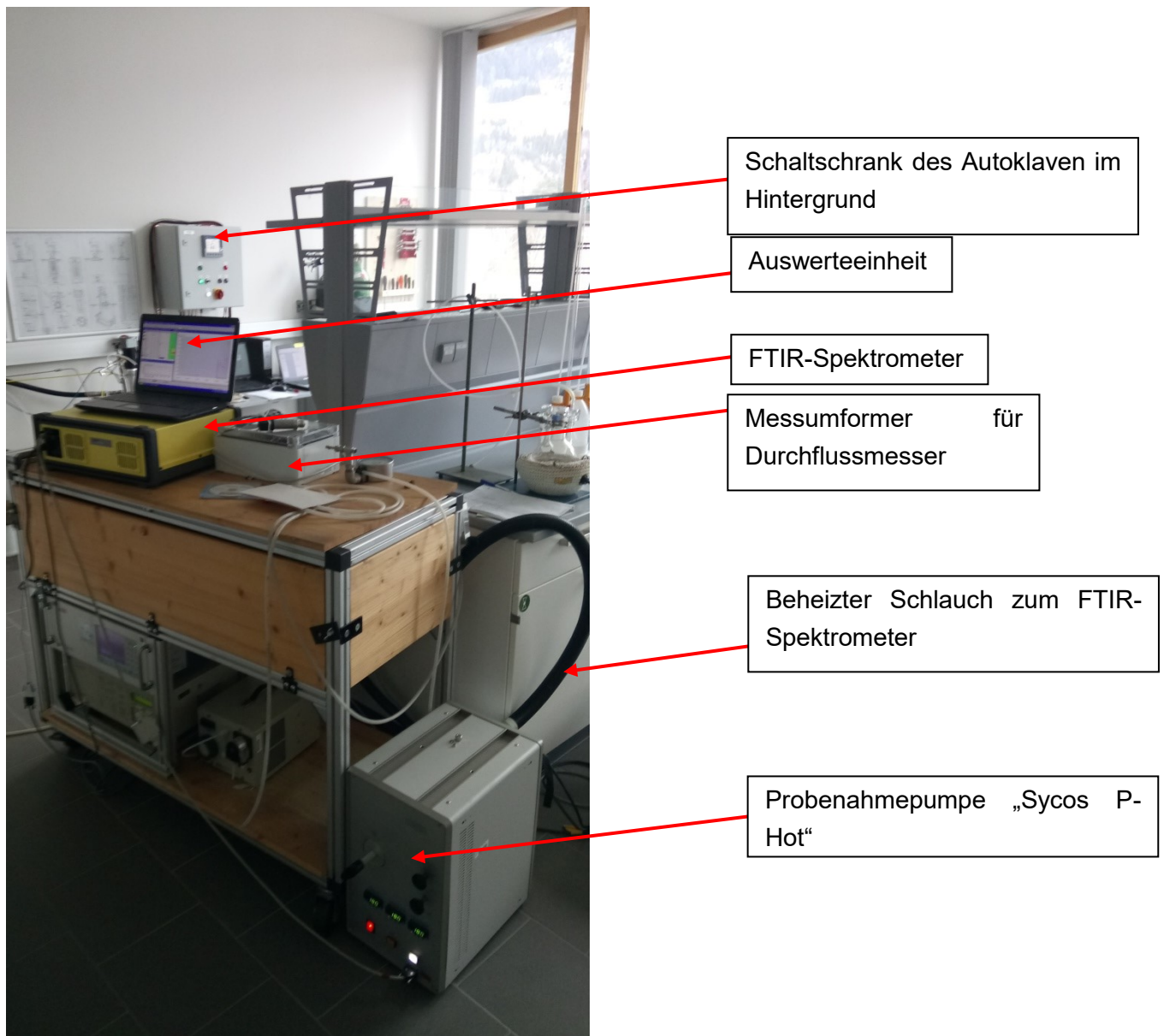


Abbildung 17: Gasanalytikaufbau

### Probengewinnung und Reinigung

Für die Probengewinnung werden neben Dichlormethan der Firma Carl Roth und destilliertem Wasser ein Trockenschrank der Firma Memmert, eine Heizplatte vom Typ IKA RET Basic sowie eine Analysenwaage (Typ Sartorius von Acculab mit einer Genauigkeit von 0,001g) eingesetzt und Laborgerätschaften wie ein 1000 ml Scheidetrichter, mehrere 250 ml Rund- und Kegelkolben, Magnetrührer, einige Glasbehältern mit Schraubverschluss, ein Doppelmantelwärmetauscher und Trichter benötigt.

Die Reinigung von Autoklav und Laborgerätschaften wird mit Ethanol, destilliertem Wasser, Papier und Bürsten durchgeführt. Hartnäckige Verunreinigungen können mit einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex von Lactan) entfernt werden.



## 5.2 Ermittlung des Wassergehalts

Die Ermittlung des Wassergehalts  $w$  der verwendeten Proben erfolgte durch Trocknung bei 65°C für 40 Stunden. Die Berechnung erfolgte gemäß Formel 5-1 mit der Einwaage  $m_{feucht}$  und der nach Trocknung verbleibenden Trockenmasse  $m_{trocken}$ :

$$w [\%] = \frac{m_{feucht} - m_{trocken}}{m_{feucht}} * 100 \quad \text{Formel 5-1}$$

Somit ergibt sich die Einheit  $\frac{g \text{ Wasser}}{100 g \text{ feuchtes Algenpulver}}$ . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Bestimmung des Wassergehalts des eingesetzten Klärschlammes erfolgte analog. Der Wassergehalt der *Spirulina*-Algenchips wurde in einer vorangegangenen Diplomarbeit ermittelt (Bacher 2016).

Tabelle 4: Berechnung des Wassergehalts der Klärschlamm- und Algenproben

	Einwaage	Masse nach Trocknung	Wassergehalt
	[g]	[g]	%
Chlorella	7,602	7,277	4,28
Nannochloropsis	7,811	7,419	5,02
Klärschlamm	13,813	3,248	76,49
Spirulina			2,47

## 5.3 Ermittlung des Lipidgehalts des Klärschlammes

Um den Einfluss des Lipidgehalts des Klärschlammes auf die Ölausbeute untersuchen zu können, wurde eine Soxhlet-Extraktion durchgeführt. Hierzu wurden 32,313 g feuchter Klärschlamm in eine Extraktionshülse eingewogen. Diese wurde in einen Soxhlet-Aufsatz eingesetzt und die Lipide mit 400 ml Hexan extrahiert (Aufbau ohne Isolierung siehe Abbildung 18). Es wurde eine Sumpftemperatur von 73°C eingestellt, wodurch das Hexan verdampft, am Rückflusskühler kondensiert und in die Extraktionshülse tropft. Nach Erreichen eines gewissen Füllstands im Soxhlet-Aufsatz fließt dessen gesamter Inhalt wieder in den Kolben. Die Extraktion wurde über Nacht durchgeführt, wobei der Versuchsaufbau vom Kolben bis zum Rückflusskühler mit Aluminiumfolie isoliert wurde. Danach wurde das Hexan abdestilliert und die extrahierten Lipide blieben im Kolben zurück. Es wurden 0,043 g Lipide extrahiert, was 0,57 Gew.-% der eingewogenen Trockensubstanz entspricht.

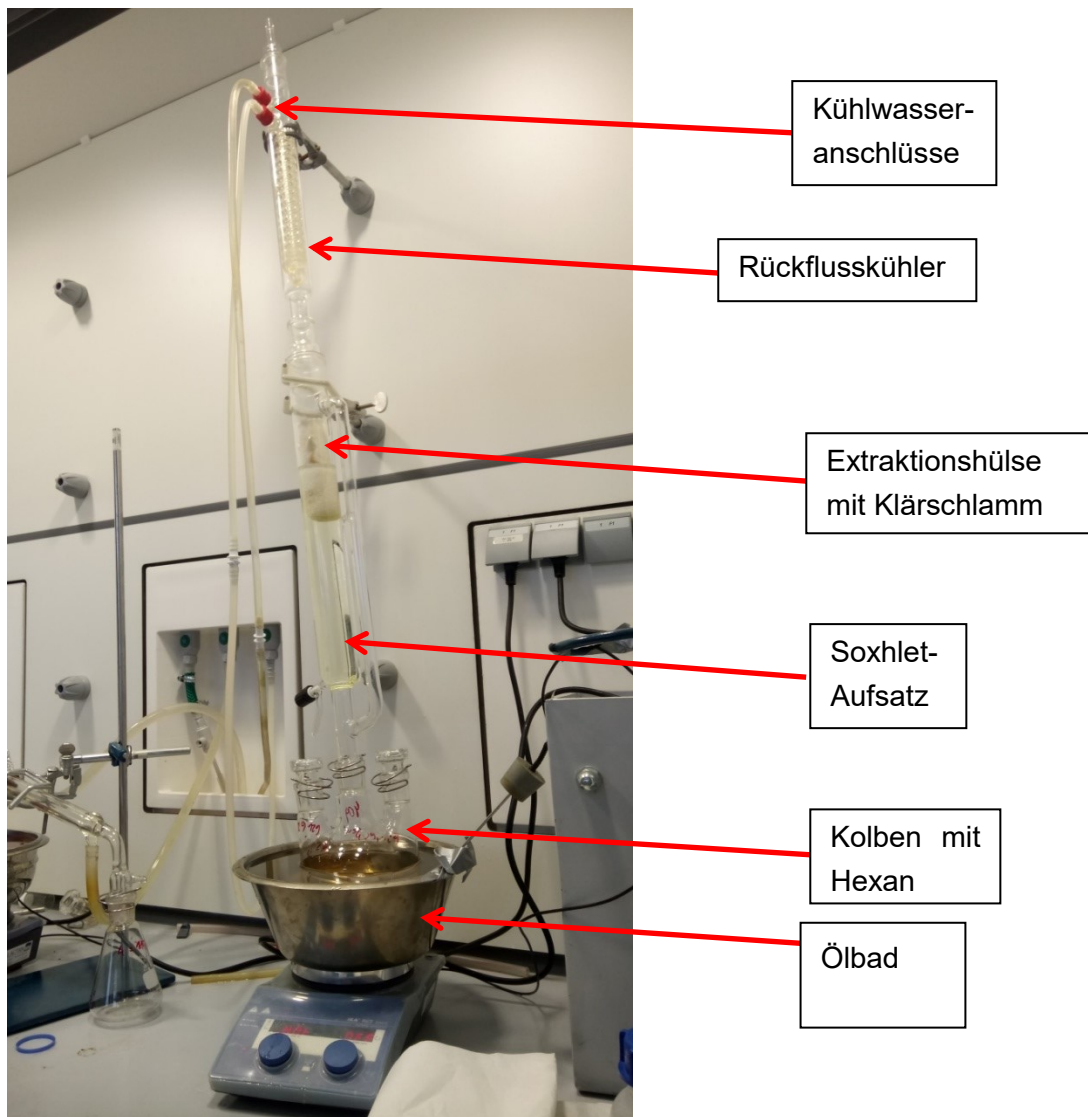


Abbildung 18: Soxhlet-Extraktion für Klärschlamm

Die Lipidgehalte von *Nannochloropsis*- und *Spirulina*-Algen wurden von der Firma Ecoduna ermittelt und sind in Tabelle 5 dargestellt: Es wurde eine Schwankungsbreite von  $\pm 10\%$  angegeben.

Tabelle 5: Mittlerer Lipidgehalt von *Nannochloropsis*- und *Spirulina*-Algen (Angabe des Herstellers)

	Nannochloropsis	Spirulina
Mittlerer Lipidgehalt in Gew.-%	13,51	10,11

## 5.4 Vorversuche

Es wurden zwei qualitative sowie drei semiquantitative Vorversuche durchgeführt, die als Zielsetzung die Optimierung und Standardisierung von Versuchsaufbau und –durchführung hatten. Bei den ersten beiden semiquantitativen Vorversuchen wurden lediglich die Gasphasenzusammensetzung und der Filtrerrückstand bestimmt, beim dritten wurde ebenso die Ölausbeute ermittelt, allerdings ohne vorhergehende Filtration der dichlormethanol-löslichen Phase. Die Durchführung der Vorversuche ist nachfolgend beschrieben und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen angeführt. In Kapitel 5.5 folgt eine detaillierte Beschreibung der Hauptversuche. Alle Ergebnisse in Gew.-% beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die eingewogene Trockensubstanz.

### 5.4.1 Qualitative Vorversuche

Im ersten Vorversuch wurde eine Suspension aus destilliertem Wasser und zerkleinerten *Spirulina*-Algenchips hergestellt (20% Trockensubstanz), im zweiten wurde ein *Chlorella*-Algenstamm verwendet. Der Trockensubstanzgehalt betrug 15%. Die Suspensionen wurden direkt in die Bombe eingefüllt und der Autoklav verschlossen, verkabelt und mit Stickstoff gespült. Es wurde auf etwa 330°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 10 Minuten gehalten, danach wurde mit Wasser über die in den Probenraum ragende Kühlschlange abgekühlt und die Gasanalyse durchgeführt (detaillierte Beschreibung siehe 5.5.3). Nach Versuchsende wurde der Autoklav auseinandergeschraubt und die Bombe mit den Reaktionsprodukten herausgezogen. Diese bestanden aus einer dunkelbraunen wässrigen Phase, einer schwarzen Ölphase und festen schwarzen Bestandteilen, die sowohl an der Wand der Bombe und an der Kühlschlange im Probenraum anhafteten, als auch in den beiden flüssigen Phasen gelöst waren. Ziel war es, die Reaktionsprodukte vollständig in einen 1000ml Scheidetrichter zu überführen. Aufgrund von Geometrie und Gewicht der Bombe gestaltete sich dies als schwierig. Weiters löste das von Bacher (2016) verwendete n-Hexan Ablagerungen von der Wand der Bombe nur in geringem Maß. Aus diesem Grund wurden verschiedene Lösungsmittel erprobt, an die folgende Kriterien gestellt wurden:

- Geringe Löslichkeit in Wasser, um im Scheidetrichter eine Trennung von wässriger Phase und bio-crude zu ermöglichen
- Niedriger Siedepunkt, da die Ölphase nach dem Scheidetrichter durch Destillation vom Lösungsmittel getrennt werden soll. Um ein Verdampfen flüchtiger organischer Bestandteile zu verhindern, soll die Destillation unter 60°C durchgeführt werden
- Gute Löslichkeit für bio-crude und damit verbesserte Probengewinnung

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

Tabelle 6: Vor- und Nachteile der getesteten Lösungsmittel

	Ethanol	Aceton	Hexan	Dichlormethan
Wasserlöslichkeit	beliebig	beliebig	9,8 mg/l bei 25°C (DHC Solvent Chemie GmbH)	13,2 g/l bei 25°C (Carl Roth GmbH + Co KG 2016)
Siedepunkt in °C (Ziel <60)	78	56	69	40
Löst bio-crude	+	++	~	++

### Schlussfolgerungen

Aufgrund der in Tabelle 6 dargestellten Ergebnisse wurde Dichlormethan als Lösungsmittel ausgewählt. Seine leichte Wasserlöslichkeit wurde aufgrund des sehr niedrig liegenden Siedepunkts und der sehr guten Lösungseigenschaften für bio-crude in Kauf genommen. Da Dichlormethan allerdings gesundheitsschädlich und sehr leicht flüchtig ist (Carl Roth GmbH + Co KG 2016) wurden einige Vorsichtsmaßnahmen getroffen (Anwendung nur innerhalb des Abzuges und unter Verwendung von Viton-Handschuhen).

Um die Probengewinnung zu erleichtern, wurde für die weiteren Versuche ein Stahleinsatz verwendet, der in die Bombe eingeführt werden kann (siehe Abbildung 19). Dieser ist wesentlich leichter und handlicher als die gesamte Bombe. Somit können Reaktionsprodukte und Lösungsmittel vollständiger und einfacher in den Scheidetrichter überführt werden.



Abbildung 19: Stahleinsatz für den Probenraum



## 5.4.2 Semiquantitative Vorversuche

### Versuch 1

Für den ersten semiquantitativen Vorversuch wurde eine Suspension aus 35,3g *Chlorella*-Algenpulver sowie 200 ml destilliertem Wasser hergestellt. Diese konnte aufgrund ihrer guten Fließeigenschaften sehr einfach in den Stahlbehälter überführt werden. Als Träger- bzw. Kopfgas wurde Argon verwendet. Bei 333°C begann die Probenraumtemperatur nach einer Aufheizdauer von etwa 90 Minuten zu stagnieren. Nach 10 Minuten Haltezeit wurde der Probenraum abgekühlt und die Gasanalyse vorgenommen. Nach Demontage des Autoklavs erfolgte die Probenahme für die Flüssigphasen. Eine Spülung des Scheidetrichters mit Dichlormethan wurde nicht durchgeführt. In diesem verblieb ein fester Körper, der sich nur schwer wieder entfernen ließ und als koksartige Ablagerung herausstellte (siehe Abbildung 20).



Abbildung 20: Koksartige Ablagerung im Scheidetrichter, leicht zerkleinert

Nach Demontage des Autoklavs musste der digitale Drucksensor neu kalibriert werden, da er bei Atmosphärendruck etwa 10 bar anzeigte. Es folgte für die weiteren Versuche eine wiederholte Überprüfung von analogem und digitalem Drucksensor auf Übereinstimmung.

Die Destillation wurde bei 45°C durchgeführt, bis keine Verdampfung von Dichlormethan mehr zu beobachten war. Die Filtration erfolgte wie in Kapitel 5.5.4 beschrieben, allerdings wurde nur die wässrige Phase filtriert.

## Versuch 2

Bis zur Probengewinnung erfolgte die Durchführung analog zum vorherigen Versuch, außer das statt *Chlorella*-Algen ein *Nannochloropsis*-Stamm verwendet wurde. Dieser war weniger wasserlöslich und die hergestellte Suspension haftete wesentlich stärker an Glas. Der maximale Druck betrug 130,2 bar und die Maximaltemperatur 331,8 °C. Nach Demontage des Autoklavs waren feste Ablagerungen an der Kühlturbine zu beobachten, die entfernt und verwogen wurden (siehe Abbildung 21).

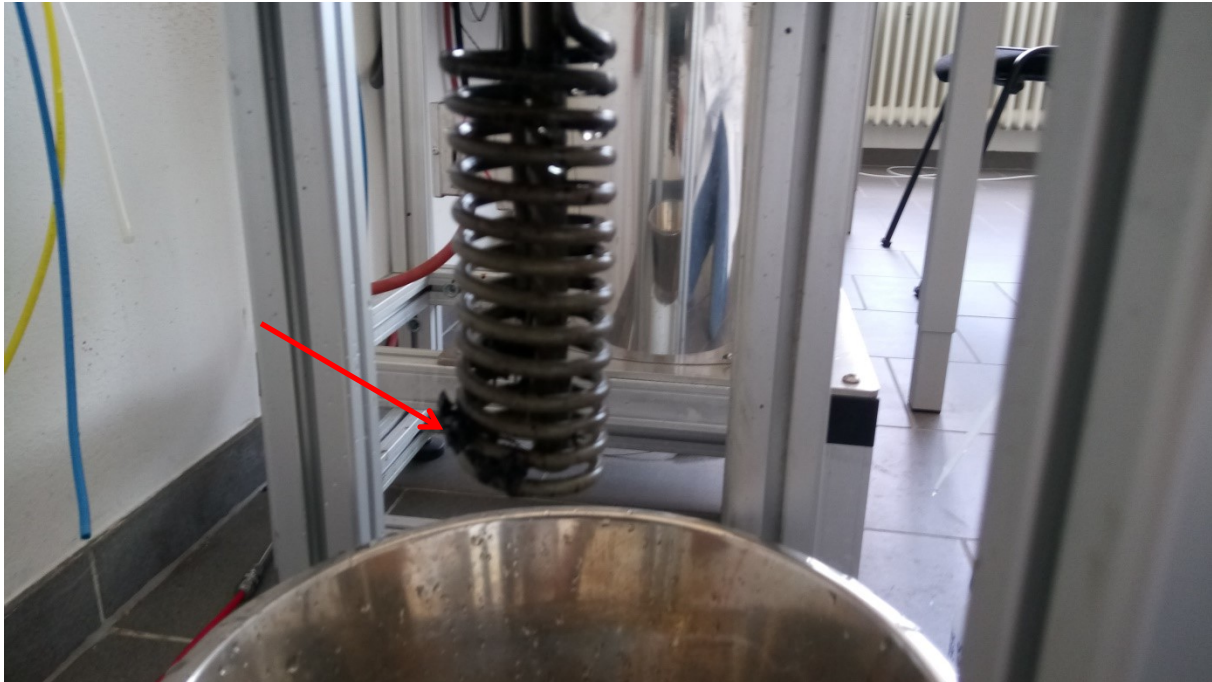


Abbildung 21: Anhaftungen an der Kühlturbine nach Versuch 2

Der Scheidetrichter wurde nach der ersten Auftrennung mit Dichlormethan und destilliertem Wasser gespült, geschüttelt und erneut für 30 Minuten ruhend gestellt. Nach einer zweiten Auftrennung erfolgte die Trennung der Phasengrenze in einer Zentrifuge. Die Zentrifugation stellte sich jedoch als weniger effektiv als die Trennung im Scheidetrichter heraus. Die Dichlormethanphase wurde vor der Destillation nicht filtriert. Nachdem die Destillation auch bei Steigerung der Temperatur auf 50°C nicht zufriedenstellend erfolgte, wurde eine Wasserstrahlpumpe verwendet. Nach langsamem Aufdrehen erfolgte eine schlagartige Verdampfung des gesamten Gemisches aus Dichlormethan und bio-crude in den Destillatkolben (siehe Abbildung 22 rechts). Es stellte sich heraus, dass sich eine dünne wässrige Phase über der Ölphase gebildet hatte, die eine Verdampfung des Lösungsmittels verhinderte. Der Destillationsaufbau wurde mit Dichlormethan gespült und die Destillation erneut mit einem Magnetrührer im Sumpfkolben durchgeführt. So konnte sie bereits bei 37°C Sumpftemperatur durchgeführt werden. Die Destillation wurde bei Abfallen der Sumpftemperatur unter 25°C beendet. Um sicherzugehen, dass kein restliches Dichlormethan im Sumpfkolben verbleibt, wurde dieser für drei Tage offen im Abzug stengelassen und erst danach zur Ausbeutebestimmung verwogen.

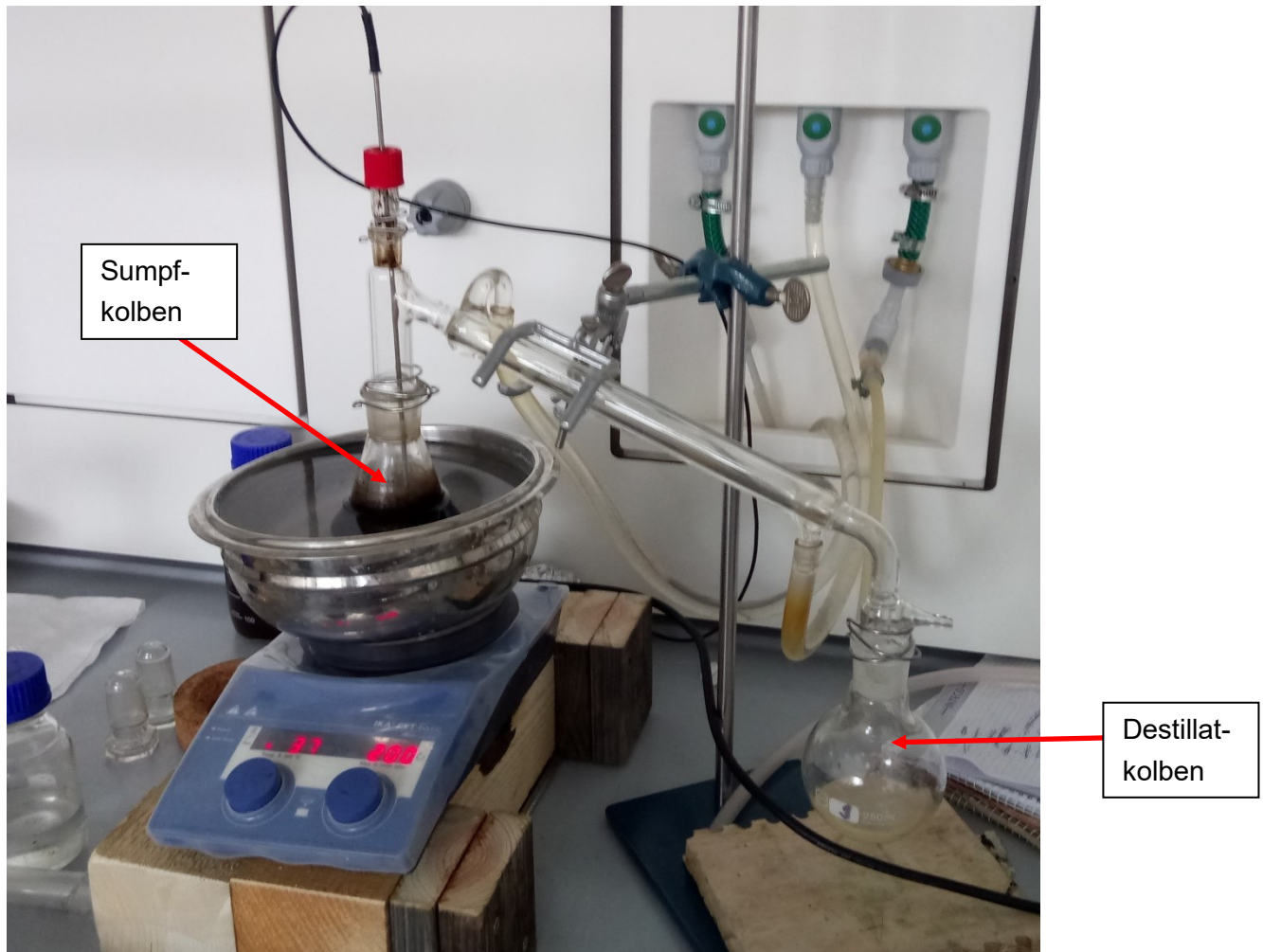


Abbildung 22: Destillationsaufbau

### Versuch 3

Es wurden 37,165g *Chlorella*-Algenpulver eingewogen. Bei einem Druck von etwa 100 bar bildeten sich grünliche Tropfen an der Überwurfmutter zur Berstscheibe. Dies konnte trotz erneutem Anziehen der Mutter mehrmals beobachtet werden. Der Maximaldruck betrug 124,0 bar, die Maximaltemperatur im Probenraum 331,4°C. Nach Beendigung der Gasanalyse wurde der Autoklav geöffnet. Wieder hatten sich koksartige Ablagerungen an der Kühlspirale gebildet, die abgekratzt, in Dichlormethan gelöst und über einen Filter in den Scheidetrichter überführt wurden. Die Dichlormethanphase wurde vor der Destillation nicht filtriert. Das biocrude wurde im Abzug stehengelassen, bis es nicht mehr frei fließend war und somit auf eine vollständige Entfernung von Dichlormethan geschlossen werden konnte.

### 5.4.3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

In Tabelle 7 und Tabelle 8 sind die Ergebnisse der semiquantitativen Vorversuche dargestellt. Die Auswertung der Gasphase erfolgte wie in 5.5.3 beschrieben. Es werden nur Komponenten dargestellt, die in wenigstens einem Versuch einen Volumsanteil von mehr als 1% aufweisen.

Tabelle 7: Filtrerrückstand und koksartige Ablagerungen der semiquantitativen Vorversuche

Versuch Nr.	Probe	Koksartige Ablagerungen		Filtrerrückstand		Bio-crude	
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
1	Chlorella	1,7	5,0	1,842	5,4	Dichlormethan nicht vollständig entfernt	
2	Nannochloropsis	2,6	7,8	1,393	4,2	Wasser in bio-crude	
3	Chlorella	In Dichlormethan gelöst und filtriert		5,069	14,2	6,217	17,5

1,423g oder 28,1% des Filtrerrückstandes für Versuch 3 stammen aus der Filtration der gelösten koksartigen Ablagerungen.

Tabelle 8: Gasphasenzusammensetzung der semiquantitativen Vorversuche

Versuch Nr.	Probe	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	CO	Propen
		[%]	[%]	[%]	[%]
1	Chlorella	8,8	84,5	2,8	1,3
2	Nannochloropsis	8,1	86,8	2,3	0,5
3	Chlorella	6,2	87,6	2,7	0,7

Die Gasphasenzusammensetzung ist abhängig vom betrachteten Zeitraum. Je länger die Messung nach vollständiger Öffnung des Autoklavs fortgesetzt wird, desto mehr verschiebt sie sich in Richtung Wasserdampf. Da angenommen wird, dass dies auf langsam aus der Flüssigphase ausgetragene Wassertropfen zurückzuführen ist, erfolgt die Auswertung nur für die jeweils ersten fünf Minuten nach vollständiger Autoklavenöffnung.

Da die Destillation im ersten Versuch nicht vollständig erfolgt sein könnte und im zweiten Versuch Wasser in der Ölphase zurückgeblieben war, sind die Ausbeuten an bio-crude als nicht aussagekräftig zu bewerten. Versuch 3 lieferte eine bio-crude Ausbeute von 17,5% (bezogen auf die eingewogene Trockensubstanz).

Durch die semiquantitativen Vorversuche konnten erste Auswertungen vorgenommen und der Versuchsablauf für die Hauptversuche festgelegt werden. Dieser wird nachfolgend in Kapitel 5.5 beschrieben. Um eine Haltezeit der Maximaltemperatur im Probenraum von etwa 10 Minuten realisieren zu können, wird diese mit 330°C festgelegt, da höhere Temperaturen nur mit einem sehr langsamen Aufheizvorgang realisiert werden können. Nach der Trennung im Scheidetrichter erfolgt für *Nannochloropsis*-Algenpulver eine Ruhigstellung der Dichlormethanphase über Nacht. So können sich Ölphase und eventuelle Wasserrückstände entmischen und diese mit einer Pipette entfernt werden. Die Destillation wird für alle Versuche mit gerührtem Sumpf durchgeführt. Die koksartigen Ablagerungen, die im ersten semiquantitativen Versuch im Scheidetrichter verblieben und im zweiten an der Kühlspirale anhafteten, werden in den folgenden Versuchen in einem Kolben gesammelt, in Dichlormethan gelöst und der Dichlormethanphase zugeführt. Die Zentrifugation wird durch eine Rückführung der Phasengrenze in den Scheidetrichter und erneute Auftrennung nach Spülung mit destilliertem Wasser und Dichlormethan ersetzt. Nach der Destillation wird die Dichlormethanphase bis zur Massenkonstanz unter dem Abzug stengelassen. Es werden ab sofort sowohl die dichlormethanolösliche als auch die wässrige Phase filtriert.

## 5.5 Allgemeine Versuchsdurchführung

### 5.5.1 Vorbereitung und Probeneinwaage

Zu Beginn wird eine Checkliste der notwendigen Versuchsutensilien durchgegangen. Ist alles vollständig vorhanden und funktionsfähig, wird die Gasanalytik eingeschaltet, um sicherzustellen, dass deren Aufheizvorgang rechtzeitig abgeschlossen ist. Danach wird die Probe eingewogen und mit destilliertem Wasser eine Suspension mit dem gewünschten Trockensubstanzgehalt hergestellt.

Wie in Abbildung 23 ersichtlich, beträgt bei der gewählten Prozesstemperatur von 330°C der Druck im Autoklaven für Füllgrade (Verhältnis Wasservolumen zu Gesamtvolumen im Autoklaven) zwischen 10 und 70% um die 130 bar. Aus diesem Grund wurde für die Versuchsreihen A und B Füllgrade von etwa 40% angestrebt. Um die für die Versuchsreihe C angestrebten Prozessdrücke von 200-250 bar zu erreichen, muss der Füllgrad auf 70% erhöht werden.



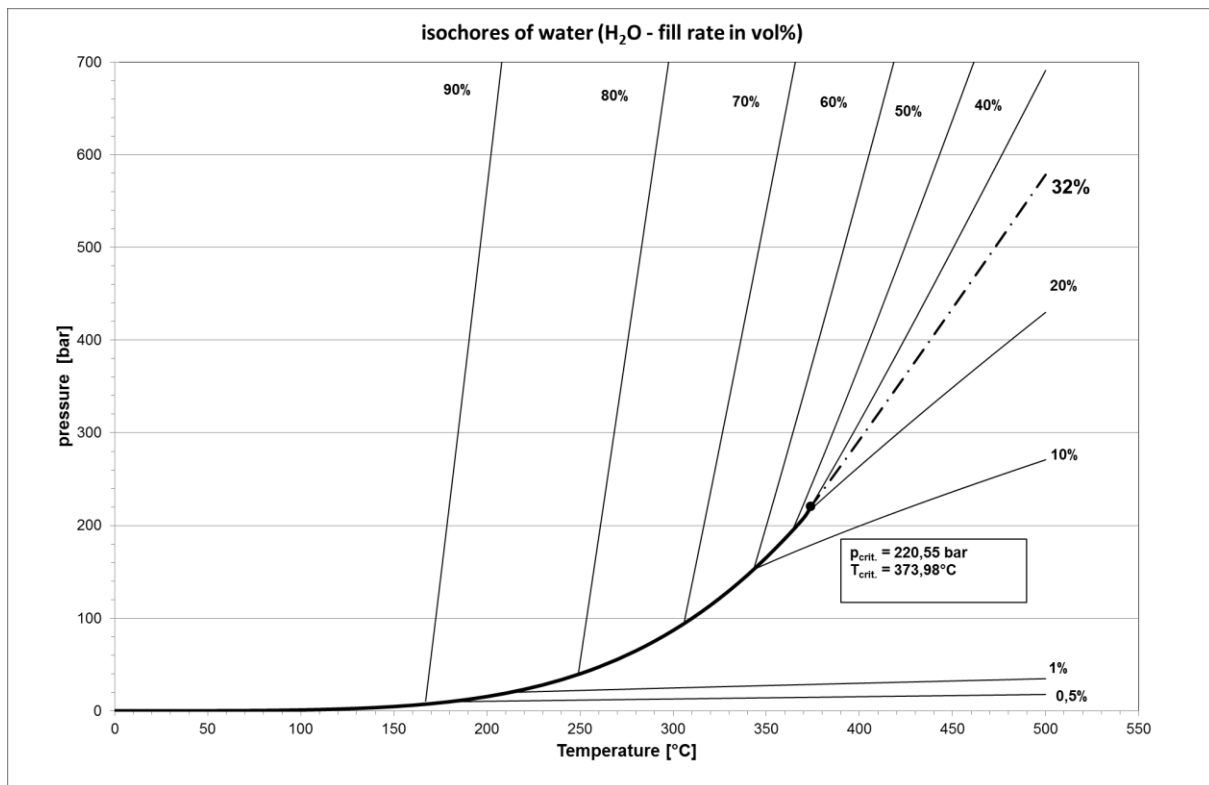


Abbildung 23: Isochoren von Wasser (Byrappa und Yoshimura 2001)

Das destillierte Wasser wird mit Pipetten in einen Messbecher überführt. Davon werden 50ml mit einer Spritze aufgezogen. Das Algenpulver wird zuerst mit dem verbleibenden Wasser vermischt und in den Stahleinsatz gefüllt (siehe Abbildung 19). Die restlichen 50 ml werden zum Spülen von Glasstab und Messbecher verwendet, um die Probe möglichst vollständig in den Autoklaven überführen zu können. Da bei der Herstellung von Suspensionen mit *Nannochloropsis*-Algenpulver Rückstände an den verwendeten Laborutensilien nicht vermieden werden können, werden diese verwogen, über Nacht bei 65°C getrocknet, verwogen, gereinigt, getrocknet und erneut verwogen. So lassen sich die Rückstände von destilliertem Wasser und Algenpulver bestimmen und können bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Danach wird der Stahlbehälter in die Bombe eingeführt und der Autoklav verschlossen. Gas-, Kühl- und Druckmessleitungen werden angeschraubt und die Thermoelemente in die vorgesehenen Halterungen eingeführt. Nach Überprüfung der Kühlleitungen auf Funktionsfähigkeit wird der Autoklav mit Trägergas (Argon oder Wasserstoff) gespült.

### 5.5.2 Ablauf der Reaktion

Nach Aktivierung des Rührers und Einstellung auf eine Drehzahl um die 900 rpm wird die gewünschte Zieltemperatur für den Probenraum über ein vorgefertigtes Temperaturprogramm vorgegeben. Dieses gibt eine Probenraumtemperatur von 350°C vor. Die Rührerwelle und das Probenahmeventil sind während der gesamten Versuchsdauer zu kühlen, um einer Überhitzung vorzubeugen. Die Heizung erfolgt über den Mantel des Autoklaven. Da der

Wärmeübergang auf den Probenraum recht träge erfolgt, nimmt der Aufheizvorgang auf 330°C im Probenraum etwa 30 Minuten in Anspruch. Sobald die Probenraumtemperatur 330°C erreicht hat, wird mittels Stoppuhr die Haltezeit (10 Minuten) gemessen. Sollte die Probenraumtemperatur über 334°C ansteigen, wird die Heizung deaktiviert. Nach Ablauf der Haltezeit wird die Kühlwasserzufuhr in die Kühlspirale geöffnet und der Probenraum dadurch abgekühlt.

### 5.5.3 Gasanalytik

Nach Abkühlung des Probenraums unter 25°C wird die Messung an der Auswerteeinheit der Gasanalytik gestartet. Es wird ein Bypass (Ventil 3, siehe Abbildung 24) verwendet, um den während der Reaktion entstandenen Überdruck langsam in die Leitung abbauen zu können. Vor der Gasanalyse ist Ventil 3 offen und Ventil 1 und 2 sind geschlossen. So fließt der gesamte Trägergasstrom am Autoklaven vorbei. Die Gasanalyse wird begonnen, indem Ventil 2 sehr langsam und vorsichtig geöffnet wird, um eine Überschreitung der Messbereiche der zu detektierenden Gase zu vermeiden. So wird der Überdruck im Autoklaven langsam abgebaut. Ist dies beendet wird Ventil 1 langsam geöffnet. Nun fließt Trägergas sowohl über den Autoklaven als auch über die Bypassleitung. Sobald die Signale der gemessenen Komponenten stark abfallen, wird Ventil 3 geschlossen, sodass der gesamte Trägergasstrom über den Autoklaven fließt.

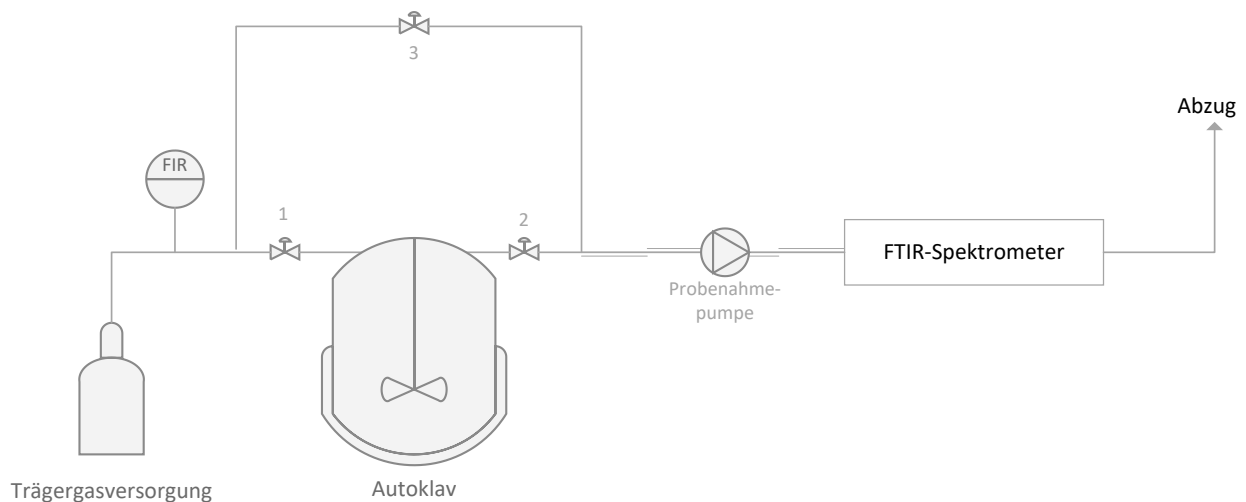


Abbildung 24: Schema des Versuchsaufbaus zur Analyse der während der HTL gebildeten Gasphase

In Abbildung 25 ist der Verlauf der Konzentrationen von vier ausgewählten Komponenten im Trägergasstrom dargestellt. Der Zeitpunkt 0 bezeichnet die Öffnung von Ventil 2 (siehe Abbildung 24). Alle Komponenten zeigen einen ähnlichen Verlauf bis zur Schließung von Ventil 3. Danach fallen einige sehr schnell (z.B. CO<sub>2</sub>), andere sehr langsam (z.B. Ethan, Benzol) gegen 0 ab. Das Ammoniaksignal zeigt keine signifikante Änderung mit der Zeit. Nach Fortsetzung der Gasanalyse über 150 Minuten schwankte es noch immer um 30 ppm. Dies könnte auf aus der Flüssigphase ausgetriebenen Ammoniak hindeuten. Die Auswertung wird

5 Minuten nach Schließen des Bypasses beendet, da es sich bei geringen Signalen von einigen ppm um Untergrundrauschen oder Querempfindlichkeiten handeln kann. Weiters zeigt eine Miteinbeziehung längerer Zeiträume eine starke Verschiebung der Gaszusammensetzung in Richtung  $H_2O$ , das aus der Flüssigphase ausgetrieben werden dürfte.

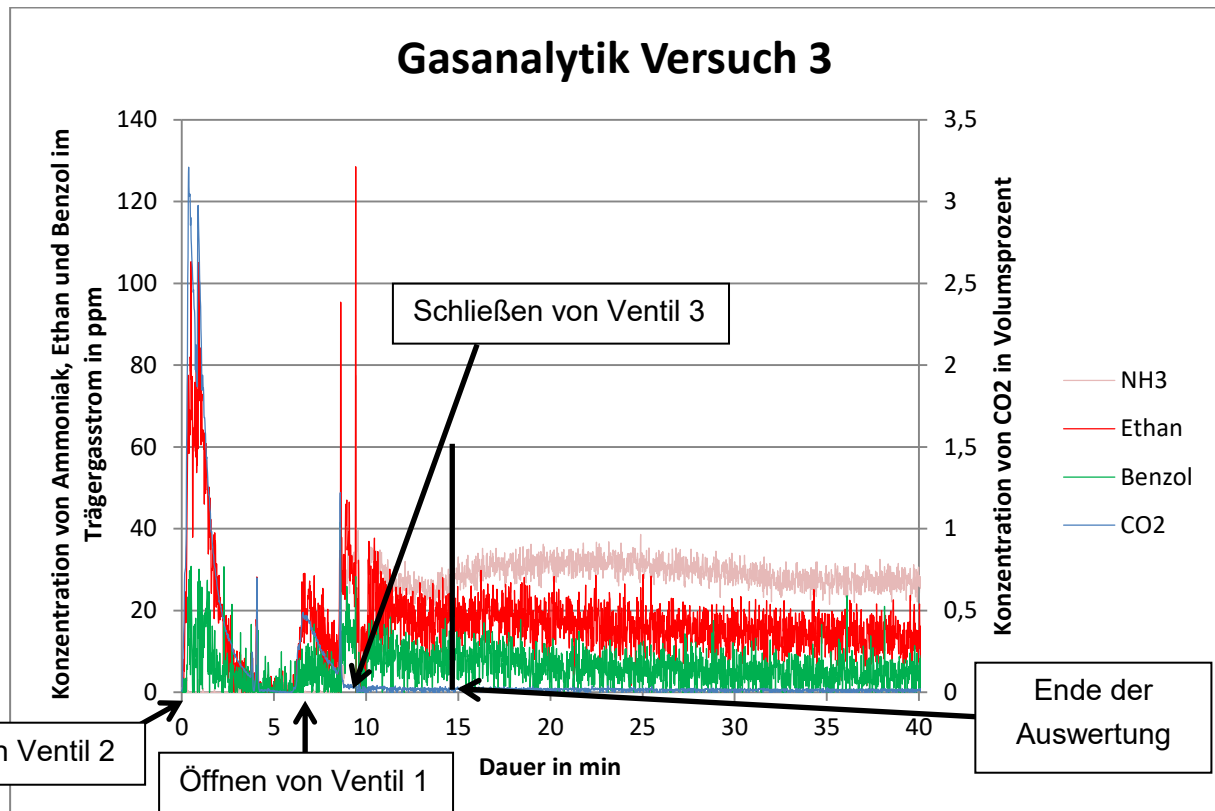


Abbildung 25: Verlauf der bei der Gasanalyse gemessenen Konzentrationen ausgewählter Komponenten

Bestimmt werden die Konzentrationen von Methan, CO, Ethen, Ethan, Propen, Propan, Heptan, Benzol, Toluol, Essig- und Ameisensäure, Naphtalin, Phenol, Butan, Pentan, Ammoniak,  $SO_2$  sowie die Gasfeuchte.

#### 5.5.4 Probengewinnung und Phasentrennung

Nach Beendigung der Gasanalyse wird der Autoklav demontiert. Der Deckel wird über einem Becherglas abgesetzt und die Kühlschlange mit destilliertem Wasser abgespült. Die entstandene braune Lösung mit Feststoffpartikeln wird in einen Scheidetrichter überführt. Der Probenraumeinsatz wird aus der Bombe entfernt und sein Inhalt unter dreimaligem Nachspülen mit Dichlormethan und destilliertem Wasser in den Scheidetrichter gefüllt. Eventuelle feste Anhaftungen an der Kühlschlange werden in einem Messkolben mit Dichlormethan gelöst und in den Scheidetrichter überführt. Danach wird die Kühlschlange demontiert und mit Dichlormethan über dem Scheidetrichter abgespült. Der Trichter wird nun



eine Minute lang geschüttelt und für mindestens 30 Minuten ruhend gestellt (siehe Abbildung 26). Währenddessen werden Autoklav und Stahleinsatz gereinigt.

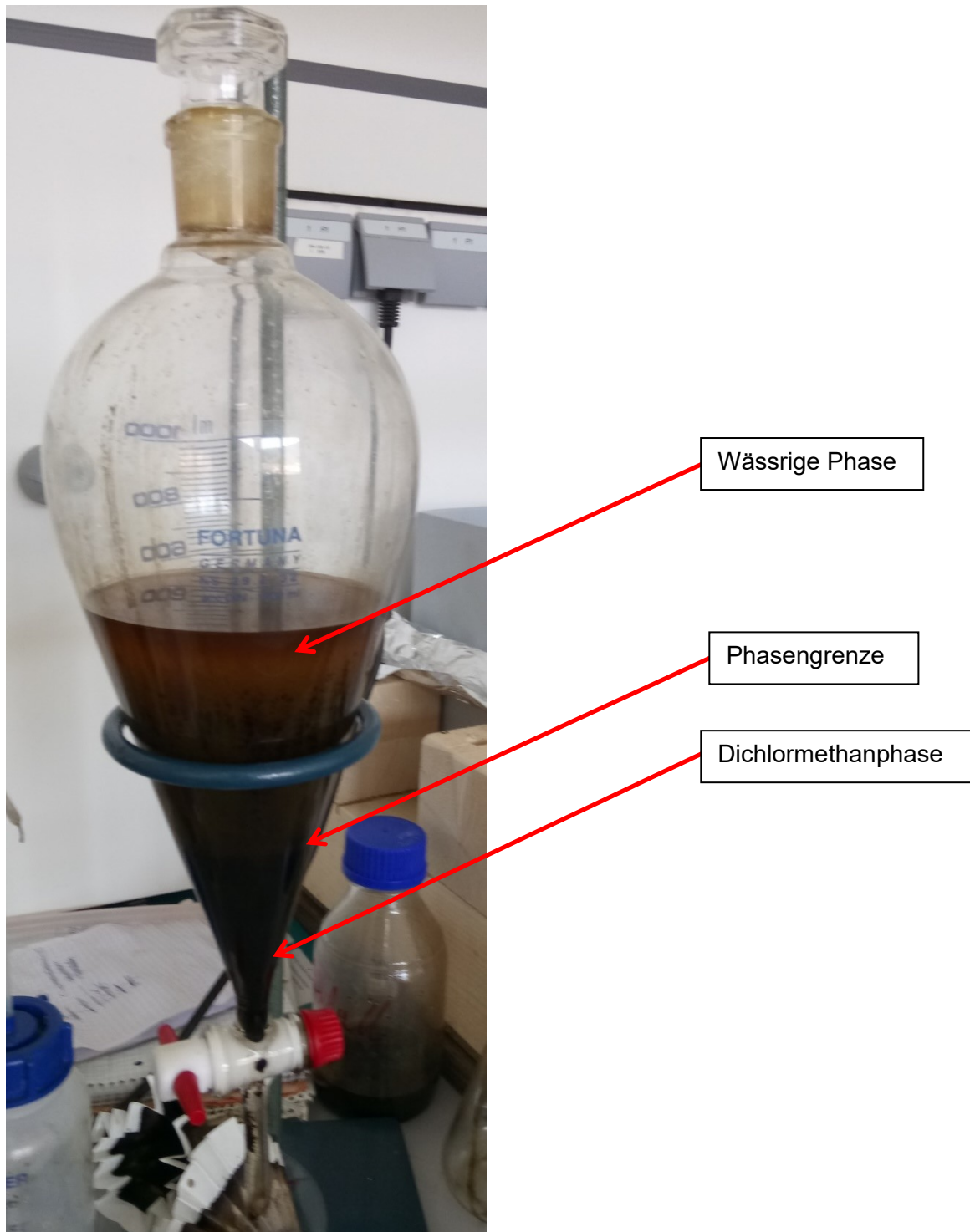


Abbildung 26: Phasentrennung im Scheidetrichter

Die Dichlormethan-Phase wird in einen Rundkolben, die wässrige in einen Glasbehälter mit Schraubverschluss überführt. Die Phasengrenze sowie Anhaftungen am Scheidetrichter werden nach Spülung mit Dichlormethan und destilliertem Wasser erneut aufgetrennt und zu Öl- bzw. Wasserphase zugegeben. Es folgt eine Filtration beider Phasen mit Faltenfiltern der

Firma Roth (Typ 601P, 150 mm Durchmesser, siehe Abbildung 28). Die Filter der Ölphase werden aufgrund seiner Flüchtigkeit mit Dichlormethan nachgespült, um Ölrückstände am Filter zu minimieren. Nach Beendigung der Filtration wird die Dichlormethan-Phase bei etwa 37°C destilliert. Die Filter werden einige Stunden unter dem Abzug gelagert und danach für mindestens 12 Stunden bei 65°C getrocknet.

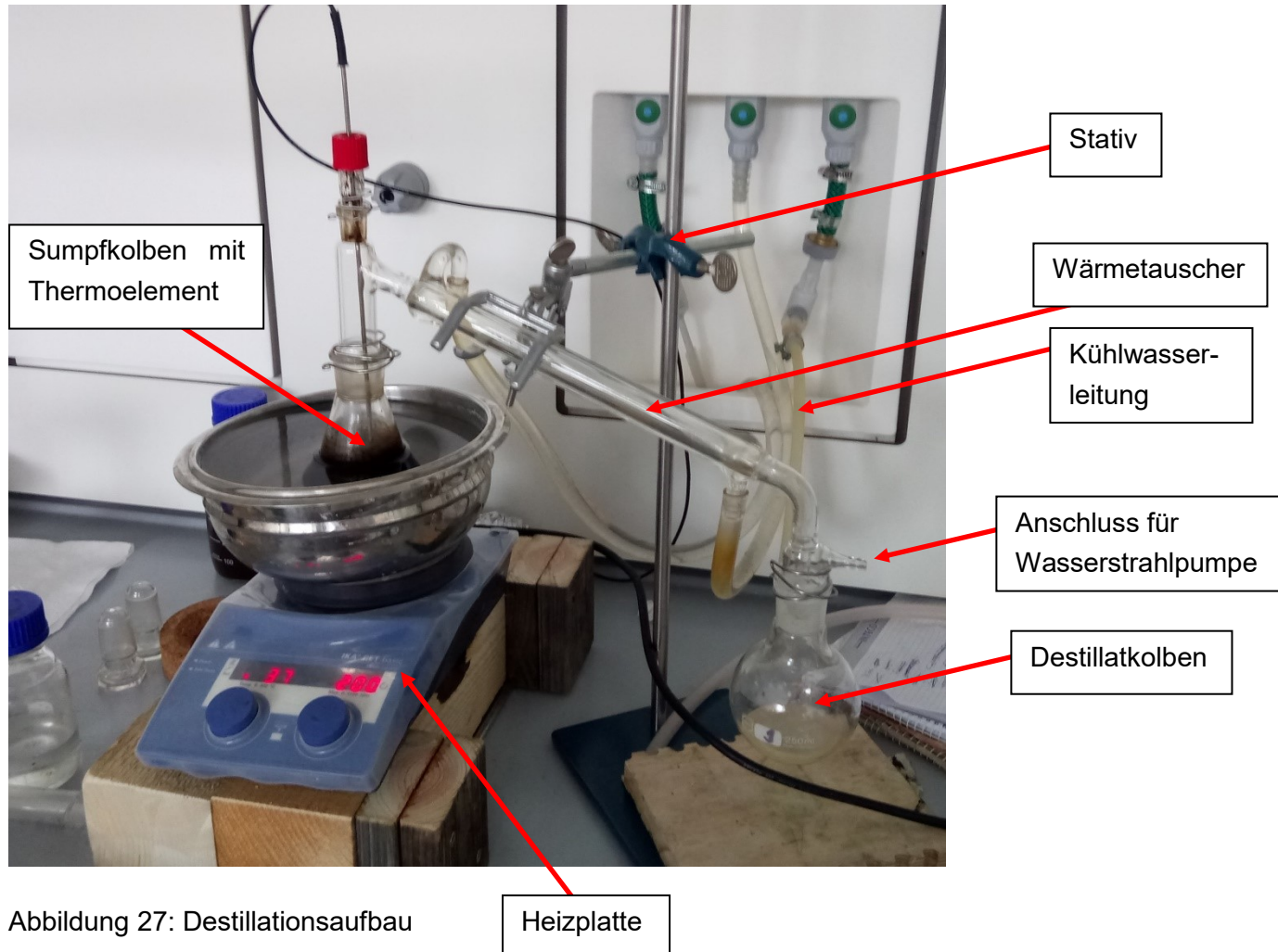


Abbildung 27: Destillationsaufbau

Abbildung 27 zeigt den Aufbau der Destillation. Die Heizplatte ist unterlegt, um die korrekte Neigung des Doppelmantelwärmetauschers zu gewährleisten. Der Wärmeübergang auf den Sumpf erfolgt über ein Wasserbad. Die Sumpftemperatur wird mit einem Thermoelement direkt in der Gasphase im Verdampferkolben gemessen. Der Anschluss für die Wasserstrahlpumpe wird offengelassen, um eine Destillation bei Atmosphärendruck zu gewährleisten. Die Destillation ist beendet, sobald die Sumpftemperatur 25°C unterschreitet und mindestens eine Minute keine Tropfenbildung von Dichlormethan mehr beobachtet wird.

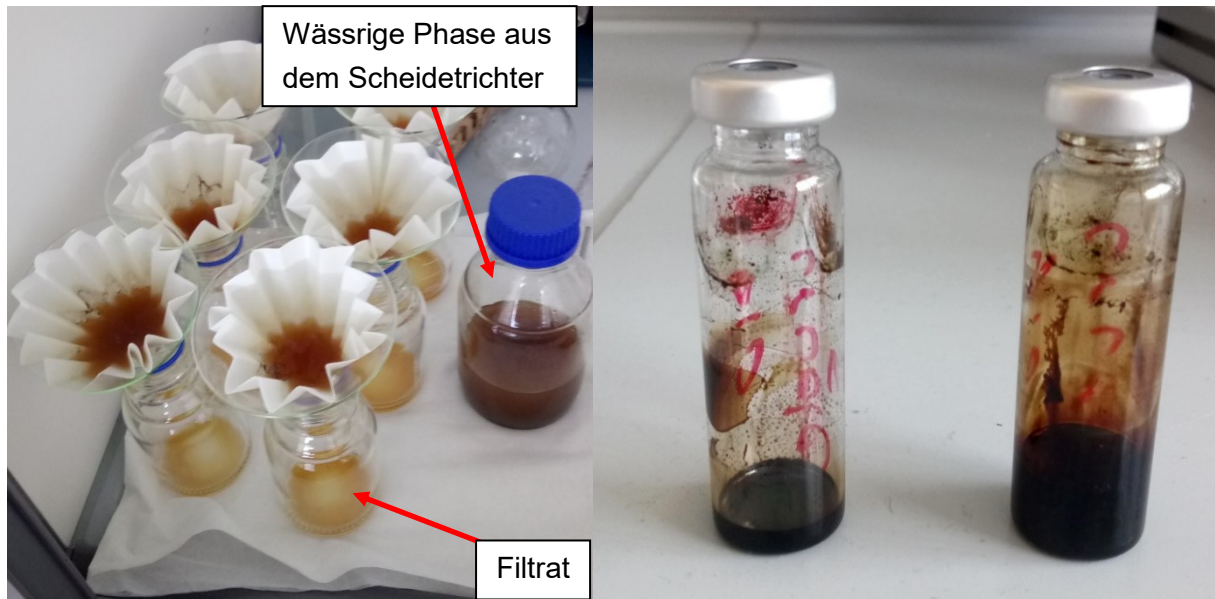


Abbildung 28: Filtration der wässrigen Phase

Abbildung 29: Verschlussene Probenials mit bio-crude

Der Sumpfkolben wird nach der Destillation unter dem Abzug stehengelassen, bis die Ölphase frei von Wasser- und Dichlormethanrückständen ist, und verwogen. Kriterium ist das Erreichen von Massenkonstanz. Schließlich wird das bio-crude mit Dichlormethan gelöst und in Probenials überführt. Diese werden unter dem Abzug stehen gelassen, bis das enthaltene Dichlormethan abgedampft ist, wonach eine zähflüssige dunkle Phase zurückbleibt. In Abbildung 29 sind bereits verschlossene Probenials dargestellt.

Aus dem wässrigen Filtrat werden etwa 20 ml entnommen, um eine Dichtebestimmung mittels Pyknometer durchzuführen. Eine Abweichung von der Dichte von Wasser könnte auf während der Reaktion entstandene, organische Verbindungen schließen lassen.

Somit werden für jeden Versuch trockener Filterkuchen aus wässriger und dichlormethanolöslicher Phase, eine ölige Phase, wässriges Filtrat und dessen Dichte bei 24°C sowie die detektierten Gasvolumina und -zusammensetzungen erhalten. Für *Nannochloropsis*- und *Chlorella*-Algenpulver, Klärschlamm sowie ausgewählte bio-crude- und DCM-Filterkuchenproben werden die Elementarzusammensetzung (mittels Leco CHN 628) und der Heizwert (IKA Kalorimeter C5003) ermittelt. Diese Untersuchungen wurden am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

In Abbildung 30 ist der Ablauf von Probengewinnung und Phasentrennung dargestellt:

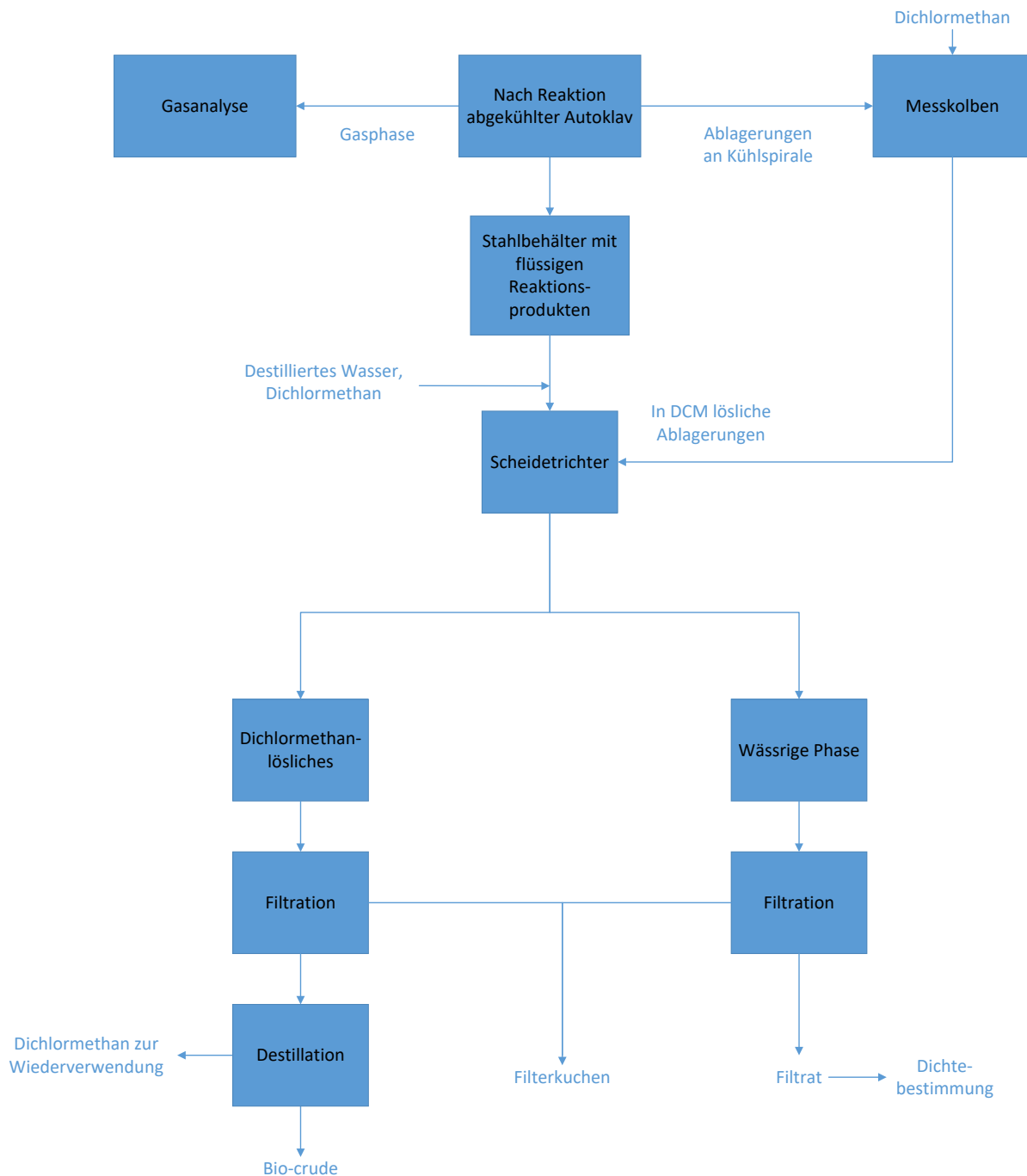


Abbildung 30: Schema der Probengewinnung und Phasentrennung

### 5.5.5 Reinigung und Wartung

Nach jedem Versuch werden alle druckführenden Rohre und Bauteile auseinandergeschraubt und mit Ethanol, destilliertem Wasser und Druckluft gespült. Wenn nötig können hartnäckige Anhaftungen durch Reinigung im Ultraschallbad gelöst werden. Dies ist notwendig, um ein Zuwachsen von Leitungen und ergebnisverändernde Verschmutzungen zu vermeiden. Alle verwendeten Glasgeräte werden ebenfalls mit Ethanol und destilliertem Wasser gereinigt.

## 5.6 Hauptversuche

Die Hauptversuche gliedern sich in die drei Versuchsreihen A, B und C. Versuchsreihe A besteht aus 6 Referenzversuchen unter Inertgasatmosphäre (siehe Tabelle 9). In diesen sollen 4 unterschiedliche Proben hinsichtlich ihrer Eignung zur hydrothermalen Biomasseverflüssigung verglichen werden. Danach wird der Einfluss einer Wasserstoffatmosphäre sowie eines erhöhten Prozessdrucks auf Ölausbeute und -qualität untersucht (Versuchsreihen B und C).

Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Hauptversuche

Versuchsreihe	Versuch Nr.	Probe	Zieltemperatur [°C]	Zieldruck [bar]	Gasatmosphäre
A	4	Nannochloropsis	330	Dampfdruck	Argon
	5	Chlorella	330	Dampfdruck	Argon
	6	Klärschlamm	330	Dampfdruck	Argon
	7	Nannochloropsis	330	Dampfdruck	Argon
	8	Klärschlamm	330	Dampfdruck	Argon
	9	Spirulina	330	Dampfdruck	Argon
B	10	Chlorella	330	Dampfdruck	Wasserstoff
	11	Nannochloropsis	330	Dampfdruck	Wasserstoff
C	12	Nannochloropsis	330	250	Argon
	13	Chlorella	330	250	Argon

Für die Hauptversuche wurden die Algenstämme *Nannochloropsis* und *Chlorella* in Pulverform (Hersteller: Ecoduna), *Spirulina*-Algenchips und Klärschlamm aus einer Kläranlage (Knittelfeld im Murtal) verwendet. Die Versuchsdurchführung erfolgt, wenn nicht anders angegeben, wie in Kapitel 5.5 beschrieben. Die Nummerierung erfolgt fortlaufend ab dem ersten semiquantitativen Versuch, somit trägt der erste Hauptversuch die Nummer 4.

### 5.6.1 Auswertung

Es folgt eine Beschreibung der Rechengänge für Einwaage und Auswertung. Die Berechnungen werden exemplarisch zur Veranschaulichung für einen Referenzversuch (Versuch 4, *Nannochloropsis*-Algenpulver) durchgeführt.

#### Einwaage

Die eingewogene feuchte Probenmasse  $m_{ft}$  ist vom gewünschten Trockensubstanzgehalt der Suspension  $TS$  abhängig. Dieser ist wie folgt definiert (mit dem Probenwassergehalt  $w$  und der zugefügten Wassermasse  $m_w$ ):

$$TS = \frac{\text{Trockenmasse}}{\text{Gesamtmasse}} = \frac{m_{ft} * (1 - w)}{m_w + m_{ft}} \quad \text{Formel 5-2}$$

Durch Umformen erhält man:

$$m_{ft} = \frac{TS * m_w}{1 - w - TS} \quad \text{Formel 5-3}$$

Da Algenpulver und –chips nur einen geringen Wassergehalt ( $\leq 5,02\%$ ) aufweisen, wird dessen Einfluss auf den Füllgrad vernachlässigt und  $m_w$  mit 200 g ( $\rho_w \sim 1 \text{ g/cm}^3$ ) festgelegt. Somit ergibt sich für Versuch 4 (15% TS,  $w=5,02\%$ ):

$$m_{ft,4} = \frac{0,15 * 200 \text{ g}}{1 - 0,15 - 0,0502} = 37,509 \text{ g}$$

Für Klärschlamm müssen geringere Trockensubstanzgehalte verwendet werden, um eine homogenisierbare Suspension herstellen zu können. Aus diesem Grund wird Klärschlamm eingewogen und solange Wasser zugefügt, bis die gewünschte Fließfähigkeit erreicht ist. Die zugefügte Wassermasse wird gewogen. Aus Formel 5-2 folgt dann der Trockensubstanzgehalt der Suspension.

### Gasphase

Die Daten der Gasanalytik werden als txt-Datei aufgezeichnet und in Microsoft Excel eingelesen. Für jeden Messpunkt werden der Volumenstrom  $\dot{V}$ , die Konzentrationen  $c_i$  der analysierten Komponenten und der Druck aufgezeichnet. Die Messung erfolgt im Drei-Sekundentakt. Alle Konzentration bis auf  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  (Vol.-%) werden in ppmv ausgegeben. Zuerst wird für jeden Messpunkt j das entstandene Volumen V der Komponente i in l ermittelt.

Für Komponenten in Vol.-%:

$$V_{i,j} = \frac{\dot{V}_j * c_{i,j} * \Delta t_j}{100} \quad \text{Formel 5-4}$$

Für Komponenten, die in ppmv ausgegeben werden:



$$V_{i,j} = \frac{\dot{V}_j * c_{i,j} * \Delta t_j}{1000000} \quad \text{Formel 5-5}$$

Im 4. Versuch entstanden beispielsweise zwischen 12:16:47 und 12:16:50 (Messwert 96)

$$V_{CO_2,96} = \frac{\frac{5,09l}{min} * 2,4862 vol\% * 3sec}{100 vol\% * 60 \frac{sec}{min}} = 0,006327379 l CO_2.$$

Das gesamte entstandene Volumen wird für jede Komponente durch Aufsummieren über alle Messwerte gebildet:

$$V_{i,ges} = \sum_j V_{i,j} \quad \text{Formel 5-6}$$

Für CO<sub>2</sub>:

$$V_{CO_2,ges} = \sum_j V_{CO_2,j} = 0,9717 l$$

Das bei dem Versuch gesamt entstandene Gasvolumen wird wiederum durch Summation über alle Komponenten erhalten:

$$V_{ges} = \sum_i \sum_j V_{ij} \quad \text{Formel 5-7}$$

Für Versuch 4:

$$V_{ges} = 1,2289 l$$

Danach wird der Anteil  $y_i$  am Gesamtvolumen für jede Komponente  $i$  bestimmt:

$$y_i = \frac{V_{i,ges}}{V_{ges}} \quad \text{Formel 5-8}$$

Für CO<sub>2</sub>:

$$y_{CO_2} = \frac{0,9717l}{1,2289l} = 0,791$$

Somit beträgt der Anteil an CO<sub>2</sub> in der Gasphase 79,1%. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Form von Balkendiagrammen.

### Bio-crude

Die Bestimmung des Anteils an gewonnener Ölphase erfolgt durch Differenzwiegung. Vor Überführung der dichlormethanolöslichen Stoffe aus dem Scheidetrichter werden Messkolben (Index K), Magnetrührer (Index MR) und Glasstopfen (Index S) zusammen verwogen. Nach der Destillation wird der Messkolben bis zur Massenkonstanz offen unter dem Abzug stehengelassen und erneut mit Stopfen verwogen. Somit ergibt sich die Ölausbeute  $m_{biocrude}$  wie folgt:

$$m_{biocrude} = m_{K+S+MR+biocrude} - m_{K+S+MR} \quad \text{Formel 5-9}$$

Für den vierten Versuch ergibt sich folgende Ölausbeute:

$$m_{biocrude} = 10,057g$$

### Trockener Filterrückstand

Die Masse des Filterkuchens ( $m_{Kuchen}$ ) wird separat für die Filtration der Dichlormethan- (Index DCM) und Wasserphase (Index H<sub>2</sub>O) bestimmt. Die Filter mit dem Index i werden vor der Filtration leer verwogen ( $m_{leer,i}$ ). Nach der Trocknung werden die belegten Filter ( $m_{belegt,i}$ ) verwogen und die Differenz gebildet:

$$m_{Kuchen,i} = m_{belegt,i} - m_{leer,i} \quad \text{Formel 5-10}$$



Die gesamte Filterkuchenmasse wird durch Aufsummieren über alle Filter berechnet:

$$m_{Kuchen,gesamt} = \sum_i m_{Kuchen,i} \quad \text{Formel 5-11}$$

Für den vierten Versuch ergaben sich folgende Filterkuchenmassen:

$$m_{Kuchen,DCM} = \sum_{i=40}^{42} m_{Kuchen,i} + \sum_{i=54}^{64} m_{Kuchen,i} + \sum_{i=70}^{72} m_{Kuchen,i} = 2,623 \text{ g}$$

$$m_{Kuchen,H_2O} = \sum_{i=43}^{53} m_{Kuchen,i} + \sum_{i=65}^{69} m_{Kuchen,i} + \sum_{i=73}^{77} m_{Kuchen,i} = 4,434 \text{ g}$$

$$m_{Kuchen,gesamt} = m_{Kuchen,DCM} + m_{Kuchen,H_2O} = 7,057 \text{ g}$$

Die Nummerierung der Filter erfolgte fortlaufend ab dem ersten Versuch.

### Gasphase

Durch Umformung der idealen Gasgleichung mit dem Absolutdruck  $p$  in Pascal, dem Gasvolumen  $V$  in  $m^3$ , der Stoffmenge  $n$  in mol, der idealen Gaskonstante  $R$  in  $J/(mol \cdot K)$  und der Temperatur  $T$  in K (Formel 5-12) kann die nach der Reaktion in der Gasphase des Autoklavs vorhandene Stoffmenge berechnet werden (Formel 5-13):

$$p * V = n * R * T \quad \text{Formel 5-12}$$

$$n_{Ende} = \frac{p_{Ende} * V_{Gasraum}}{R * T_{Ende}} \quad \text{Formel 5-13}$$

Der Index Ende bezeichnet den Zeitpunkt nach Abkühlung des Autoklavs vor der Gasanalyse. Das Volumen des Gasraums berechnet sich durch Subtraktion von Wasser- und Stahlbehältervolumen vom Nennvolumen des Autoklaveninnenraums (siehe Formel 5-15). Das Volumen des aus dem Werkstoff 1.4571 gefertigten Stahlbehälters wurde durch Wiegung und Umrechnung über seine Dichte ermittelt:

$$V_{\text{Stahlbehälter}} = \frac{m_{\text{Stahlbehälter}}}{\rho_{\text{Stahlbehälter}}} = \frac{928,6 \text{ g}}{8,0 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 116,075 \text{ cm}^3 \quad \text{Formel 5-14}$$

Somit ergibt sich das Volumen des Gasraums zu:

$$V_{\text{Gasraum}} = V_{\text{Nenn, Autoklav}} - V_{\text{Stahlbehälter}} - V_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Formel 5-15}$$

Das sich im Autoklav befindliche Wasservolumen besteht aus einem mit der Pipette zudosierten Anteil und jenem Wasser, das sich in der eingewogenen Biomasse befindetet (mit dem Wasseranteil  $w$  und der Dichte  $\rho$ ):

$$\begin{aligned} V_{\text{H}_2\text{O}} &= V_{\text{H}_2\text{O}, \text{Pipette}} + V_{\text{H}_2\text{O}, \text{Biomasse}} \\ &= V_{\text{H}_2\text{O}, \text{Pipette}} + \frac{m_{\text{Biomasse, feucht}} * w_{\text{Biomasse}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \end{aligned} \quad \text{Formel 5-16}$$

Für Versuch 4:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 200 \text{ ml} + \frac{37,501 \text{ g Biomasse} * 0,0502 \frac{\text{g Wasser}}{\text{g Biomasse}}}{0,9972995 \frac{\text{g}}{\text{ml Wasser}}} = 201,888 \text{ ml}$$

Somit ergibt sich das Gasraumvolumen für diesen Versuch wie folgt:

$$V_{\text{Gasraum}} = 600 \text{ ml} - 116,075 \text{ ml} - 201,888 \text{ ml} = 282,037 \text{ ml}$$

Daraus folgt die Stoffmenge nach der Reaktion:

$$n_{\text{Ende}} = \frac{889000 \text{ Pa} * \frac{282,037 \text{ ml}}{1000000 \frac{\text{ml}}{\text{m}^3}}}{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{molK}} * 291,95 \text{ K}} = 0,103 \text{ mol}$$

Die Stoffmenge vor der Reaktion erfolgt ebenfalls durch Umformung der idealen Gasgleichung:

$$n_{\text{Anfang}} = \frac{p_{\text{Anfang}} * V_{\text{Gasraum}}}{R * T_{\text{Anfang}}} \quad \text{Formel 5-17}$$

Der Anfangsdruck liegt bei allen Versuchen etwa bei 1,3 bar absolut (Füllen des Autoklavs mit Trägergas). Die Temperatur vor der Reaktion wird mit 20°C angenommen. Somit ergibt sich eine Ausgangsstoffmenge von

$$n_{\text{Anfang}} = \frac{130000 \text{ Pa} * \frac{282,037 \text{ ml}}{1000000 \frac{\text{ml}}{\text{m}^3}}}{8,3144 \frac{\text{J}}{\text{molK}} * 293,15 \text{ K}} = 0,015 \text{ mol.}$$

Die mittlere Molmasse des Produktgases  $M_{m,\text{Gas}}$  wird durch Summierung über alle Komponenten gewonnen ( $y_i$  bezeichnet den Gasphasenanteil der jeweiligen Komponente):

$$M_{m,\text{Gas}} = \sum_i y_i * M_{m,i} \quad \text{Formel 5-18}$$

Für den vierten Versuch ergibt sich eine molare Masse von 39,672 g/mol.

Nun kann die Masse des bei der Reaktion entstandenen Gases berechnet werden:

$$m_{\text{Gasphase}} = (n_{\text{Anfang}} - n_{\text{Ende}}) * M_{m,\text{Gas}} \quad \text{Formel 5-19}$$

Für Versuch 4:

$$m_{\text{Gasphase}} = (0,103 \text{ mol} - 0,015 \text{ mol}) * 39,672 \text{ g/mol} = 3,501 \text{ g}$$

Dies entspricht 10,2% der eingewogenen Trockensubstanz.

### Dichtebestimmung des Filtrats

Für die Dichtebestimmung mittels Pyknometer werden vier Massen (leeres, trockenes Pyknometer  $m_{\text{Pyk}}$ , mit Wasser gefülltes Pyknometer  $m_{\text{Pyk+W}}$ , Pyknometer mit 10 ml Probe  $m_{\text{Pyk+Pr}}$ , Pyknometer mit 10 ml Probe und Wasser aufgefüllt  $m_{\text{Pyk+Pr+W}}$ ), sowie die Dichte von Wasser  $\rho_W$  bei der vorliegenden Temperatur (24°C) benötigt. Diese beträgt 0,9972995 g/cm<sup>3</sup> (Weast 1976-77). Das Volumen des Pyknometers errechnet sich wie folgt:

$$V_{\text{Pyk}} = \frac{m_{\text{Pyk+W}} - m_{\text{Pyk}}}{\rho_W} \quad \text{Formel 5-20}$$

Daraus folgt die Dichte der Probe:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}} = \frac{m_{\text{Pyk+Pr}} - m_{\text{Pyk}}}{V_{\text{Pyk}} - \frac{m_{\text{Pyk+Pr+W}} - m_{\text{Pyk+Pr}}}{\rho_W}} \quad \text{Formel 5-21}$$

Es wurden jeweils zwei Proben zu je 10 ml analysiert und der arithmetische Mittelwert gebildet. Für das Filtrat des vierten Versuchs ergab sich Dichten von

$$\rho_{\text{Probe,1}} = \frac{48,060 \text{ g} - 43,005 \text{ g}}{99,924 \text{ ml} - \frac{142,693 \text{ g} - 48,060 \text{ g}}{0,9972995 \text{ g/ml}}} = 1,0041 \text{ g/ml}$$

und

$$\rho_{\text{Probe,1}} = \frac{48,446 \text{ g} - 43,403 \text{ g}}{99,934 \text{ ml} - \frac{143,095 \text{ g} - 48,446 \text{ g}}{0,9972995 \text{ g/ml}}} = 1,0029 \text{ g/ml}$$

Der Mittelwert aus diesen beiden Dichten beträgt 1,0035 g/ml.

### 5.6.2 Versuchsreihe A

Versuchsreihe A beinhaltet sechs Versuche. Die Solltemperatur betrug 330°C und deren Haltezeit 10 Minuten. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in 5.5 beschrieben. Für Klärschlammproben war die Herstellung einer 15%igen Suspension schwierig, da diese nicht frei fließend und damit schwer mischbar war. Aus diesem Grund wurden für die Klärschlammversuche Trockensubstanzgehalte von etwa 8% eingestellt (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Trockensubstanzgehalte sowie Maximaltemperaturen und -drücke für die Versuchsreihe A

Versuch Nr.	Probe	Trockensubstanzgehalt [%]	Maximaltemperatur [°C]	Maximaldruck [bar]
4	Nannochloropsis	14,96	336,0	139,3
5	Chlorella	15,00	335,8	129,3
6	Klärschlamm	8,35	333,5	134,0
7	Nannochloropsis	15,00	334,4	135,0
8	Klärschlamm	8,62	334,1	130,7
9	Spirulina	15,00	337,8	141,5

### Ergebnisse und Diskussion

Wie in Tabelle 11 ersichtlich, werden für verschiedene Algenstämme sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt. Der Filtrerrückstand der wässrigen Phase zeigt auch bei gleichem Eingangsmaterial und derselben Versuchsdurchführung starke Schwankungen. Die Ölausbeute hingegen ist durchaus reproduzierbar (siehe Versuch 4 und 7 bzw. 6 und 8). Die hohen Ölausbeuten für Klärschlamm sind zu relativieren, da keine Filtration der Ölphase möglich war, und das entstandene bio-crude aufgrund seiner Erscheinung auf hohe Feststoffgehalte schließen lässt (siehe Abbildung 32). Die Summe von bio-crude, Filtrerrückstand und entstandenem Prozessgas schwankt je nach Material und Versuch zwischen 36,0 (*Spirulina*) und 58,4% (*Nannochloropsis*). Unter der Annahme konstanter Verluste aufgrund der standardisierten Versuchsdurchführung muss bei geringerer Summe der analysierten Komponenten ein höherer Anteil des Eingangsmaterials in die wässrige Phase übergehen.

Tabelle 11: Ergebnisse der Versuchsreihe A

Versuch Nr.	Probe	Filterrückstand				Bio-crude		Gas		$\Sigma$
		Dichlormethan -phase		Wässrige Phase		[g]	[%]	[g]	[%]	
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]
4	Nanno-chloropsis	2,623	7,4	4,434	12,5	10,057	28,3	3,64	10,2	58,4
5	Chlorella	2,029	5,7	4,428	12,4	6,498	18,3	2,76	7,8	44,2
6	Klärschlamm	-	-	1,592	8,1	8,025	41,0	0,69	3,6	52,7
7	Nanno-chloropsis	2,140	6,0	1,855	5,2	9,854	27,7	2,76	7,8	46,7
8	Klärschlamm	-	-	0,652	3,2	9,616	47,3	-	-	50,5
9	Spirulina	-	-	2,356	6,6	8,632	24,3	1,78	5,0	36,0

Kondensat in Druck- und Ventilleitungen wurde verworfen, da aufgrund der geringen Temperaturen (Kühlung bzw. Entfernung zum beheizten Mantel) nicht mit einem vollständigen Umsatz gerechnet werden konnte. Der Deckel des Autoklavs konnte außerdem nicht mit Dichlormethan gespült werden, da dieses aus sicherheitstechnischen Gründen nur unter dem Abzug verwendet wurde.

Für die Versuche mit *Chlorella*-Algenpulver bildeten sich nach einer Wartezeit von etwa einer halben Stunde zwei klar voneinander abgegrenzte Phasen, die sich gut trennen lassen. Die Dichlormethanphase von Versuch 9 (*Spirulina*) entmischte sich im Messkolben. Aus diesem Grund wurde sie in einen zweiten Scheidetrichter überführt und erneut aufgetrennt. Beide Phasen waren nicht filtrierbar und wurden separat destilliert.

Die Absetzdauer für die Versuche mit *Nannochloropsis*-Algen und Klärschlamm war wesentlich länger (einige Stunden oder über Nacht), da sich Ablagerungen an der Wand des Scheidetrichters bildeten, die sich bei der Phasentrennung nur sehr langsam absenkten. Trotz dieser langen Wartezeit wurde nach der Auftrennung die Bildung eines wässrigen Films (siehe Abbildung 31) beobachtet, der vor der Filtration abpipettiert wurde.



Wässriger Film

Abbildung 31: Dichlormethanphase des 7. Versuchs (*Nannochloropsis*) nach der Auftrennung im Scheidetrichter und Ruhigstellung über Nacht

Die Dichlormethanphase der Klärschlammversuche konnte aufgrund ihrer schlammartigen Konsistenz nicht filtriert werden. Nach der Destillation enthielt der Rückstand noch Wasser und musste bei 50°C für mehrere Stunden getrocknet werden.

In Abbildung 32 sind links die Ölphase des Versuchs 6 (Klärschlamm) und rechts jene des Versuchs 7 (*Nannochloropsis*-Algenpulver) nach der Destillation dargestellt. Zweiteres ist eine ölige, augenscheinlich sehr homogene Substanz, jedoch nicht frei fließend. Die Ölphase der Klärschlammversuche zeigte nach der Trocknung eine bröckelige, feste Konsistenz. Aufgrund der fehlenden Filtration dürfte sie feste Partikel enthalten (siehe Seitenwand des linken Messkolbens).



Abbildung 32: Vergleich der Ölphasen aus der Umsetzung von Klärschlamm (links) und *Nannochloropsis*-Algenpulver (rechts)

Einige Sekunden nachdem die Probenraumkühlung aktiviert wurde, wurde für die Versuche 5-9 bei einem Druck von etwa 60 bar die Bildung eines schwarzen Ansatzes an der Verbindung zwischen Deckel und Probenahmeventil 2 unter kurzzeitiger Dampfbildung beobachtet (siehe Abbildung 33). Dadurch dürfte ein Teil des während der Reaktion entstandenen Gases in die Umgebung entwichen sein. Tendenziell wurde bei den betroffenen Versuchen weniger Gas detektiert (siehe Tabelle 12), die Zusammensetzung wich allerdings nicht signifikant ab. Offenbar bewirkt die Wasserkühlung eine Kontraktion des Deckels, die zu einer kurzfristigen Undichtheit führt. Für Versuch 8 konnte keine Gasmasse berechnet werden, da der Druckmesser nach Abkühlung des Autoklaven -2,7 bar anzeigte.

Tabelle 12: Vergleich der Gasvolumina für Versuche mit und ohne Ansatzbildung am Probenahmeventil

	Durchschnittlich detektiertes Gasvolumen in l
Versuche ohne Ansatzbildung (1-4)	1,09
Versuche mit Ansatzbildung (5-9)	0,85

Bei den Versuchen 4, 5 und 9 wurde zudem wie in Versuch 3 Tropfenbildung an der Überwurfmutter zur Druckleitung bemerkt. Da beim vierten und neunten Versuch allerdings die höchsten Drücke dieser Versuchsreihe beim selben Probenvolumen erreicht wurden, dürfte der Einfluss vernachlässigbar sein.





Abbildung 33: Ansatzbildung an der Verbindung von Deckel und Probenahmevertil des Autoklaven während der Versuche 5-9

In Abbildung 34 sind die Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe A dargestellt. Das entstehende Prozessgas besteht hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$  und Wasser, wobei der Wasseranteil sehr stark von der Dauer der Probenahme abhängt. Weiters wurden geringe Anteile an CO und einigen Kohlenwasserstoffen wie Methan oder Propan detektiert. Auffallend ist der hohe Propengehalt bei Versuch 9 (*Spirulina*-Algen). Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen einer vorangegangenen Diplomarbeit (Bacher 2016) und ist auf das eingesetzte Rohmaterial zurückzuführen.

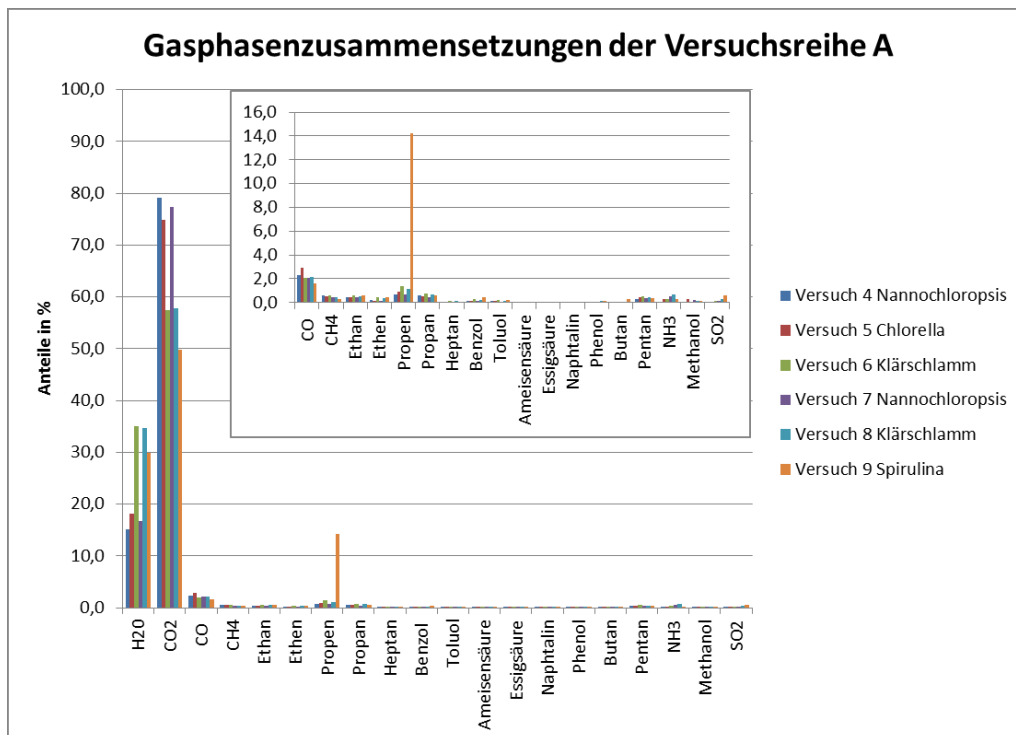


Abbildung 34: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe A

Verlustquellen sind neben Kondensat in Druck- und Ventilleitungen und Anhaftungen am Deckel Ölrückstände an Filtern und Laborgerätschaften sowie tiefsiedende Probenanteile, die sich während der Trocknung der Filter oder der Destillation der Ölphase verflüchtigen. Zweiteres dürfte aufgrund der Reinheit des wiedergewonnenen Dichlormethans allerdings zu vernachlässigen sein.

Die Filtratdichten unterschieden sich nur geringfügig von der Dichte von Wasser, somit kann nicht auf signifikante Anteile organischer Substanzen geschlossen werden (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Filtratdichten der Versuchsreihe A

Versuch Nr.	4	5	6	7	8	9
Probe	Nanno-chloropsis	Chlorella	Klär-schlamm	Nanno-chloropsis	Klär-schlamm	Spirulina
Filtrat-dichte [g/ml]	1,003	1,018	0,995	1,003	0,998	1,007

## Zusammenfassung

Im Zuge der Versuchsreihe A wurden Referenzversuche mit *Nannochloropsis*- und *Chlorella*-Algenpulver durchgeführt, um in den folgenden Versuchsreihen den Einfluss von Gasatmosphäre und Prozessdruck untersuchen zu können. Ebenfalls wurde ein Vergleich zwischen 3 Algenstämmen ermöglicht, wobei die bio-crude Ausbeute für *Nannochloropsis* am höchsten ausfiel, gefolgt von *Spirulina* und *Chlorella*. Die hydrothermale Verflüssigung von Klärschlamm erwies sich als grundsätzlich möglich, in der Prozessführung ergeben sich im Vergleich zu Algen allerdings einige Unterschiede: Der Trockensubstanzgehalt der Suspension ist zu verringern, die Ölphase ist mit den gegebenen Gerätschaften nicht filtrierbar und im bio-crude verbleibt Wasser, das durch längere Trocknung entfernt werden muss. Da im Klärschlamm Flockungsmittel (FlocStar® 2380 P der Applied Chemicals International Group) enthalten ist, könnte eine intensive Durchmischung der Phasen nach der hydrothermalen Behandlung möglicherweise Abhilfe schaffen.

### 5.6.3 Versuchsreihe B

Die Versuchsreihe B besteht aus jeweils einem Versuch mit *Chlorella*- und *Nannochloropsis*-Algenpulver unter Wasserstoffatmosphäre. Alle anderen Versuchsparameter wurden im Vergleich zur Versuchsreihe A konstant gehalten. Die erreichten Temperaturen und Drücke sind in Tabelle 14 angeführt.

Tabelle 14: Maximaltemperaturen und –drücke sowie Trockensubstanzgehalte für die Versuchsreihe B

Versuch Nr.	Probe	Trockensubstanzgehalt [%]	Maximaltemperatur [°C]	Maximaldruck [bar]
10	Chlorella	15	333,8	126,8
11	Nannochloropsis	15	333,9	134,8

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der beiden Versuche dargestellt. Die bio-crude-Ausbeute für Versuch 10 erniedrigte sich im Vergleich zum Referenzversuch mit *Chlorella*-Algen (Versuch 5) zugunsten des Filtrerrückstands der Dichlormethanphase. Für Versuch 11 liegt sie ähnlich wie in den vorigen Versuchen mit *Nannochloropsis*-Algenpulver (Nr. 4 und 7), der DCM-Filtrerrückstand ist ebenfalls erhöht (11,1% im Vergleich zu 6,0 bzw. 7,4%). Dies könnte auf die Bildung größerer Kohlenwasserstoffmoleküle hindeuten, die den Filter nicht mehr passieren können. Ein Einfluss auf den Filtrerrückstand der wässrigen Phase ist nicht feststellbar.

Tabelle 15: Ergebnisse der Versuchsreihe B

Versuch Nr.	Probe	Filterrückstand				Bio-crude		Gas		Σ
		Dichlormethan -phase		Wässrige Phase		[g]	[%]	[g]	[%]	
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]
10	Chlorella	3,703	10,4	5,263	14,8	4,164	11,7	0,65	1,8	38,7
11	Nannochloropsis	3,957	11,1	4,774	13,4	10,974	30,8	1,64	4,6	59,9

In Bezug auf Probenahme und –auswertung sowie Gasphasenzusammensetzung (siehe Abbildung 35) konnten keine signifikanten Unterschiede zur Versuchsreihe A festgestellt werden. Wieder wurde beim Abkühlen nach der Reaktion Ansatzbildung an der Verbindung von Deckel und Probenahmeventil beobachtet, wodurch Prozessgas vor der Analyse entweichen sein dürfte.

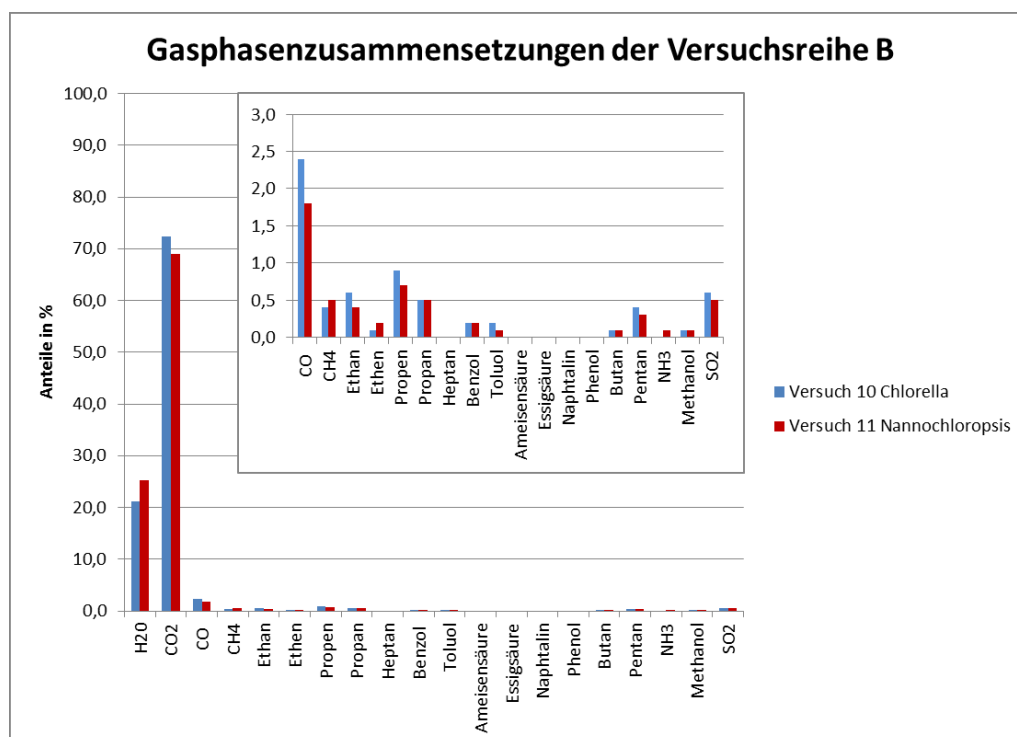


Abbildung 35: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe B

Die Dichten der Filtrate der wässrigen Phase wichen wieder nur geringfügig von jener von Wasser ab (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Filtratdichten der Versuchsreihe B

Versuch Nr.	10	11
Probe	Nannochloropsis	Chlorella
Filtratdichte [g/ml]	1,015	1,004

### 5.6.4 Versuchsreihe C

Die Versuchsreihe C besteht ebenfalls aus einem Versuch mit *Nannochloropsis*- und einem mit *Chlorella*-Algenpulver. Als Prozessgas wurde Argon verwendet. Es wurden Drücke um die 250 bar angestrebt. Da bei den verwendeten hohen Füllgraden der Druck ab einer gewissen Temperatur sprunghaft ansteigt, erfolgte die Druckregelung per Hand. Sobald etwa 275 bar erreicht waren, wurde die Wasserkühlung kurzzeitig aktiviert. Dies wurde einige Male wiederholt bis 10 Minuten nach erstmaligem Erreichen von 200 bar vergangen waren. Bei Versuch 12 sprach der Druck wesentlich sensibler auf die Wasserkühlung an (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37). Vor Durchführung dieser Versuche wurde Probenahmeventil 2 an die Seite des Autoklavendeckels versetzt und der bisher verwendete Ausgang mit einem Blindstopfen verschlossen, um Prozessgasverlust wie bei den Versuchen 5-11 zu vermeiden.

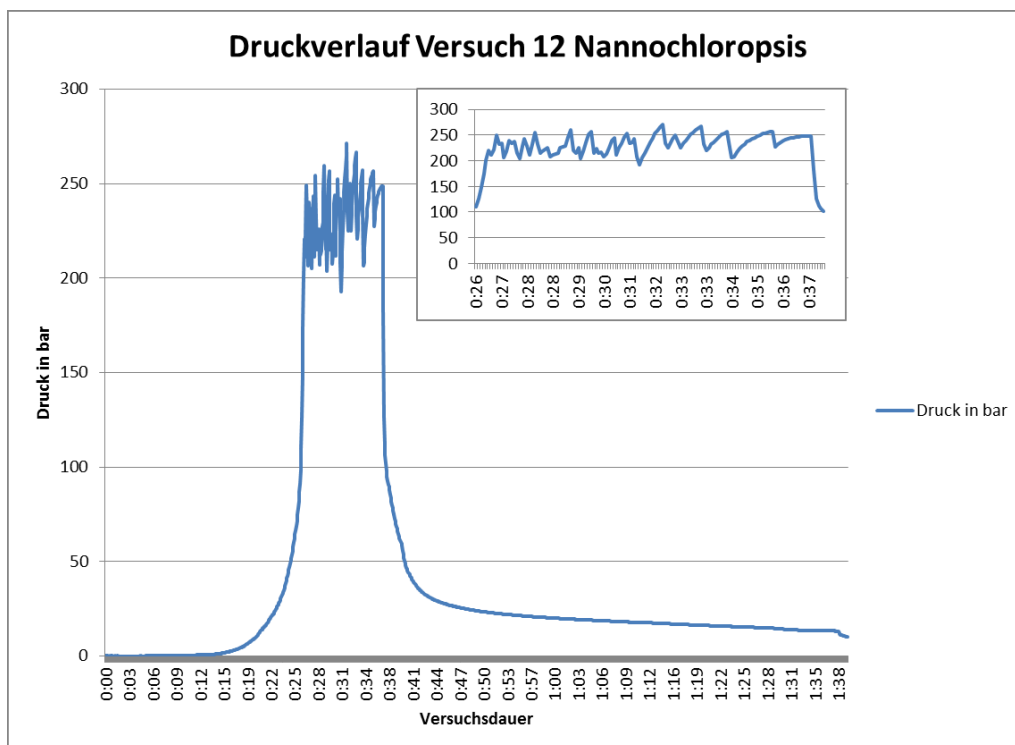


Abbildung 36: Druckverlauf für Versuch 12

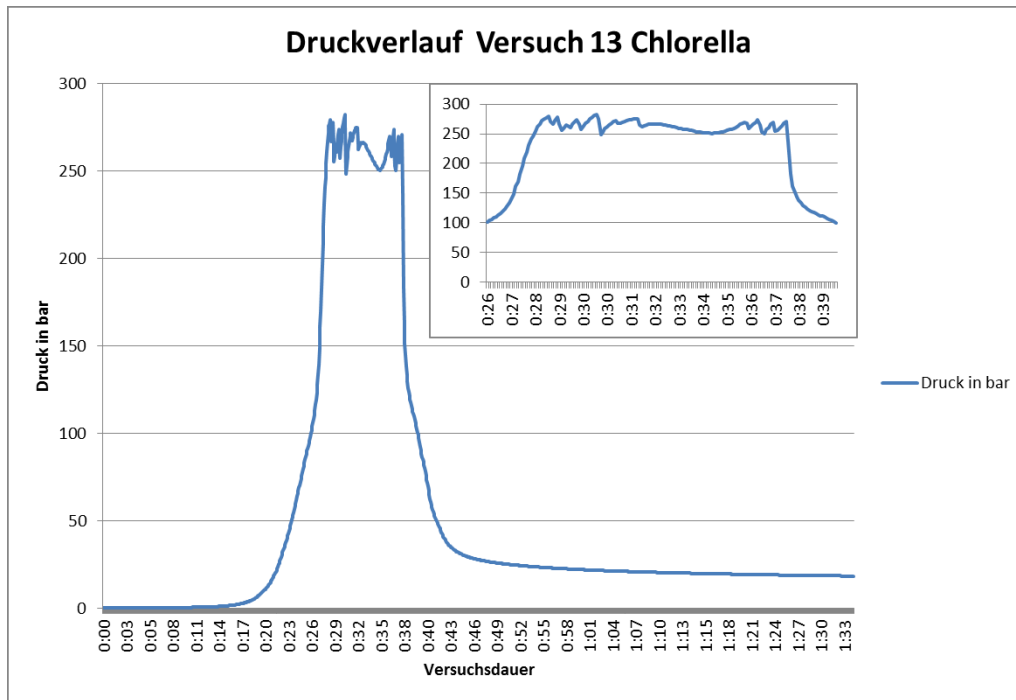


Abbildung 37: Druckverlauf für Versuch 13

In Tabelle 17 sind Füllgrade, Trockensubstanzgehalte sowie die maximalen erreichten Temperaturen und Drücke für die Versuche 12 und 13 dargestellt. Durch den leicht niedrigeren Füllgrad bei Versuch 13 konnte eine wesentlich höhere Probenraumtemperatur erreicht werden.

Tabelle 17: Maximaltemperaturen und –drücke, Füllgrade sowie Trockensubstanzgehalte für die Versuchsreihe C

Versuch Nr.	Probe	Füllgrad [%]	Trockensubstanzgehalt [%]	Maximaltemperatur [°C]	Maximaldruck [bar]
12	Nannochloropsis	72,3	15,12	299,1	271,3
13	Chlorella	70,3	15,00	341,4	282,5

Die Ergebnisse des 12. Versuchs ähneln jenen des unter Wasserstoffatmosphäre durchgeführten Versuchs mit *Nannochloropsis*-Algenpulver (Versuch 11). Die Ölausbeute liegt für dieses Eingangsmaterial für alle Versuche um die 30% bezogen auf die eingewogene Trockensubstanz. Der Filterrückstand der Dichlormethanphase ist im Vergleich zur Versuchsreihe A erneut erhöht.

Die bio-crude Ausbeute für Versuche mit *Chlorella*-Algenpulver bewegt sich um die 20%. Auch hier treten jedoch Unterschiede in Bezug auf den Filterrückstand auf. Jener aus der wässrigen Phase beträgt für Versuch 13 19,2%, was den höchsten Wert in dieser Arbeit darstellt (14,8%

unter Wasserstoffatmosphäre sowie 12,4% im Referenzversuch der Versuchsreihe A), wodurch sich auch eine höhere Summenausbeute ergibt. Der Filtrerrückstand der Dichlormethanphase liegt mit 8,1% im Mittelfeld der bisher erzielten Ergebnisse für *Chlorella*-Algenpulver.

Tabelle 18: Ergebnisse der Versuchsreihe C

Versuch Nr.	Probe	Filtrerrückstand				Bio-crude		Gas		Summe
		Dichlormethan-phase		Wässrige Phase		[g]	[%]	[g]	[%]	
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[%]
12	Nannochloropsis	7,992	12,7	7,496	11,9	16,958	27,0	2,92	4,7	56,3
13	Chlorella	4,922	8,1	11,611	19,2	12,538	20,7	3,97	6,6	54,6

Die Gasphase bestand wieder hauptsächlich aus CO<sub>2</sub> und Wasser. Der CO-Anteil lag im Vergleich zu den bisherigen Versuchen etwas niedriger (<0,6%, siehe Abbildung 38). Die auf die eingewogene Trockensubstanz bezogene Gasausbeute liegt niedriger als in den Referenzversuchen der Versuchsreihe A. Dies dürfte durch den erhöhten Druck zurückzuführen sein, aufgrund dessen sich nach dem Prinzip von Le Chatelier das Reaktionsgleichgewicht in Richtung fester und flüssiger Reaktionsprodukte verschieben sollte. Ein Entweichen von Prozessgas während des Abkühlens wurde nicht beobachtet.

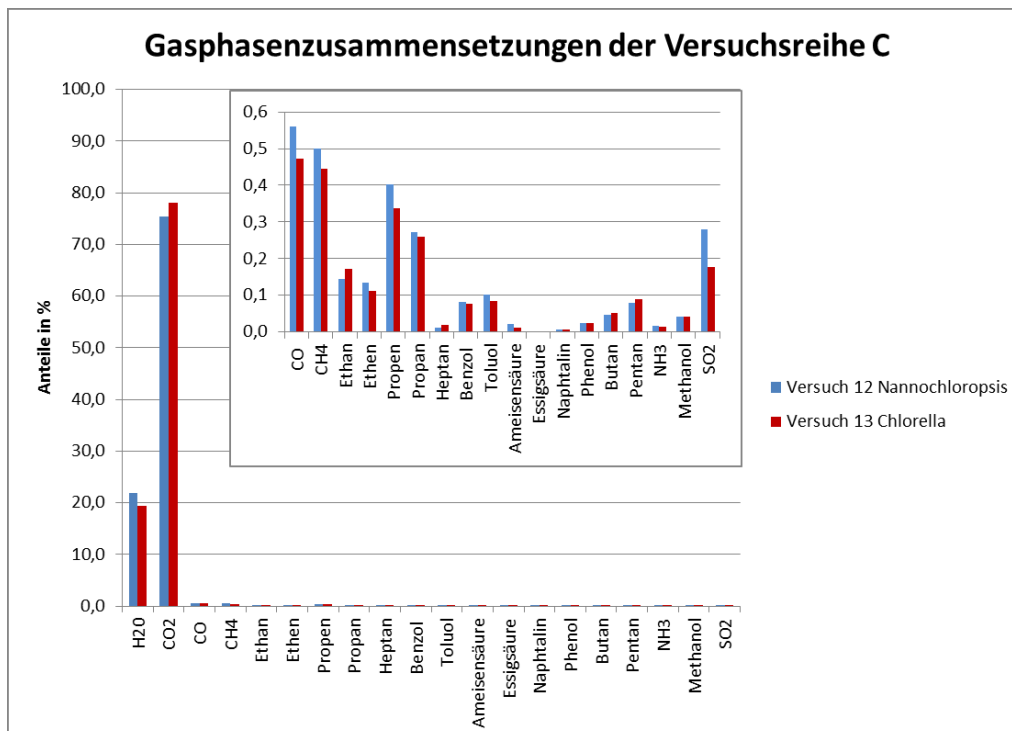


Abbildung 38: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe C



Die Filtratdichten unterscheiden sich wiederum nur unwesentlich von jener von Wasser (siehe Tabelle 19).

Tabelle 19: Filtratdichten der Versuchsreihe C

Versuch Nr.	12	13
Probe	Chlorella	Nannochloropsis
Filtratdichte [g/ml]	1,004	1,018

### 5.6.5 Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse

In Tabelle 20, Tabelle 21 und Tabelle 22 sind die Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse dargestellt. Bei den Rohmaterialien fällt der höhere Kohlenstoffanteil und Heizwert von *Nannochloropsis*-Algenpulver auf. Klärschlamm ähnelt in seiner Zusammensetzung *Chlorella*-Algenpulver. Die Sauerstoffanteile wurden als Differenz von 100% und C-, H- bzw. N-Anteil berechnet.

$$O [\%] = 100 - C [\%] - H [\%] - N [\%]$$

Formel 5-22

Tabelle 20: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der Rohmaterialien

Bezeichnung		Elementarzusammensetzung [Massen%]				Heizwert [MJ/kg]
		C	H	N	O	
Rohmaterial	Chlorella	32,62	4,91	4,89	57,58	14,016
	Nannochloropsis	47,29	6,75	7,44	38,52	20,604
	Klärschlamm	30,87	4,11	5,14	59,88	12,526

Das aus *Chlorella* gewonnene bio-crude weist tendenziell höhere Kohlenstoffanteile und Heizwerte auf. Die Heizwerte des aus Algen gewonnen bio-crude liegen im Bereich von 30 MJ/kg, mit erhöhten Werten für die Versuche unter erhöhtem Prozessdruck und Wasserstoffatmosphäre. Das aus Klärschlamm gewonnene bio-crude weist den niedrigsten Heizwert und Kohlenstoffanteil auf. Für alle Proben ist allerdings eine deutliche Erhöhung von Kohlenstoffanteil und Heizwert gegenüber den Rohmaterialien feststellbar.

Tabelle 21: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der bio-crude-Proben

Bezeichnung		Elementarzusammensetzung [Gew.-%]				Heizwert [MJ/kg]
		C	H	N	O	
bio-crude	Versuch 5 Referenz Chlorella	66,61	8,14	5,00	20,25	31,883
	Versuch 7 Referenz Nannochloropsis	62,60	7,81	5,68	23,91	28,639
	Versuch 8 Referenz Klärschlamm	43,30	5,26	3,69	47,75	24,280
	Versuch 10 Wasserstoff Chlorella	68,71	8,00	5,33	17,96	32,900
	Versuch 11 Wasserstoff Nannochloropsis	60,60	7,44	4,92	27,04	33,298
	Versuch 12 Druck Nannochloropsis	59,21	7,31	5,16	28,32	34,062
	Versuch 13 Druck Chlorella	58,74	6,99	4,23	30,04	34,375

Bei den Filterkuchen fällt eine Erhöhung des C-Anteils und Heizwerts gegenüber den Rohmaterialien für *Chlorella* auf, für *Nannochloropsis*-Algen verringern sich beide Werte allerdings. Auffallend ist Versuch 10 (*Chlorella* unter Wasserstoffatmosphäre). Bei diesem wurde eine geringe Ölausbeute erzielt. Der hohe Heizwert und auch Kohlenstoffanteil des Filterkuchens spricht für Ölanteile, die den Filter nicht passieren konnten.

Tabelle 22: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der DCM-Filterkuchenproben

Bezeichnung		Elementarzusammensetzung [Gew.-%]				Heizwert [MJ/kg]
		C	H	N	O	
DCM- Filterrückstand	Versuch 5 Referenz Chlorella	45,68	4,62	5,79	43,91	19,893
	Versuch 7 Referenz Nannochloropsis	35,13	3,68	4,65	56,54	13,399
	Versuch 10 Wasserstoff Chlorella	51,88	6,09	7,43	34,60	23,290
	Versuch 11 Wasserstoff Nannochloropsis	36,38	4,19	5,33	54,10	15,868
	Versuch 12 Druck Nannochloropsis	39,08	5,25	6,92	48,75	16,955
	Versuch 13 Druck Chlorella	41,51	5,63	7,30	45,56	18,985

## 6 Ergebnisse/Diskussion

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse sowie eine Fehlerdiskussion. Es wird ein Vergleich von Ölausbeuten und -zusammensetzungen für alle Versuche durchgeführt. Weiters werden die Bilanzsummen dargestellt.

### Ergebnisse

In Tabelle 23, Tabelle 24 und Tabelle 25 sind die bio-crude Ausbeuten in g und Gew.-% bezogen auf die eingewogene Trockensubstanz dargestellt. Bei der Umsetzung von *Nannochloropsis*-Algen wurden höhere Ölausbeuten erzielt als bei jener von *Chlorella*. Die hohen Ölausbeuten für Klärschlamm sind aufgrund der nicht gegebenen Filtrierbarkeit der Ölphase zu relativieren. Die Ergebnisse waren bis auf Versuch 10 (*Chlorella* unter Wasserstoffatmosphäre) durchaus reproduzierbar. Bei diesem Versuch wurde eine Verringerung der bio-crude Ausbeute unter gleichzeitiger Erhöhung des Anteils der Filterkuchenmasse der Dichlormethanphase festgestellt. Dies könnte auf die Bildung größerer Kohlenwasserstoffmoleküle hindeuten, die den Filter nicht passieren können. In Hinblick auf die bio-crude Ausbeute war ansonsten kein Einfluss von Wasserstoffatmosphäre und erhöhtem Prozessdruck festzustellen.

Tabelle 23: Bio-crude-Ausbeuten der Referenzversuche

		4 Nanno- chloropsis	5 Chlorella	6 Klär- schlamm	7 Nanno- chloropsis	8 Klär- schlamm	9 Spirulina
bio-crude	[g]	10,057	6,498	8,025	9,854	9,616	8,632
Ausbeute	[%]	28,3	18,3	41,0	27,7	47,3	24,3

Tabelle 24: Bio-crude-Ausbeuten unter Wasserstoffatmosphäre

		10 Chlorella	11 Nanno- chloropsis
bio-crude	[g]	4,164	10,974
Ausbeute	[%]	11,7	30,8

Tabelle 25: Bio-crude-Ausbeuten unter erhöhtem Prozessdruck

		12 Nanno- chloropsis	13 Chlorella
bio-crude	[g]	16,958	12,538
Ausbeute	[%]	27,0	20,7

In Tabelle 26, Tabelle 27 und Tabelle 28 sind die Summenausbeuten der durchgeführten Versuche angeführt. Summenausbeute bezeichnet die Summe aus Öl- und Gasausbeute sowie die Filterkuchen von wässriger und Dichlormethan-Phase. Sie schwankt stark, sowohl in Gesamtgröße als auch in ihrer Zusammensetzung. Tendenziell wurden für *Nannochloropsis*-Algen und Klärschlamm die höchsten Summenausbeuten erzielt. Die Differenz zu 100% setzt sich aus Verlusten sowie in die wässrige Phase übergegangenen Probenanteilen zusammen.

Tabelle 26: Summenausbeuten der Referenzversuche

	4 Nanno- chloropsis	5 Chlorella	6 Klär- schlamm	7 Nanno- chloropsis	8 Klär- schlamm	9 Spirulina
Summen- ausbeute [%]	58,4	44,2	52,7	46,6	50,5	36,0

Tabelle 27: Summenausbeute unter Wasserstoffatmosphäre

	10 Chlorella	11 Nanno- chloropsis
Summen- ausbeute [%]	38,7	59,9

Tabelle 28: Summenausbeute unter erhöhtem Prozessdruck

	12 Nanno- chloropsis	13 Chlorella
Summen- ausbeute [%]	56,3	54,5

Tabelle 29 zeigt die Heizwerte der untersuchten Proben. Das aus Klärschlamm gewonnene bio-crude weist den niedrigsten Heizwert auf. Die Algenproben lieferten ähnliche Ergebnisse, mit einem deutlichen Trend zu höheren Heizwerten unter höherem Prozessdruck bzw. Wasserstoffatmosphäre. Auffallend ist die gleichzeitige Reduktion von C- und H-Anteil gegenüber den Referenzversuchen unter erhöhtem Prozessdruck. Dies müsste mit einer Reduktion des Heizwertes einhergehen. Hierzu sind noch weiterführende Analysen nötig. Im Unterschied zu den Rohmaterialien weisen aus *Chlorella* und *Nannochloropsis* gewonnene bio-crudes ähnliche Heizwerte auf. Der Heizwert der Filterkuchen aus der DCM-Phase steigt für *Nannochloropsis*-Algen deutlich unter erhöhtem Druck und Wasserstoffatmosphäre. Für den *Chlorella*-Stamm wurde lediglich eine Erhöhung unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre festgestellt, bei höherem Druck verringerte sich der Heizwert leicht.

Tabelle 29: Heizwerte und Elementarzusammensetzungen der untersuchten bio-crude-Proben

		Referenzversuche			Wasserstoffatmosphäre		Erhöhter Prozessdruck	
		5 Chlorella	7 Nannochloropsis	8 Klärschlamm	10 Chlorella	11 Nannochloropsis	12 Nannochloropsis	13 Chlorella
Heizwert [MJ/kg]		31,883	28,639	24,280	32,900	33,298	34,062	34,375
C	[Gew.-%]	66,61	62,60	43,30	68,71	60,60	59,21	58,74
H		8,14	7,81	5,26	8,00	7,44	7,31	6,99
N		5,00	5,68	3,69	5,33	4,92	5,16	4,23
O		20,25	23,91	47,75	17,96	27,04	28,32	30,04

Versuch 9 mit *Spirulina*-Algen wurde durchgeführt, um einen Vergleich mit einer vorangegangenen Forschungsarbeit (Bacher 2016) zu ermöglichen. Es wurden bei vergleichbarer Maximaltemperatur und Trockensubstanzgehalt der Eingangssuspension wesentlich geringere Ausbeuten an bio-crude, Filtrerrückstand und Prozessgas erzielt (siehe Tabelle 30). Dies könnte auf die wesentlich längere Haltezeit in der Referenzarbeit bzw. Unterschiede in der Versuchsdurchführung und Phasentrennung zurückzuführen sein. Ein erhöhter Propananteil in der Gasphase gegenüber anderen Rohmaterialien wurde in beiden Arbeiten festgestellt.

Tabelle 30: Vergleich der Versuchsbedingungen und -ergebnisse für die Umsetzung von *Spirulina*-Algen mit einer vorangegangenen Forschungsarbeit (Bacher 2016)

	Versuchsbedingungen			Ausbeute		
	Maximaltemperatur	Haltezeit	Trockensubstanzgehalt	bio-crude	Filtrerrückstand	Gasphase
	[°C]	[min]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Vorliegende Arbeit	330	10	15	24,3	6,6	5,0
Bacher 2016	325	60	10	39,7	18,4	9,0

### Qualitative Anmerkungen zur Versuchsdurchführung mit den unterschiedlichen Rohmaterialien

Durch die Vorversuche konnte eine standardisierte Versuchsdurchführung festgelegt werden, die verwendeten Eingangsmaterialien unterschieden sich jedoch teilweise grundlegend in ihrer Handhabbarkeit. So war die Herstellung von Suspensionen aus *Nannochloropsis*-Algenpulver wesentlich umständlicher als jene aus *Chlorella*, da sich ersteres schwerer in Wasser löste

und an Glas anhaftete. Mögliche Verluste wurden durch Trocknung und Wiegung aller verwendeten Labormaterialien rechnerisch kompensiert. Der verwendete Klärschlamm ließ sich gut verarbeiten. Die Reaktionsprodukte nach seiner Umsetzung erschienen sehr dunkel, enthielten suspendierte Teilchen und hafteten weniger stark am Autoklaveninnenraum an. Die Algenproben bildeten teilweise klebrige Anhaftungen an der Kühlspirale (siehe Abbildung 21), weswegen diese abgeschraubt und unter dem Abzug mit Dichlormethan abgespült werden musste. Die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von *Chlorella*-Algen bildeten im Scheidetrichter eine definierte Phasengrenze. Bei *Nannochloropsis*- und *Spirulina*-Algen sowie Klärschlamm war dies nicht der Fall. Eine Trennung war zwar möglich, die Dichlormethanphase entmischte sich über Nacht jedoch. Der entstehende wässrige Film wurde abpipettiert und der wässrigen Phase zugeführt. Die Filtration der Dichlormethanphase verlief, wenn sie möglich war, sehr schnell. Die Dichlormethanphasen von Klärschlamm und *Spirulina*-Algen waren nicht filtrierbar. Bei der Destillation konnten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Eingangsmaterialien festgestellt werden.

### Fehlerdiskussion

Durch die Klebrigkeit von Klärschlamm und *Nannochloropsis*-Suspensionen waren Rückstände an den verwendeten Laborutensilien nicht zu vermeiden, wurden aber rechnerisch kompensiert. Durch die teilweise auftretende Tropfenbildung an der Überwurfmutter sowie die Ansatzbildung am Probenahmeventil am Autoklavendeckel könnten Verluste aus der Gasphase aufgetreten sein (siehe Tabelle 12), im Hinblick auf die Gaszusammensetzung konnten jedoch keine Unterschiede festgestellt werden. Da an der Auswerteeinheit des FTIR-Spektrometers alle zu analysierenden Komponenten manuell ausgewählt werden müssen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich noch weitere, nicht berücksichtigte Verbindungen in der Gasphase befinden. Weiters könnten Überlappungen von Absorptionsspektren verschiedener Gase zu Fehlern bei der Auswertung führen.

In den Druck- und Ventilleitungen konnte durch die niedrigere Temperatur von keiner Umsetzung ausgegangen werden. Aus diesem Grund wurden dort abgelagerte Probenanteile verworfen. Da Dichlormethan nur unter dem Abzug verwendet wurde und der Autoklavendeckel nicht unter diesem gereinigt werden konnte, mussten von diesem mit Wasser nicht ablösbare Anteile ebenfalls als Verluste in Kauf genommen werden.

Bei der Phasentrennung im Scheidetrichter könnte es zu Verlusten im unteren Grammbereich aufgrund der Wasserlöslichkeit von Dichlormethan gekommen sein (13,2 g/l bei 25°C, siehe Tabelle 6). Da Entmischungsprodukte aus der DCM-Phase abpipettiert und der wässrigen Phase zugeführt wurden, dürften hier die Verluste gering ausgefallen sein. Durch mehrmaliges Spülen und Schütteln nach der ersten Auftrennung verblieb nur ein zu vernachlässigender Teil an Reaktionsprodukten an den Wänden des Scheidetrichters. Durch die langen Wartezeiten bis zum Erreichen der Massenkonstanz nach der Destillation und die Reinheit des abdestillierten Dichlormethans dürften Verluste bzw. Fehler bei der Lösungsmittelabtrennung zu vernachlässigen sein.

Auffallend sind die geringen Summenausbeuten (siehe Tabelle 26). Diese schwanken sehr stark und liegen für *Nannochloropsis* und Klärschlamm tendenziell am höchsten, gefolgt von *Chlorella* und *Spirulina*. Auffallend ist der höchste Wert für *Chlorella* unter Wasserstoffatmosphäre (54,5%). Die Differenz zu 100% setzt sich aus jenem Anteil, der in die wässrige Phase überging und nicht abfiltriert werden konnte und Verlusten zusammen. Eine Quantifizierung war nicht möglich, da eine Destillation der filtrierten wässrigen Phase bis zum Siedepunkt von Wasser keine Ergebnisse lieferte.



## 7 Zusammenfassung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren die Durchführung einer Erhebung zum aktuellen Stand der Technik der Kraftstoffproduktion aus Biomasse mit Fokus auf der hydrothermalen Biomasseverflüssigung, die Optimierung eines bestehenden Versuchsaufbaus zur hydrothermalen Verflüssigung von Algen, die Untersuchung dreier Algenstämme und Klärschlamm hinsichtlich ihrer Eignung als Eingangsmaterial für diesen Prozess unter konstanten Versuchsbedingungen sowie die Durchführung von weiterführenden Versuchen unter Wasserstoffatmosphäre und erhöhtem Prozessdruck, um deren Einfluss auf Ölausbeute und -qualität quantifizieren zu können.

Bei der hydrothermalen Verflüssigung (HTL) wird feuchte Biomasse unter erhöhtem Druck und Temperatur in ein ölartiges Produkt (bio-crude) umgesetzt. Die Verwendung von Algenbiomasse zur HTL bietet sich an, da Mikroalgen hohe Wachstumsraten aufweisen und in wässriger Umgebung gedeihen, wodurch der Konflikt mit dem Anbau von Nahrungsmitteln umgangen wird. Weiters weisen Algen je nach Spezies hohe Lipidgehalte auf, was die Konversion zu energiedichten Kraftstoffen erleichtert. In der Literatur werden Temperaturen von 300-350°C und Trockensubstanzgehalte von 10-20% als optimale Prozessbedingungen angeführt. Ziel sind eine hohe bio-crude-Ausbeute und -qualität.

Am Beginn der Arbeit wurde im Zuge zweier qualitativer Vorversuche Dichlormethan aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften (siehe Tabelle 6) als zu verwendendes Lösungsmittel festgelegt. Darauffolgend wurden drei semiquantitative Vorversuche durchgeführt, deren Ziel die Festlegung einer standardisierten Versuchsdurchführung war. Diese gliedert sich in Probenvorbereitung, Ablauf der Reaktion und nachfolgende Analytik. Die Probenvorbereitung besteht aus der Herstellung einer Suspension mit definiertem Trockensubstanzgehalt aus destilliertem Wasser und dem gewünschten Rohmaterial und deren Überführung in den Autoklaven. Nachdem dieser verschlossen und verkabelt ist, kann der Aufheizvorgang über ein vorgegebenes Temperaturprogramm gestartet werden. Nach Ablauf einer zehnmütigen Haltezeit am gewünschten Temperatur- oder Druckniveau wird die Reaktion durch Wasserkühlung des Probenraums beendet. Ist dieser auf Raumtemperatur abgekühlt, wird die Gasanalytik mittels FTIR-Spektrometrie vorgenommen. Nach deren Beendigung wird der Deckel des Autoklaven abgeschraubt. Es folgt die Probengewinnung durch Spülen des Probenraums mit Dichlormethan und destilliertem Wasser und Phasentrennung im Scheidetrichter. Sowohl die wässrige als auch die dichlormethanolösliche Phase werden filtiert. Die Filter werden getrocknet und die Filterkuchenmasse bestimmt. Die Abtrennung des Dichlormethans erfolgt durch Destillation bei Atmosphärendruck und etwa 37°C. Das zurückbleibende bio-crude wird bis zur Massenkonstanz unter dem Abzug stehen gelassen und verwogen. Die Dichte der filtierten wässrigen Phase wird mittels Pyknometer bestimmt.

Die Hauptversuche gliederten sich in die Versuchsreihen A, B und C. Die Versuchsreihe A bestand aus 6 Versuchen unter standardisierten Bedingungen (330°C Reaktionstemperatur, 10 min Haltezeit, Druck um die 130 bar) mit *Nannochloropsis*- und *Chlorella*-Algenpulver, Klärschlamm und *Spirulina*-Algenchips. In Bezug auf Probenahme und Auswertung zeigten sich die *Chlorella*-Algen wesentlich einfacher handhabbar als der *Nannochloropsis*-Stamm,

mit dem allerdings höhere Ölausbeuten erzielt wurden. Die hydrothermale Umsetzung von Klärschlamm erwies sich als grundsätzlich möglich, das entstandene bio-crude hatte im trockenen Zustand allerdings festen, bröckeligen Charakter und war in Dichlormethan gelöst mit den verwendeten Versuchsmaterialien nicht filtrierbar. Zudem wurde ein Versuch mit *Spirulina*-Algenchips durchgeführt, um einen Vergleich mit einer vorangegangenen Arbeit (Bacher 2016) zu erhalten. Es wurden für alle Fraktionen geringere Ausbeuten erzielt. Ein hoher Propenanteil der Gasphase wurde in beiden Arbeiten festgestellt. Grund für die Abweichungen könnten Unterschiede in Versuchsdurchführung und Analytik sowie die wesentlich längere Haltezeit der von Bacher (2016) durchgeführten Versuche sein.

Die Versuchsreihen B und C bestanden aus je einem Versuch mit *Chlorella*- und *Nannochloropsis*-Algenpulver. In ersterer sollte der Einfluss einer Wasserstoffatmosphäre auf die Ölausbeute und -qualität untersucht werden. Der Heizwert der bio-crudes erhöhte sich im Vergleich zu den Referenzversuchen, die Ölausbeute fiel für *Chlorella*-Algenpulver wesentlich niedriger aus. Es wird vermutet, dass dies auf die Entstehung größerer Moleküle während der Reaktion zurückzuführen ist, was sich in der erhöhten Filterkuchenmasse aus der Filtration der Dichlormethanphase widerspiegelt. Eine Einbindung von Wasserstoff in bio-crude wurde nicht beobachtet. Für *Chlorella*-Algen verringerte sich der Sauerstoffanteil um etwa 2 Gew.-% zugunsten des C-Anteils, bei *Nannochloropsis*-Algen war das Gegenteil der Fall. Der erhöhte Prozessdruck der Versuchsreihe C wirkte sich offenbar ebenso positiv auf die Ölqualität aus. Es wurde eine deutliche Erhöhung des Heizwertes gegenüber den Referenzversuchen beobachtet (siehe Tabelle 29). Für *Chlorella*-Algen wurde hier die höchste bio-crude-Ausbeute der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche erzielt. Im Hinblick auf Phasentrennung und Analytik wurde weder für die Versuchsreihe B noch für die Versuchsreihe C ein Unterschied zu den Referenzversuchen festgestellt. Die aus *Chlorella*- und *Nannochloropsis*-Algen gewonnenen bio-crudes weisen wesentlich geringere Unterschiede in ihren Heizwerten als die Rohmaterialien auf.

### **Empfehlungen für weiterführende Forschungsarbeiten**

Es wurden Summenausbeuten im Bereich von 40-60% erzielt (mit einer Ausnahme für *Spirulina*-Algenchips mit 36,0%). Die Differenz aus 100% setzt sich aus Verlusten und in die wässrige Phase übergegangenen Anteil zusammen. Um die Verluste quantifizieren zu können, könnte eine Analyse der wässrigen Phase durchgeführt werden. Im Zuge dieser Arbeit wurden erste Untersuchungen zur hydrothermalen Umsetzung von Klärschlamm durchgeführt. Es wurden hohe Ölausbeuten mit unbestimmten Feststoffgehalten im bio-crude erzielt. Weitere Versuche mit verbesserter Analytik könnten einen besseren Vergleich der bio-crudes ermöglichen. Durch die große Vielfalt an Biomassearten empfiehlt es sich, weitere, möglichst energiedichte und in großen Mengen anfallende Eingangsmaterialien wie Speisefett oder Grünschnitt zu untersuchen.

## 8 Verzeichnisse

### Literaturverzeichnis

Ail, Snehash Shivananda; Dasappa, S. (2016): Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58, S. 267–286. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.143.

Akhtar, Javaid; Amin, Nor Aishah Saidina (2011): A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (3), S. 1615–1624. DOI: 10.1016/j.rser.2010.11.054.

Alamia, A.; Lind, F.; Thunman, H. (2012): Hydrogen from biomass gasification for utilization in oil refineries. Online verfügbar unter [http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/local\\_163090.pdf](http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/local_163090.pdf), zuletzt geprüft am 16.04.2017.

Bacher, Stefan (2016): Hydrothermale Biomasseverflüssigung. Masterarbeit. Montanuniversität Leoben, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.

Balat, Mustafa (2011): Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. In: *Energy Conversion and Management* 52 (2), S. 1479–1492. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.10.011.

Balat, Mustafa; Balat, Mehmet; Kirtay, Elif; Balat, Havva (2009): Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1. Pyrolysis systems. In: *Energy Conversion and Management* 50 (12), S. 3147–3157. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.08.014.

Bezergianni, Stella (2013): Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production. In: Zhen Fang (Hg.): *Liquid, gaseous and solid biofuels. Conversion techniques*. Rijeka, Croatia: InTech.

Bezergianni, Stella; Dimitriadis, Athanasios; Kalogianni, Aggeliki; Pilavachi, Petros A. (2010): Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal. In: *Bioresource Technology* 101 (17), S. 6651–6656. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.081.

Biller, Patrick; Sharma, Brajendra K.; Kunwar, Bidhya; Ross, Andrew B. (2015): Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. In: *Fuel* 2015 (159).

Biodiesel Standards & Properties (2016). Online verfügbar unter [https://www.dieselnets.com/tech/fuel\\_biodiesel\\_std.php#spec](https://www.dieselnets.com/tech/fuel_biodiesel_std.php#spec), zuletzt aktualisiert am 09.07.2016, zuletzt geprüft am 12.04.2017.

Bolyos, Elinor; Lawrence, David; Nordin, Anders (2003): Biomass as an Energy Source: the Challenges and the Path Forward. Online verfügbar unter <http://www.ep.liu.se/ecp/009/003/ecp030903.pdf>, zuletzt geprüft am 15.04.2017.

Brau, Jean-Florian; Morandin, Matteo; Berntsson, Thore (2013): Hydrogen for oil refining via biomass indirect steam gasification. Energy and environmental targets. In: *Clean Techn Environ Policy* 15 (3), S. 501–512. DOI: 10.1007/s10098-013-0591-9.

Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D. (1999): An overview of fast pyrolysis of biomass. In: *Organic Geochemistry* 30 (12), S. 1479–1493. DOI: 10.1016/S0146-6380(99)00120-5.

Buzetzkı, E.; Sidorova, K.; Cvengrosova, Z.; Cvengros, J. (2010): Catalytic cracking of vegetable oil and animal fat in presence of zeolite catalysts. Faculty of chemical and food technology, Bratislava. Online verfügbar unter

[http://www.espan.at/uploads/tx\\_mddownloadbox/Final\\_Report\\_Catalytic\\_Cracking\\_with\\_Zeolite\\_Catalysts.pdf](http://www.espan.at/uploads/tx_mddownloadbox/Final_Report_Catalytic_Cracking_with_Zeolite_Catalysts.pdf), zuletzt geprüft am 16.04.2017.

Byrappa, K.; Yoshimura, Masahiro (2001): Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing. Park Ridge, N.J, Norwich, N.Y: Noyes Publications (Materials science and process technology series. Ceramic and other materials--processing and technology).

Carl Roth GmbH + Co KG (2016): Sicherheitsdatenblatt: Dichlormethan, zuletzt geprüft am 20.02.2017.

Chen, Tze-Ming; Gokhale, Janaki; Shofer, Scott; Kuschner, Ware G. (2007): Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects. In: *The American journal of the medical sciences* 333 (4), S. 249–256. DOI: 10.1097/MAJ.0b013e31803b900f.

Cortez, Luis Augusto Barbosa (Hg.) (2014): Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability: Editora Edgard Blücher. Online verfügbar unter [http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/openaccess/sugarcane-bioethanol/SUGARCANEETHANOL\\_60.pdf](http://pdf.blucher.com.br.s3.amazonaws.com/openaccess/sugarcane-bioethanol/SUGARCANEETHANOL_60.pdf).

DHC Solvent Chemie GmbH: Sicherheitsdatenblatt: n-Hexan. Online verfügbar unter [http://wk15fd78h.homepage.t-online.de/download/sds/SDS\\_DHC\\_001\\_de.pdf](http://wk15fd78h.homepage.t-online.de/download/sds/SDS_DHC_001_de.pdf), zuletzt geprüft am 21.02.2017.

Dote, Yutaka; Sawayama, Shigeki; Inoue, Seiichi; Minowa, Tomoaki; Yokoyama, Shin-ya (1994): Recovery of liquid fuel from hydrocarbon-rich microalgae by thermochemical liquefaction. In: *Fuel* 73 (12), S. 1855–1857. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90211-9.

Eboibi, Blessing Elo-Oghene (2015): Direct conversion of microalgae biomass to biocrude with hydrothermal liquefaction. Doctor Thesis. University of Adelaide, Adelaide, Australia. Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Sciences.

Elliott, Douglas C.; Biller, Patrick; Ross, Andrew B.; Schmidt, Andrew J.; Jones, Susanne B. (2014): Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process, zuletzt geprüft am 04.04.2017.

Elliott, Douglas C.; Biller, Patrick; Ross, Andrew B.; Schmidt, Andrew J.; Jones, Susanne B. (2015): Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. In: *Bioresource Technology* 178, S. 147–156. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.132.

Gashaw, A.; Teshita, A. (2014): Production of biodiesel from waste cooking oil and factors affecting its formation: A review. In: *International Journal of Renewable and Sustainable Energy* (3), S. 92–98.

Greenwell, H. C.; Laurens, L. M. L.; Shields, R. J.; Lovitt, R. W.; Flynn, K. J. (2010): Placing microalgae on the biofuels priority list: a review of the technological challenges. In: *Journal of the Royal Society, Interface* 7 (46), S. 703–726. DOI: 10.1098/rsif.2009.0322.

Guyer, J. A. (1950): US Patent 2518775. Veröffentlichungsnr: 2518775.

- Hassankiadeh, Mojtaba Nabipoor; Khajehfard, Ali; Golmohammadi, Morteza (2012): Kinetic and Product Distribution Modeling of Fischer-Tropsch Synthesis in a Fluidized Bed Reactor. In: *IJCEA*, S. 400–403. DOI: 10.7763/IJCEA.2012.V3.227.
- Huber, George W.; Corma, Avelino (2007): Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (38). DOI: 10.1002/anie.200604504.
- Huber, George W.; Iborra, Sara; Corma, Avelino (2006): Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. In: *Chemical reviews* 106 (9), S. 4044–4098. DOI: 10.1021/cr068360d.
- Huber, George W.; O'Connor, Paul; Corma, Avelino (2007a): Processing biomass in conventional oil refineries. Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. In: *Applied Catalysis A: General* 329, S. 120–129. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.002.
- Huber, George W.; O'Connor, Paul; Corma, Avelino (2007b): Processing biomass in conventional oil refineries. Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. In: *Applied Catalysis A: General* 329, S. 120–129. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.07.002.
- Hudec, Pavol; Hornacek, Michal; Smieskova, Agata: Direct conversion of vegetable oils in FCC-technology. Study in microactiiviity test equipment. Slovak Technical University, Bratislava. Institute of organic chemistry, catalysis and petrochemistry. Online verfügbar unter [http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/48\\_-hudec-vegetoil-mat.pdf](http://www.vurup.sk/sites/default/files/downloads/48_-hudec-vegetoil-mat.pdf), zuletzt geprüft am 17.04.2017.
- Inoue, Seiichi; Dote, Yutaka; Sawayama, Shigeki; Minowa, Tomoaki; Ogi, Tomoko; Yokoyama, Shin-ya (1994): Analysis of oil derived from liquefaction of *Botryococcus Braunii*. In: *Biomass and Bioenergy* 6 (4), S. 269–274. DOI: 10.1016/0961-9534(94)90066-3.
- Kleinova, Andrea; Cvengros, Jan (2011): Properties of fossil diesel oil blends with ethanol and FAME as fiels for diesel engines. Slovak University of Technology, Bratislava. Faculty of Chemical and Food Technology. Online verfügbar unter [http://www.academicjournals.org/article/article1380015928\\_Kleinova%20and%20Cvengros%20pdf.pdf](http://www.academicjournals.org/article/article1380015928_Kleinova%20and%20Cvengros%20pdf.pdf), zuletzt geprüft am 15.04.2017.
- Kolmetz, Karl (2013): Kolmetz Handbook of Process Equipment Design. ENGINEERING DESIGN GUIDELINE-HYDROTREATING. Online verfügbar unter <http://kolmetz.com/pdf/EDG/ENGINEERING%20DESIGN%20GUIDELINE-HYDROTREATING%20Rev%2002%20web.pdf>, zuletzt geprüft am 17.04.2017.
- Kurzweil, Agnes; Lichtblau, Günther; Pölz, Werner (2003): Einsatz von Biokraftstoffen und deren Einfluss auf die Treibhausgasemissionen in Österreich. Online verfügbar unter <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/BE144.pdf>, zuletzt geprüft am 15.04.2017.
- Leow, Shijie; Witter, John R.; Vardon, Derek R.; Sharma, Brajendra K.; Guest, Jeremy S.; Strathmann, Timothy J. (2015): Prediction of microalgae hydrothermal liquefaction products from feedstock biochemical composition. In: *Green Chem* 17 (6), S. 3584–3599. DOI: 10.1039/C5GC00574D.

López Barreiro, Diego; Prins, Wolter; Ronsse, Frederik; Brilman, Wim (2013): Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production. State of the art review and future prospects. In: *Biomass and Bioenergy* 53, S. 113–127. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.12.029.

Ma, F.; Milford, Hanna A. (1999): Biodiesel production: a review. In: *Bioresource Technology* (70), S. 1–15. Online verfügbar unter [http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/30419652/biod-1999-101\\_biodiesel\\_production\\_review.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1492190089&Signature=WZ4Pr3CbldOPhXeAlK3ijBdaSNs%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DBiodiesel\\_production\\_a\\_review.pdf](http://s3.amazonaws.com/academia.edu.documents/30419652/biod-1999-101_biodiesel_production_review.pdf?AWSAccessKeyId=AKIAIWOWYYGZ2Y53UL3A&Expires=1492190089&Signature=WZ4Pr3CbldOPhXeAlK3ijBdaSNs%3D&response-content-disposition=inline%3B%20filename%3DBiodiesel_production_a_review.pdf), zuletzt geprüft am 14.04.2017.

Marinangeli, R.; Marker, T.; Petri, J.; Kalnes, T.; McCall, M.; Mackowiak, D. et al. (2006): Opportunities for biorenewables in oil refineries. Report No. DE-FG36-05GO15085.

Matuszewska, A.; Odziemkowska, M.; Czarnocka, J. (2013): Properties of bioethanol-diesel oil mixtures, zuletzt geprüft am 15.04.2017.

Nelson, Michael Charles (2014): Microbial Utilization of Aqueous Co-Products from Hydrothermal Liquefaction of Microalgae *Nannochloropsis oculata*.

OECD Agriculture Statistics (2012): OECD Publishing.

OECD-FAO Agricultural Outlook (2015): OECD Publishing.

Oil - BP Statistical review of World Energy 2016. Online verfügbar unter <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-oil.pdf>, zuletzt geprüft am 12.04.2017.

Pour, Ali Nakhaei; Housaindokht, Mohammad Reza; Tayyari, Sayyed Faramarz; Zarkesh, Jamshid (2010): Kinetics of the water-gas shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis over a nano-structured iron catalyst. In: *Journal of Natural Gas Chemistry* 19 (4), S. 362–368. DOI: 10.1016/S1003-9953(09)60085-2.

Quintero-Ramirez, Rodolfo (2014): HYDROLYSIS OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS. In: Luis Augusto Barbosa Cortez (Hg.): Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability: Editora Edgard Blücher, S. 717–732, zuletzt geprüft am 16.04.2017.

Ramirez, Jerome A.; Brown, Richard J.; Rainey, Thomas J. (2015): A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. In: *Energies* 2015.

Spath, P. L.; Dayton, D. C. (2003): Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. Online verfügbar unter <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>, zuletzt geprüft am 16.04.2017.

Subiranas, Alba M. (2009): Combining Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocarbon reactions in one reactor. Zugl.: Karlsruhe, Univ (TH), Diss, 2008. Karlsruhe: Universitätsverl. Karlsruhe.

Vardon, Derek (2012): Hydrothermal Liquefaction for energy recovery from high-moisture waste biomass. University of Illinois, zuletzt geprüft am 17.04.2017.



- Vardon, Derek R.; Sharma, B. K.; Scott, John; Yu, Guo; Wang, Zhichao; Schideman, Lance et al. (2011): Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. In: *Bioresource Technology* 102 (17), S. 8295–8303. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.041.
- Weast, Robert C. (1976-77): Handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. 57. ed. Cleveland, Ohio: CRC Pr (CRC handbook series).
- World Energy Council (2013): World Energy Resources: Survey 2013. Online verfügbar unter <http://www.worldenergy.org/publications/2013/world-energy-resources-2013-survey/>, zuletzt geprüft am 24.11.2016.
- Wright, M. M.; Satrio, J. A.; Brown, R. C.; Daugaard, D. E.; Hsu, D. D. (2010): Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels, zuletzt geprüft am 16.04.2017.
- Xu, Lixian; Wim Brilman, Derk W. F.; Withag, Jan A. M.; Brem, Gerrit; Kersten, Sascha (2011): Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: energy balance analysis. In: *Bioresource Technology* 102 (8), S. 5113–5122. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.066.
- Yigezu, Zerihun Demrew; Muthukumar, Karuppan (2014): Catalytic cracking of vegetable oil with metal oxides for biofuel production. In: *Energy Conversion and Management* 84, S. 326–333. DOI: 10.1016/j.enconman.2014.03.084.
- Yin, Sudong; Dolan, Ryan; Harris, Matt; Tan, Zhongchao (2010): Subcritical hydrothermal liquefaction of cattle manure to bio-oil: Effects of conversion parameters on bio-oil yield and characterization of bio-oil. In: *Bioresource Technology* 101 (10), S. 3657–3664. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.058.
- Zah, Rainer; Böni, Heinz; Gauch, marcel; Hischier, Roland; Lehmann, Martin; Wäger, Patrick (2007): Ökobilanz von Energieprodukten. Ökologische Bewertung von Biotreibstoffen. Online verfügbar unter <http://www.news-service.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/8514.pdf>, zuletzt geprüft am 04.04.2017.
- Zhang, Linghong; Xu, Chunbao; Champagne, Pascale (2010): Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. In: *Energy Conversion and Management* 51 (5), S. 969–982. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.11.038.



## 8.1 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
K	Kelvin
a	Jahr
abh.	abhängig
etc.	et cetera
v.a.	vor allem
z.Z.	zur Zeit
Zn	Zink
J	Joule
V	Volumen
t	Zeit
T	Temperatur
c	Konzentration
Pa	Pascal
ml	Milliliter
cm <sup>3</sup>	Kubikzentimeter
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
g	Gramm
R	Ideale Gaskonstante
m	Masse
w	Wasseranteil
y	Gasphasenanteil
l	Liter
sec	Sekunden
%	Prozent
Vol.-%	Volumsprozent
Gew.-%	Gewichtsprozent
min	Minuten
ρ	Dichte

$\Delta$	Differenz
$\Sigma$	Summe
DCM	Dichlormethan
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
HTL	Hydrothermale Verflüssigung
FCC	Fluid Catalytic Cracking
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CH <sub>4</sub>	Methan
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
H <sub>2</sub> O	Wasser
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
H, H <sub>2</sub>	Wasserstoff
N, N <sub>2</sub>	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel
C	Kohlenstoff
R	Rest
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
ha	Hektar
ppm	Parts per million
n	Stoffmenge, Anzahl
FAO	Food and Agricultural Organisation of the United Nations
OECD	Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung
rpm	Umdrehungen pro Minute

## 8.2 Tabellen

Tabelle 1: Zusammensetzung von FCC-Produkten (adaptiert aus Marinangeli et al. 2006)..16	16
Tabelle 2: Vergleich von Verfahren zur Biokraftstoffproduktion.....20	20
Tabelle 3: Bestandteile der wässrigen Phase aus der hydrothermalen Verflüssigung von <i>Nannochloropsis</i> -Algen (350°C, 1h Haltezeit, adaptiert aus Nelson 2014) .....26	26
Tabelle 4: Berechnung des Wassergehalts der Klärschlamm- und Algenproben .....32	32
Tabelle 5: Mittlerer Lipidgehalt von Nannochloropsis- und <i>Spirulina</i> -Algen (Angabe des Herstellers).....33	33
Tabelle 6: Vor- und Nachteile der getesteten Lösungsmittel .....35	35
Tabelle 7: Filtrerrückstand und koksartige Ablagerungen der semiquantitativen Vorversuche .....39	39
Tabelle 8: Gasphasenzusammensetzung der semiquantitativen Vorversuche .....39	39
Tabelle 9: Übersicht über die durchgeführten Hauptversuche .....48	48
Tabelle 10: Trockensubstanzgehalte sowie Maximaltemperaturen und -drücke für die Versuchsreihe A.....56	56
Tabelle 11: Ergebnisse der Versuchsreihe A.....57	57
Tabelle 12: Vergleich der Gasvolumina für Versuche mit und ohne Ansatzbildung am Probenahmeventil .....59	59
Tabelle 13: Filtratdichten der Versuchsreihe A .....61	61
Tabelle 14: Maximaltemperaturen und –drücke sowie Trockensubstanzgehalte für die Versuchsreihe B.....62	62
Tabelle 15: Ergebnisse der Versuchsreihe B.....63	63
Tabelle 16: Filtratdichten der Versuchsreihe B .....64	64
Tabelle 17: Maximaltemperaturen und –drücke, Füllgrade sowie Trockensubstanzgehalte für die Versuchsreihe C.....65	65
Tabelle 18: Ergebnisse der Versuchsreihe C.....66	66
Tabelle 19: Filtratdichten der Versuchsreihe C .....67	67
Tabelle 20: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der Rohmaterialien .....67	67
Tabelle 21: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der bio-crude-Proben .....68	68
Tabelle 22: Ergebnisse der Elementar- und Heizwertanalyse der DCM-Filterkuchenproben 68	68
Tabelle 23: Bio-crude-Ausbeuten der Referenzversuche.....69	69
Tabelle 24: Bio-crude-Ausbeuten unter Wasserstoffatmosphäre .....69	69
Tabelle 25: Bio-crude-Ausbeuten unter erhöhtem Prozessdruck .....69	69

---

Tabelle 26: Summenausbeuten der Referenzversuche .....	70
Tabelle 27: Summenausbeute unter Wasserstoffatmosphäre.....	70
Tabelle 28: Summenausbeute unter erhöhtem Prozessdruck .....	70
Tabelle 29: Heizwerte und Elementarzusammensetzungen der untersuchten bio-crude- Proben .....	71
Tabelle 30: Vergleich der Versuchsbedingungen und -ergebnisse für die Umsetzung von Spirulina-Algen mit einer vorangegangenen Forschungsarbeit (Bacher 2016) .....	71

### 8.3 Abbildungen

Abbildung 1: Umesterung von Pflanzenöl mit Methanol (adaptiert aus Ma und Milford 1999)	8
Abbildung 2: Weltweite Biodieselproduktion in Millionen m <sup>3</sup> inklusive Ausblick (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015)	8
Abbildung 3: Weltweite Ethanolproduktion in Million m <sup>3</sup> inklusive Ausblick (OECD-FAO Agricultural Outlook 2015)	9
Abbildung 4: Thermische Verfahren zur Umwandlung von Biomasse (adaptiert aus Balat et al. 2009)	10
Abbildung 5: Schema der Biokraftstofferzeugung mittels Fischer-Tropsch-Synthese (adaptiert aus Ail und Dasappa 2016)	11
Abbildung 6: Schema des FCC (adaptiert aus Huber und Corma 2007)	15
Abbildung 7: Umsetzungsraten für das katalytische Cracken von Pflanzenöl unter Einsatz verschiedener Katalysatoren (adaptiert aus Yigezu und Muthukumar 2014)	17
Abbildung 8: Zusammensetzung des Produktes von katalytischem Cracken von Pflanzenöl (adaptiert aus Yigezu und Muthukumar 2014)	17
Abbildung 9: Schema des Hydrotreating (adaptiert aus Kolmetz 2013)	18
Abbildung 10: Reaktionspfade für die Konversion von Triglyzeriden zu Alkanen (Huber et al. 2007a)	19
Abbildung 11: Bio-crude Ausbeute für verschiedene Temperaturen und Haltezeiten ( <i>Nannochloropsis</i> -Stamm, adaptiert aus Nelson 2014)	23
Abbildung 12: Ausbeuten der einzelnen Fraktionen in Abhängigkeit von der Feststoffkonzentration bei 350°C und einer Haltezeit von 60 min (adaptiert aus Nelson 2014)	24
Abbildung 13: Einfluss der Gasatmosphäre auf die Ölausbeute (Medium: wässriger Viehdung, adaptiert aus Yin et al. 2010)	26
Abbildung 14: Seitenansicht sowie Schnitt durch den Autoklaven (Bacher 2016)	28
Abbildung 15: Schnitt durch den Innenraum des Autoklaven sowie Draufsicht (Bacher 2016)	29
Abbildung 16: Autoklav vor der Montage	30
Abbildung 17: Gasanalytikaufbau	31
Abbildung 18: Soxhlet-Extraktion für Klärschlamm	33
Abbildung 19: Stahleinsatz für den Probenraum	35
Abbildung 20: Koksartige Ablagerung im Scheidetrichter, leicht zerkleinert	36
Abbildung 21: Anhaftungen an der Kühlschleife nach Versuch 2	37

Abbildung 22: Destillationsaufbau .....	38
Abbildung 23: Isochoren von Wasser (Byrappa und Yoshimura 2001) .....	41
Abbildung 24: Schema des Versuchsaufbaus zur Analyse der während der HTL gebildeten Gasphase.....	42
Abbildung 25: Verlauf der bei der Gasanalyse gemessenen Konzentrationen ausgewählter Komponenten.....	43
Abbildung 26: Phasentrennung im Scheidetrichter .....	44
Abbildung 27: Destillationsaufbau .....	45
Abbildung 28: Filtration der wässrigen Phase.....	46
Abbildung 29: Verschlussene Probenvials mit bio-crude .....	46
Abbildung 30: Schema der Probengewinnung und Phasentrennung .....	47
Abbildung 31: Dichlormethanphase des 7. Versuchs ( <i>Nannochloropsis</i> ) nach der Auftrennung im Scheidetrichter und Ruhigstellung über Nacht.....	58
Abbildung 32: Vergleich der Ölphasen aus der Umsetzung von Klärschlamm (links) und <i>Nannochloropsis</i> -Algenpulver (rechts).....	59
Abbildung 33: Ansatzbildung an der Verbindung von Deckel und Probenahmeventil des Autoklaven während der Versuche 5-9.....	60
Abbildung 34: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe A.....	61
Abbildung 35: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe B.....	63
Abbildung 36: Druckverlauf für Versuch 12.....	64
Abbildung 37: Druckverlauf für Versuch 13.....	65
Abbildung 38: Gasphasenzusammensetzungen der Versuchsreihe C.....	66

## Anhang

Gesammelte Analysenergebnisse von Rohmaterial-, bio-crude- und Filterrückstandsproben:

Bezeichnung		Elementarzusammensetzung [Gew.-%]				Heizwert [MJ/kg]
		C	H	N	O	
<b>bio-crude</b>	Versuch 5 Referenz Chlorella	66,61	8,14	5,00	20,25	31,883
	Versuch 7 Referenz Nannochloropsis	62,60	7,81	5,68	23,91	28,639
	Versuch 8 Referenz Klärschlamm	43,30	5,26	3,69	47,75	24,280
	Versuch 10 Wasserstoff Chlorella	68,71	8,00	5,33	17,96	32,900
	Versuch 11 Wasserstoff Nannochloropsis	60,60	7,44	4,92	27,04	33,298
	Versuch 12 Druck Nannochloropsis	59,21	7,31	5,16	28,32	34,062
	Versuch 13 Druck Chlorella	58,74	6,99	4,23	30,04	34,375
<b>DCM-Filter- rückstand</b>	Versuch 5 Referenz Chlorella	45,68	4,62	5,79	43,91	19,893
	Versuch 7 Referenz Nannochloropsis	35,13	3,68	4,65	56,54	13,399
	Versuch 10 Wasserstoff Chlorella	51,88	6,09	7,43	34,60	23,290
	Versuch 11 Wasserstoff Nannochloropsis	36,38	4,19	5,33	54,10	15,868
	Versuch 12 Druck Nannochloropsis	39,08	5,25	6,92	48,75	16,955
	Versuch 13 Druck Chlorella	41,51	5,63	7,30	45,56	18,985
<b>Rohmaterial</b>	Chlorella	32,62	4,91	4,89	57,58	14,016
	Nannochloropsis	47,29	6,75	7,44	38,52	20,604
	Klärschlamm	30,87	4,11	5,14	59,88	12,526