

Masterarbeit

Hydrothermale Co-Verflüssigung biogener Reststoffe

erstellt für

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



Vorgelegt von:
Christian Santner
m01135082

Betreuer/Gutachter:
Ass.Prof. Dipl. Ing. Dr. mont. Markus Ellersdorfer

Leoben, 04.12.2017

Christian Santner

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

Diese Arbeit wäre nicht ohne die Unterstützung einiger, wichtiger Personen in meinem Leben zustande gekommen. Mein Dank gilt zuallererst meiner Verwandtschaft, insbesondere meinen Eltern. Ohne euren Beistand sowohl vor, als auch während meines Studiums wäre ich nicht dort, wo ich heute bin. Weiters will ich meinen Dank meiner Freundin Martina aussprechen, die mir in diesen Monaten des Schreibens immer eine Hilfe war, Zu guter Letzt gebührt mein Dank meiner WG: Moawia, Daniel, Max Josef, Mohammed, Simon, Thomas und CR7. Ihr habt mich durch mein Studium begleitet und diese Zeit lebenswert gestaltet. Dafür dank ich euch.

Ich bedanke mich bei allen Professoren und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik und des Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft für die freundliche Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft bei dieser Arbeit. Insbesondere danke ich meinem Betreuer Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer, von welchem ich vieles lernen konnte und mir eine große Unterstützung während der Arbeit war.

Kurzfassung

Hydrothermale Co-Verflüssigung biogener Reststoffe

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der hydrothermalen Verflüssigung (HTL) unterschiedlicher, biogener Reststoffe. Auf Grundlage der Ergebnisse bisheriger Vorarbeiten zur HTL von Mikroalgenbiomasse werden in dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen mit weiteren, organischen Reststoffen durchgeführt. Dabei wird gezeigt, ob sich neben Mikroalgenbiomasse auch biogene Reststoffe wie Klärschlamm oder Speisereste als Einzelrohstoffe oder im Mix mit Mikroalgen für eine hydrothermale Umsetzung eignen. Zudem wird das produzierte biocrude qualitativ hinsichtlich seiner Eignung für einen Einsatz als drop-in-Produkt in bestehenden Raffinerien untersucht.

Alle Versuche wurden in einem Hochdruck-Autoklaven bei Temperaturen um die 350°C und einer Haltezeit von 15 Minuten unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Für die Versuche wurden Massenbilanzen zur Bestimmung der biocrude-, Gasphasen-, Feststoff- und Wasserphasen-Ausbeute bilanziert. Die Gasphasen-Zusammensetzung wurde mittels FTIR-Spektrometrie untersucht. Mittels einer Soxhlet-Extraktion wurde der Lipidgehalt der einzelnen Ausgangsstoffe bestimmt. Der Heizwert und die Elementar-Zusammensetzung der in den Versuchen erhaltenen biocrude-Phasen wurden ebenfalls analysiert.

Es konnten folgende durchschnittliche Ausbeuten an biocrude in den Einzelversuchen erreicht werden: Grünschnitt – 4,45%; Klärschlamm Knittelfeld – 6,11%; Klärschlamm Lannach – 11,96%; Speisereste – 18,21%; Fettabscheider – 76,26%. Der durchschnittliche Heizwert betrug 33,01 MJ/kg. Die Mix-Versuche beeinflussten nur geringfügig die biocrude-Ausbeute, erhöhten jedoch den Heizwert, den Wasserstoffgehalt und erniedrigten den Gehalt an Sauerstoff im biocrude. Eine theoretische Berechnung der biocrude-Ausbeute in den Mix-Versuchen anhand der Ergebnisse der Einzelversuche war, aufgrund der komplexen Vorgänge bei der HTL, nicht möglich.

Abstract

Hydrothermal Co-liquefaction of biogenic residues

The present work deals with the hydrothermal liquefaction (HTL) of different biogenic residues. On the basis of the results of previous work on the HTL of microalgae biomass, fundamental investigations with other, organic residues are carried out in this work. The suitability of biogenic residues such as sewage sludge or food waste as individual raw materials or in mixtures with microalgae for hydrothermal liquefaction is investigated. In addition, the produced biocrude is examined qualitatively concerning its use as a drop-in product in existing refineries.

All experiments were carried out in a high pressure autoclave at temperatures around 350°C and a holding time of 15 minutes in a nitrogen-atmosphere. For the experiments, mass balances were evaluated to determine the biocrude-, gas-, solid- and water-yields. The gas composition was measured by FTIR spectrometry. The content of lipid in the individual starting materials was determined by Soxhlet extraction. The calorific value and the elemental composition of the resulting biocrudes from the experiments were analyzed.

The following average yields of biocrude could be achieved in the individual experiments: green waste - 4.45%; Sewage sludge Knittelfeld - 6,11%; Sewage sludge Lannach - 11,96%; Food Leftovers - 18.21%; Grease separator - 76,26%. The average calorific value was 33.01 MJ/kg. The mix trials only slightly affected the biocrude-yield but increased the calorific value and hydrogen content and lowered the content of oxygen in the biocrude. A theoretical calculation of the biocrude yield in the mix trials based on the results of the individual experiments was not possible due to the complex processes in the HTL.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
2 AUFGABENSTELLUNG.....	6
2.1 Problemstellung	6
2.2 Zielsetzung	6
3 GRUNDLAGEN DER HYDROTHERMALEN BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG.....	7
3.1 Bedeutung von Wasser bei der HTL	7
3.2 Reaktionsweg zur Verflüssigung von Biomasse	8
3.3 Prozessbedingungen der HTL	10
3.3.1 Temperatur	10
3.3.2 Druck	10
3.3.3 Haltezeit.....	11
3.3.4 Feststoffkonzentration.....	11
3.3.5 Gasatmosphäre	12
3.4 Hydrothermale Verflüssigung verschiedener Biomassen.....	13
3.4.1 HTL von Biomasse-Abfallströmen.....	13
3.4.2 HTL von Mikroalgen.....	17
3.5 Erfahrungen aus der Co-Verflüssigung von Biomasse	19
3.5.1 Hydrothermale Co-Verflüssigung von Mikroalgen, Kiefernholz und Zuckerrohr (Brilman et al. (2017))	20
3.5.1.1 Methodik	20
3.5.1.2 Ergebnisse.....	21
3.5.2 Hydrothermale Co-Verflüssigung von Schweinegülle und Mikro-algen (Chen et al. (2014b))	22
3.5.2.1 Methodik	23
3.5.2.2 Ergebnisse.....	23
3.6 Verarbeitung von biocrude in konventionellen Raffinerien	25
3.6.1 Eigenschaften von biocrude.....	25
3.6.1.1 Physikalische Eigenschaften.....	26
3.6.1.2 Chemische Eigenschaften.....	27
3.6.2 Upgrading	29
3.6.2.1 Hydrierung	30
3.6.2.2 Katalytisches Cracken.....	32

3.6.2.3	Veresterung	33
3.6.2.4	Hybridprozess	33
4	VERSUCHSTEIL	35
4.1	Verwendete Gerätschaften	35
4.1.1	Autoklav	35
4.1.2	PC und Schaltschrank	37
4.1.3	Gasanalytik	37
4.1.4	Herstellung einer Biomassesuspension	38
4.1.5	Probengewinnung	38
4.1.6	Extraktion von Lipiden	39
4.1.7	pH-Wert-Messung	39
4.1.8	Reinigung der Gerätschaften	39
4.2	Verwendete Biomasse-Proben	39
4.3	Beschreibung der Versuchsdurchführung	42
4.3.1	Aufbereitung der Proben	43
4.3.2	Herstellung einer Biomassesuspension	44
4.3.3	Aufbau des Autoklaven	45
4.3.4	Ablauf der Reaktion	46
4.3.5	Gasanalytik	47
4.3.6	Phasentrennung	48
4.3.7	Reinigung und Wartung	52
4.4	Ermittlung der Lipidgehalte	53
4.5	Analyse der biocrude-Proben	54
4.6	Auswertung	54
4.6.1	Einwaage	54
4.6.2	Füllgrad	55
4.6.3	Biocrude	55
4.6.4	Filterrückstand	56
4.6.5	Gasphase	56
4.6.6	Wasserphase	60
4.6.7	Theoretische Ausbeute der Mix-Versuche	60
5	ERGEBNISSE AUS DEN AUTOKLAVEN-VERSUCHE	61
5.1	Einwaage und Prozessbedingungen	61
5.2	Phasenausbeuten der einzelnen Versuche	62
5.2.1	Lipidbestimmung der Ausgangsproben (Soxhlet-Extraktion)	64

5.2.2	Biocrude	64
5.2.3	Filtrerrückstand	67
5.2.4	Gasphase	68
5.2.5	Wasserphase.....	70
5.3	Ergebnisse aus den Mix-Versuchen	72
5.4	Ergebnisse aus der Analyse der biocrude-Proben.....	75
5.4.1	Heizwert der Biocrude-Proben	77
5.4.2	Elementaranalyse der biocrude-Proben	78
5.4.3	Thermogravimetrische Analyse der biocrude-Proben.....	80
6	ZUSAMMENFASSUNG	82
7	VERZEICHNISSE	84
7.1	Literatur.....	84
7.2	Abkürzungsverzeichnis	88
7.3	Tabellen.....	90
7.4	Abbildungen	91
ANHANG		94

1 Einleitung

Biomasse ist eine der am häufigsten vorkommenden erneuerbaren Energiequellen und wird in Zukunft einen wichtigen Teil in einem nachhaltigen Energiesystem einnehmen. Neben der direkten Verbrennung wächst zunehmend Aufmerksamkeit für die Umwandlung von Biomasse in flüssige Energieträger, sogenannte Biokraftstoffe. Bei der Herstellung von Biokraftstoffen unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Arten (Behrendt et al. (2008)):

- **Biokraftstoffe 1.Generation**
Die Verwendung von Öl aus Pflanzensamen direkt oder nach chemischer Veränderung (Biodiesel) und die Fermentationsprodukte aus Glucose (Ethanol).
- **Biokraftstoffe 2.Generation**
Die Vergasung von Biomasse und die Verwendung der Produktgase (hauptsächlich Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H₂)) in einem Fischer-Tropsch-Prozess mit anschließender Veredelung in Richtung hochwertige Kraftstoffe.

Ein dritter möglicher Weg wäre die sogenannte hydrothermale Verflüssigung (HTL), die direkte Umwandlung von Biomasse in flüssige Kraftstoffe ohne den Vergasungsschritt. Hydrothermale Verflüssigung ist ein Verfahren, bei dem wässrige Aufschlämmungen von Biomasse auf mittlere Temperaturen (200-375°C) bei erhöhten Drücken (bis zu 250 bar) erhitzt werden, um das Wasser im flüssigen Zustand zu halten. Unter diesen Bedingungen wandelt sich die Biomasse in eine Ölphase, ins sogenannte biocrude, in eine Gas- und wässrige Phase und feste Rückstände um (siehe Abbildung 1). Der große Vorteil dieses Verfahrens ist, dass feuchte Biomasse ohne zusätzlichen Trocknungsprozess als Ausgangsstoff genutzt wird.

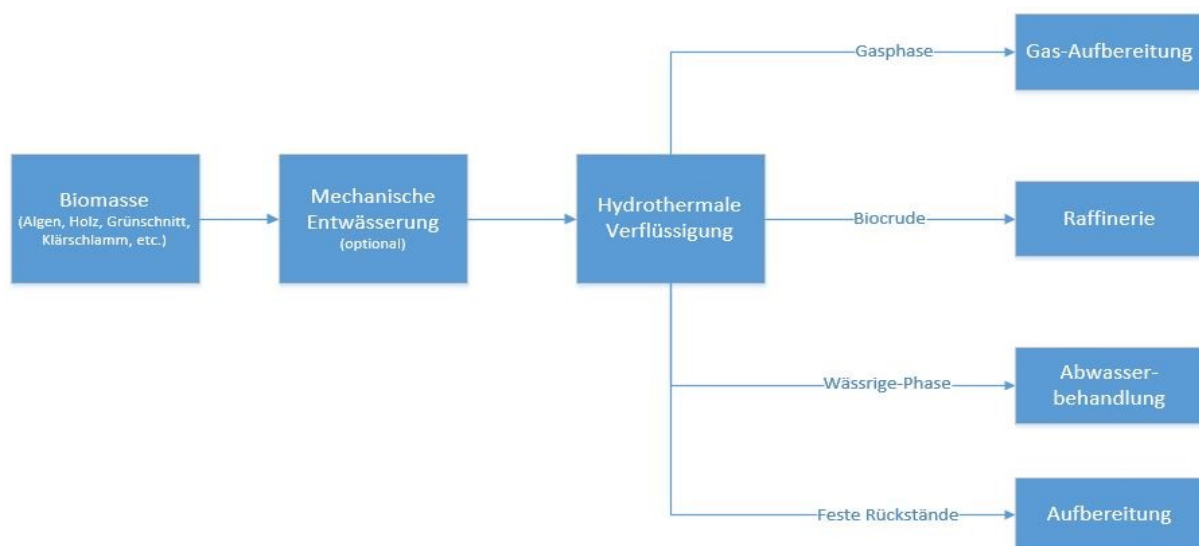


Abbildung 1: Prozessschema der hydrothermalen Verflüssigung, adaptiert nach Bacher (2016)

Die hydrothermale Verarbeitung von Mikroalgen erhielt in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit. Mikroalgen sind eine der vielversprechendsten Bioressourcen für die

nachhaltige Produktion von Lebensmitteln und Futtermittelbestandteile, wertvollen Chemikalien, Düngemitteln als auch von Biokraftstoffen. Aufgrund der wässrigen Natur der Algen ist die hydrothermale Verarbeitung eine vorteilhafte Downstream-Technologie für die Gewinnung von Energieträgern aus Algenbiomasse. Die Verarbeitung von Mikroalgen-suspensionen ergab, dass hohe Ölerträge und Energierückgewinnungsraten (bis zu 75% für Algen mit geringem Lipidgehalt) erreichbar sind (Garcia Alba L et al (2012)). Das produzierte biocrude ist nicht direkt als Transportkraftstoff geeignet, stellt aber eine Input-Quelle für bereits bestehende Raffinerien dar.

Aufgrund den aktuellen Produktionskapazitäten für Mikroalgenbiomasse stellt die hydrothermale Verflüssigung auf Basis von Mikroalgen allein keine signifikante Substitution zu fossilem Rohöl dar. Zum Vergleich, im Jahre 2015 betrug die weltweite Produktion an Mikroalgenbiomasse ca. 21 Mio. Tonnen, die Förderung von Erdöl hingegen 4360 Mio. Tonnen (Welt.de (2015); BP (2017)). Zur Erreichung einer wirtschaftlichen Produktion, sind größere Kapazitäten notwendig. Andere Biomasseressourcen, wie Holz, landwirtschaftliche Rückstände, Grünschnitt, Klärschlämme etc. sind mehr als reichlich vorhanden, jedoch unterliegt deren Quantität und Qualität zeitlichen und lokalen Schwankungen. Für die Entwicklung der hydrothermalen Verflüssigung als eine brauchbare, nachhaltige Technologie, wäre es von großem Vorteil, wenn Mikroalgenbiomasse mit zusammen verschiedenen Biomasse-Quellen verarbeitet werden kann, um einen größeren Umfang der Produktion und mehr Kontinuität im Betrieb zu schaffen.

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

Vorangegangene wissenschaftliche Arbeiten am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (Montanuniversität Leoben) halten fest, dass die hydrothermale Biomasseverflüssigung auf Basis von Mikroalgen einen vielversprechenden Down-Stream-Prozess zur Gewinnung von biogenen Öl darstellt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und weiterer Fachliteratur (siehe Kapitel 3.5) sollen HTL-Experimente mit weiteren, organischen Reststoffen durchgeführt werden. Dabei soll gezeigt werden, ob sich neben Mikroalgenbiomasse auch biogene Reststoffe wie Grünschnitt, Klärschlamm, Fettabscheiderinhalte oder Speisereste als Einzelrohstoffe oder im Mix mit Mikroalgen (Spezies Chlorella) für eine hydrothermale Umsetzung eignen. Zudem soll das produzierte biocrude qualitativ hinsichtlich seiner Eignung für einen Einsatz als drop-in-Produkt in bestehenden Raffinerie untersucht werden.

2.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll, aufbauend auf einer vorangegangenen Diplomarbeit (Janz (2017)) die hydrothermale Verflüssigung biogener Reststoffe (Grünschnitt, Klärschlamm, Fettabscheider und Speisereste) erprobt werden. Als Prozessbedingungen für die jeweiligen Versuche werden die Empfehlungen nach Janz (2017) übernommen. Die biogenen Reststoffe sollen in einem weiteren Schritt mit Mikroalgen in einer 50:50-Mischung hydrothermal behandelt werden. Aufgrund der Ausbeuten an biocrude in den jeweiligen Einzelversuchen soll festgestellt werden, ob sich die biocrude-Ausbeute der Mischungen aufgrund der unterschiedlichen, verwendeten Biomasse-Qualitäten während der HTL gegenseitig beeinflusst. Das gewonnene biocrude soll über eine Elementaranalyse (C, H, N, O, S) und Heizwertbestimmung analysiert werden. Die Ergebnisse der Analyse sollen Rückschlüsse erlauben, ob das Produkt den Kriterien als drop-in Produkt für bestehende Raffinerien genügt. Zudem soll eine Literaturrecherche, über Erfahrungen von biogenen Reststoffen und Mixversuche, durchgeführt werden

3 Grundlagen der hydrothermalen Biomasseverflüssigung

Die hydrothermale Behandlung von Biomasse stellt einen Prozess dar, welcher die natürlich ablaufenden Vorgänge bei der Entstehung von fossilen Erdöllagerstätten simuliert. Es handelt sich dabei um die Umsetzung von biogenem Material zu Brennstoffen unter erhöhten Temperaturen und Drücke. Biomassesuspensionen werden in heißem, unter Druck stehendem Wasser verarbeitet. Abhängig von den Prozessbedingungen können grundsätzlich drei verschiedene Arten von Produkten entstehen: Die hydrothermale Verkohlung findet bei niederen Temperaturen um die 200°C statt. Es entstehen vorrangig feste, kohleartige Produkte, sogenannter „biochar“ (Biokohle). Hydrothermale Verflüssigung findet in einem höheren Temperaturbereich zwischen 200-375°C statt. Es entstehen flüssige, öltartige Produkte. In der Literatur findet sich häufig der Begriff „biocrude“ (Bioöl) dafür. Oberhalb des kritischen Punkt des Wassers (374°C, 221 bar) kommt es zur hydrothermalen Vergasung der Biomasse. Es bilden sich primär gasförmige Produkte. Grundsätzlich entstehen bei allen drei Verfahren feste, flüssige und gasförmige Produkte. Die Mengen der jeweiligen, möglichen Produkte sind temperaturabhängig. Abbildung 2 gibt die Dampfdruckkurve von Wasser wieder. Damit Wasser bei der hydrothermalen Behandlung im flüssigen Zustand vorliegt, muss der Druck über dem Dampfdruck der jeweiligen Temperatur gehalten werden. Die Bereiche der verschiedenen hydrothermalen Prozesse sind farblich hervorgehoben. (Elliott et al. (2015))

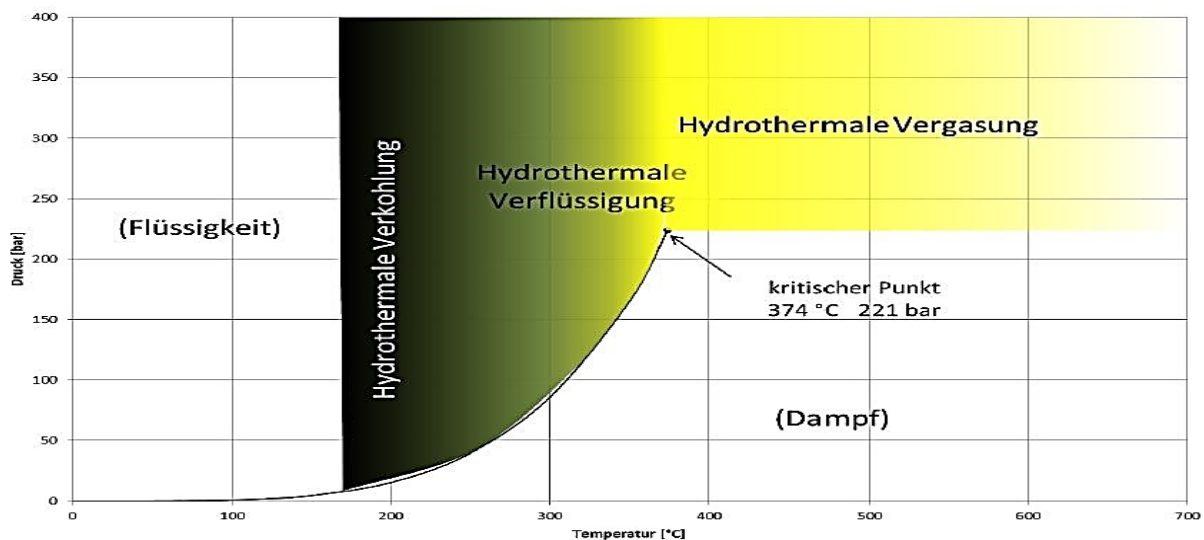


Abbildung 2: Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Prozesse (Lechner et al. (1992))

3.1 Bedeutung von Wasser bei der HTL

Bei der hydrothermalen Verflüssigung wirkt Wasser sowohl als Reaktant als auch Katalysator. Feuchte Biomasse kann direkt umgewandelt werden ohne einen energieintensiven Trocknungsprozess durchlaufen zu müssen, wie es beispielsweise bei der Pyrolyse von Biomasse der Fall ist. Dies ist der entscheidende Vorteil der HTL im Vergleich zu anderen Verfahren, da in der Praxis Biomasseströme meist feucht vorliegen (Janz (2017)).

Bei Bedingungen nahe dem kritischen Punkt, weist Wasser mehrere interessante Eigenschaften auf. Eine niedrige Viskosität und eine hohe Löslichkeit von organischen Substanzen, machen unterkritisches Wasser zu einem hervorragenden Medium für schnelle, homogene und effiziente Reaktionen. Wird Wasser unter Druck erhitzt, so ändern sich dessen physikalische und chemische Eigenschaften. Eine Änderung der Temperatur von Wasser von 25°C auf 300°C macht das bei Umgebungsbedingungen polare Wasser hydrophob. Dadurch wird Wasser zu einem guten Lösungsmittel und Reaktionspartner für unpolare, organische Stoffe. Seine Eigenschaften ähneln dann in etwa denen von Aceton bei 25°C. (Siskin und Katritzky (1991))

Tabelle 1: Eigenschaften von Wasser unter verschiedenen Bedingungen, adaptiert nach (Toor et al. (2011))

	Einheit	Normales Wasser	Unterkritisches Wasser		Überkritisches Wasser	
Temperatur	°C	25	250	350	400	400
Druck	bar	1	50	250	250	500
Dichte ρ	g cm ⁻³	1	0,8	0,6	0,17	0,58
Dielektrische Konstante ϵ	F m ⁻¹	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
Ionisches Produkt pK_w	-	14	11,2	12	19,4	11,9
Wärmekapazität c_p	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	4,22	4,86	10,1	13	6,8
Dynamische Viskosität η	m Pa s	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Tabelle 1 listet Eigenschaften von normalem, unter- und überkritischem Wasser auf. Unterkritisches Wasser verhält sich nicht nur sehr unterschiedlich zum normalen Wasser bei Raumtemperatur, aber in einigen Aspekten auch von überkritischem Wasser. Die Dielektrizitätskonstante erniedrigt sich von 78 Fm⁻¹ (Faraday pro Meter) bei 25°C und 1 bar zu 14,07 Fm⁻¹ bei 350°C und 250 bar. Dies führt zur erhöhten Löslichkeit von hydrophoben organischen Verbindungen, wie freien Fettsäuren. Das Ionenprodukt von Wasser (pK_w) ist im unterkritischen Bereich relativ hoch. Die hohen Gehalte an H⁺ und OH⁻ bei unterkritischen Bedingungen bedeuten, dass viele säure- oder basenkatalysierte Reaktionen, wie Biomasse-Hydrolyse beschleunigt werden. Die Dichte von unterkritischem Wasser liegt im Bereich der Dichte von Wasser zwischen Umgebungsdruck und überkritisch. Die relativ hohe Dichte in Kombination mit der hohen Dissoziationskonstante von unterkritischem Wasser begünstigt ionische Reaktionen. Bei überkritischen Bedingungen dominieren hingegen Radikalreaktionen, was zur Vergasung führt. (Toor et al. (2011))

3.2 Reaktionsweg zur Verflüssigung von Biomasse

Die hydrothermale Biomasseverflüssigung arbeitet bei Temperaturen zwischen 250–374°C und Drücken zwischen 40-220 bar. Sie findet in einem Hochdruck-Autoklaven statt, ein gasdichter, verschließbarer Druckbehälter, welcher für die thermische Behandlung von Stoffen im Überdruckbereich eingesetzt wird. Ziel ist es ein Produkt zu erhalten, welches in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung fossilem Rohöl ähnlich ist, so dass es in Folge als zusätzliche Input-Quelle in bestehenden Raffinerien verarbeitet werden kann (Toor et al. (2011)).

Grundsätzlich kann für die hydrothermale Verflüssigung als Ausgangsmaterial jegliche Biomasse verwendet werden. Der Begriff „Biomasse“ umfasst jedoch eine breite Palette von Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die wichtigsten Biomassebestandteile sind: Kohlenhydrate, Lignine, Proteine und Lipide. Die grundlegenden Reaktionsmechanismen können wie folgt beschrieben werden (Toor et al. (2011)):

- Depolymerisation der Biomasse
- Zersetzung von Biomassemonomeren durch Spaltung, Dehydratisierung, Decarboxylierung und Deamminierung.
- Rekombination von reaktiven Fragmenten.

(Biller und Ross (2011)) konnten zeigen, dass die einzelnen Biomassebestandteile in der Reihenfolge Lipide > Proteine > Kohlenhydrate in ein biocrude-Produkt umgewandelt werden. Sie fanden heraus, dass Proteine und Lipide ohne zusätzlichen Katalysator effizient in biocrude umgesetzt werden. Die Ausbeute an biocrude aus Kohlenhydraten hingegen steigt, wenn Natriumcarbonat (Na_2CO_3) als Katalysator verwendet wird. Neben den biocrude werden bei der HTL noch drei weitere Phase gewonnen: eine wässrige und gasförmige Phase und Feststoffrückstände. Die Feststoffrückstände enthalten normalerweise den größten Teil der mineralischen Materie, sowie Koks und nicht konvertierte Biomasse. Das produzierte Gas besteht lediglich aus CO_2 und Wasserdampf und nur einem geringen Anteil an anderen flüchtigen Komponenten. In der wässrigen Phase finden sich gelöste organische Verbindungen wieder.

In der Literatur werden viele HTL-Experimente mit geringen Trockensubstanzgehalten von 10% oder weniger durchgeführt. Dies führt häufig dazu, dass ein großer Teil des Kohlenstoffs in die Wasserphase statt in die Ölphase übergeht. Das biocrude enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff normalerweise auch Anteile an Stickstoff und Schwefel. Die Konzentrationen hängen von der Zusammensetzung der Ausgangsbioasse ab. Auch Erträge, physikalische Eigenschaften, Verkohlung und Gasphasen-Zusammensetzung variieren je nach eingesetzter Biomasse und Prozessbedingungen. Im Allgemeinen ist die Energiedichte im biocrude in einem Bereich von 30-37 MJ/kg und somit erheblich höher als die der ursprünglichen Biomasse. Das Öl enthält noch 10-20% Sauerstoff, wodurch es polarer ist als fossiles Rohöl. Dies verursacht eine Reihe von Nachteilen, wie einen relativ hohen Wassergehalt, korrosive Eigenschaften, thermische Instabilität usw. Die Qualität des Öls kann durch nachfolgendes Hydro-Treating (Behandlung mit Wasserstoff) verbessert werden, dies erhöht jedoch die Produktionskosten (Toor et al. (2011)).

3.3 Prozessbedingungen der HTL

Die hydrothermale Verflüssigung wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Neben den beiden Einflussgrößen Temperatur und Druck wird die Umsetzung der Biomasse auch von der Biomasse-/Wasser-Konzentration, der umgebenden Gasatmosphäre, der Haltezeit, der Partikelgröße und der Verwendung von Katalysatoren beeinflusst. Nachfolgend wird auf die jeweiligen Einflussgrößen der HTL näher eingegangen.

3.3.1 Temperatur

Die HTL arbeitet üblicherweise mit Temperaturen zwischen 250 und 374°C. Abbildung 3 gibt die Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen wieder, wobei für unterschiedliche Biomasseproben der Einfluss der Temperatur auf die Öl-Ausbeute veranschaulicht wird. Die höchsten Ausbeuten werden in einen Bereich zwischen 300-350°C erreicht.

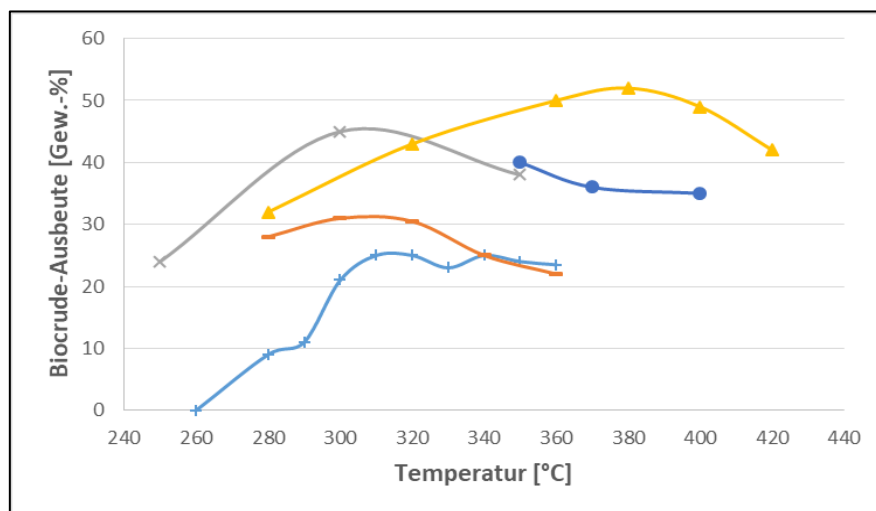


Abbildung 3: Abhängigkeit der Ölausbeute verschiedener Biomassen von der Temperatur während der HTL, adaptiert nach (Behrendt et al. (2008))

Die Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: je höher die Temperatur, desto besser findet die Defragmentierung der Polymere in eine flüssige, öl-reiche Phase statt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur (>350°C) verlagert sich die Produktausbeute Richtung Gasphase.

3.3.2 Druck

Der Druck kann die Ausbeute positiv beeinflussen. Je höher der Prozessdruck während der hydrothermalen Verflüssigung, desto mehr wird eine Vergasung der Produkte unterbunden. Dieser Zusammenhang wird untermauert durch 3 unabhängig durchgeführte Versuche mit verschiedenen Biomassesuspensionen (siehe Abbildung 4).

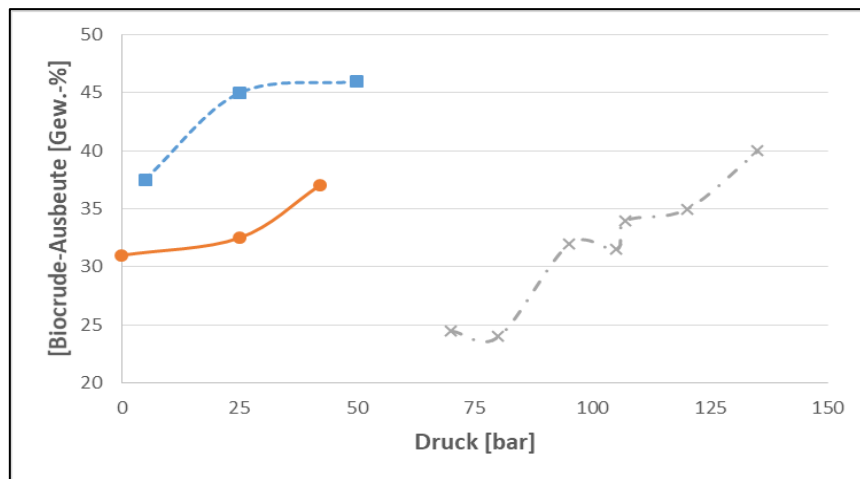


Abbildung 4: Abhängigkeit der Ölausbeute verschiedener Biomassesuspensionen vom Prozessdruck während der HTL, adaptiert nach (Behrendt et al. (2008))

3.3.3 Haltezeit

Die Haltezeit gibt an, wie lang die Temperatur bei der gewählten Prozesstemperatur konstant gehalten wird. Sie hat einen großen Einfluss auf die Ausbeuten der einzelnen Produktphasen (siehe Abbildung 5). (M. Yilgin (2004)) untersuchte diese Abhängigkeit und schlussfolgerte, dass es eine kritische Haltezeit für eine maximale Ölausbeute gebe. Die optimale Verweilzeit für HTL liegt zwischen dem Bereich, in dem die flüssigen Bestandteile weiter in gasförmige Bestandteile zersetzt oder erneut zu festen Rückständen polymerisiert werden (ca. zwischen 25-40 min).

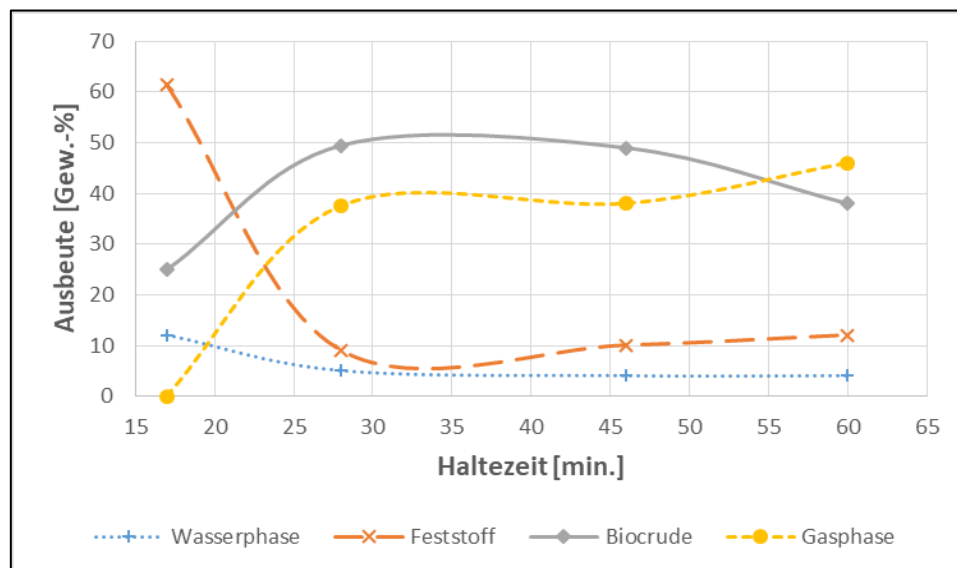


Abbildung 5: Einfluss der Haltezeit auf die Ausbeute der einzelnen Produktphasen während der HTL, adaptiert nach (M. Yilgin (2004))

3.3.4 Feststoffkonzentration

In Abbildung 6 ist die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Feststoffkonzentration dargestellt, welche das Verhältnis von trockener Biomasse zu Wasser angibt.

Als Ausgangssuspension wurden *Spirulina*-Algen bei 350°C und 60 min Haltezeit verwendet (Michael Charles Nelson (2014)). Höhere Feststoffkonzentrationen steigern die biocrude-Ausbeute, während die Anteile an Feststoff, wässriger und Gasphase sinken. Limitierung in der industriellen Praxis stellt jedoch die nötige Pumpfähigkeit dar, daher sollten Feststoffkonzentrationen von 35 Gew.-% nicht überschritten werden. Die Versuche in dieser Arbeit werden mit Feststoffgehalten von 10 Gew.-% durchgeführt, um eine genügende Homogenisierung im Autoklaven zu erreichen. (Janz (2017))

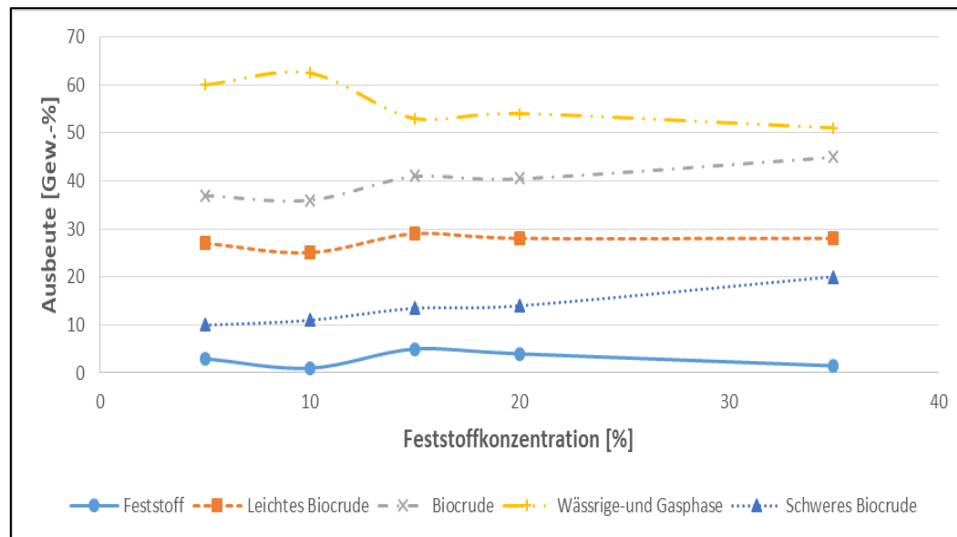


Abbildung 6: Einfluss der Feststoffkonzentration der Biomassesuspension auf die Ausbeute an HTL-Produkten, adaptiert nach (Michael Charles Nelson (2014))

3.3.5 Gasatmosphäre

Die Gasatmosphäre hat signifikanten Einfluss auf die Ölausbeute. Neben Luft als Atmosphäre können auch synthetische Gase, wie Kohlenmonoxid (CO), Stickstoff (N₂), Wasserstoff (H₂) oder Edelgase verwendet werden. Stickstoff oder Sauerstoff in der Luft könnten während der hydrothermalen Verflüssigung in organische Bestandteile eingebunden werden und somit zu einer Verschlechterung der Qualität des biocrude führen. Ein erhöhter Stickstoffgehalt im biocrude würde zudem die Verwendung als Treibstoff erschweren. Sauerstoff vermindert den Brennwert des biocrude und könnte zum Entstehen explosionsfähiger Atmosphären beitragen. Edelgase wie Argon oder Helium nehmen an der Reaktion nicht teil, sind aber aufwändig herzustellen und damit im Vergleich teurer als synthetische Gase. (Janz (2017); Bacher (2016)).

Akhtar und Amin (2011) stellten eine Beziehung zwischen verschiedenen Gasatmosphären und der Ausbeute an biocrude dar (siehe Abbildung 7). Die biocrude-Ausbeute ist für festgelegte Prozessbedingungen für CO und H₂ am höchsten, gefolgt von einer Stickstoffatmosphäre. Dies liegt daran, dass reduzierende Gase oder H₂-Donatoren die Zwischenprodukte der hydrothermalen Verflüssigung stabilisieren. Weiters beeinflusst H₂ die biocrude-Ausbeute durch Hydrogenierung (Konvertierung ungesättigter Bindungen zu gesättigten) bzw. Hydrolyse (Entfernung von Sauerstoff durch die Bildung von Wasser) von

oxygenierten organischen Bestandteilen. So kann eine geringere Polarität und damit bessere Extraktion des biocrude erreicht werden (Akhtar und Amin (2011); Janz (2017)). Versuche in dieser Arbeit werden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

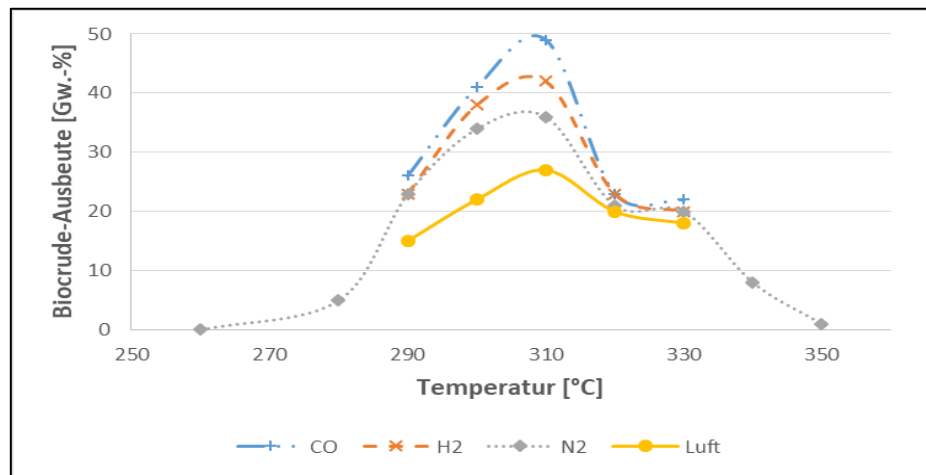


Abbildung 7: Effekt der Gasatmosphäre auf die biocrude-Ausbeute während der HTL, adaptiert nach (Akhtar und Amin (2011))

3.4 Hydrothermale Verflüssigung verschiedener Biomassen

HTL-Versuche im Labormaßstab mit Biomasse werden bereits seit 1970 betrieben. Die Versuche unterscheiden sich alle in Ausgangsmaterial, Größe des Autoklaven, Prozessbedingungen und der Verwendung von Katalysatoren. Manche der Versuche wurden auch in Pilotanlage umgesetzt (siehe HTU). Bis dato gibt es jedoch noch keine Erfahrungen im industriellen Maßstab. Nachfolgend werden einige Ergebnisse und Verfahren vergangener Versuche vorgestellt. Es wird differenziert zwischen HTL-Versuchen von biogenen Reststoffen und jenen mit Mikroalgen. Algenbiomasse hat in jüngster Zeit zunehmende Aufmerksamkeit erhalten und aufgrund ihrer Feuchtigkeitsgehalte könnte hydrothermale Verflüssigung ein vielversprechender Prozess zur Umwandlung in einen flüssigen Energieträger sein. Im Allgemeinen sind Algen relativ reich an Eiweiß und einige Spezies enthalten auch beträchtliche Mengen an Lipiden, was sie als guten Ausgangsstoff für HTL qualifiziert.

Es ist in diesem Unterkapitel zu beachten, dass in der Literatur oftmals die Ausbeute an biocrude unterschiedlich definiert wird. So bezieht sich die Ausbeute oftmals nicht ausschließlich auf die Trockenmasse der ursprünglichen Biomasse. In manchen Fällen wird die sogenannte Summenausbeute herangezogen. Sie bezeichnet die Summe aus Öl- und Gasausbeute sowie der festen Rückstände.

3.4.1 HTL von Biomasse-Abfallströmen

Es gibt verschiedene Arten von Abfallströmen aus Biomasse. Dazu zählen unter anderem Gülle, Klärschlamm, Siedlungsabfälle und landwirtschaftliche Abfälle. Appell et al. (1970) führten die erste Studie über den HTL-Prozess von Abfallströmen durch. **Städtische Abfälle**,

Cellulose-Abfälle und Klärschlamm wurden als Ausgangsstoffe in einem 500 ml Autoklaven verwendet. Die Auswirkungen zweier unterschiedlicher Gasatmosphären, CO und H₂, wurden miteinander verglichen. CO führte dabei zu einer höheren biocrude-Ausbeute. Die Verwendung von kommunalen Abfällen als Ausgangsmaterial bei 20 Minuten, 380°C und ca. 100 bar ergab eine Ölausbeute von 41% mit CO gegenüber 18% mit H₂. Bei 35 bar, CO-Atmosphäre, 1 Stunde Haltezeit, 250°C und 20% NaHCO₃ als Katalysator, ergaben sich biocrude-Ausbeuten von 37% und 35,5% für ein Gemisch aus Zeitungspapier, Tannennadeln und Zweigen. Für Klärschlamm lag die Ausbeute ohne Katalysator bei 24,5%. Mit Cellulose als Ausgangsmaterial, bei 2 Stunden, 350°C, 100bar, wurde eine viel höhere biocrude-Ausbeute bei der Verwendung von CO erhalten. CO als Prozessgas führte auch zu einem geringeren Sauerstoffgehalt im biocrude (8,9% gegenüber 15,5% mit H₂).

Minowa et al. (1995) wendeten das HTL-Verfahren auf eine Mixtur verschiedener Abfallströme an. Die Mischung wurde aus **Kohl, gekochtem Reis, gekochten und getrockneten Sardinen, Butter und den Schalen von Kurzhalsmuscheln** hergestellt. Drei Temperaturen (250, 300 und 340°C) und drei Haltezeiten (6, 30 und 120 Minuten) wurden ohne Gegenwart eines Katalysators getestet. Höchste Biocrude-Ausbeute von 27,6% auf organischer Basis wurde bei 340°C, 180 bar und 30 Minuten Retentionszeit erreicht. Das Biocrude hatte einen Heizwert von 36 MJ/kg und eine Viskosität von 53.000 mPa·s bei 50°C.

He et al. (2003) an der Universität von Illinois wurde **Schweinegülle** bei 275-350°C, 55-180 bar und 5-180 min konvertiert. Das Verfahren wurde in einem 1,2 l Batch-Reaktor durchgeführt. Die Heizrate war betrug 5-10°C pro Minute. Das produzierte Biocrude hatte einen Heizwert von ungefähr 35 MJ/kg und Anteile von: C:71%, O:14,2%, H:8,9%, N:4,1% und 0,21ppm Schwefel. Kohlendioxid war das einzige detektierte gasförmige Produkt.

In einer anderen Studie wurde von Toor et al. (2011) die hydrothermale Verflüssigung von Müll untersucht. Das Substrat war ein künstlicher Müll, nämlich eine definierte Mischung aus **Gemüse, Reis, Brot, Butter und Sardinen**. Diese Zusammensetzung entspricht in etwa dem Haushaltsabfall von Siedlungsabfälle. Ein 300 ml Autoklav wurde verwendet. Die Betriebsbedingungen waren 340°C, 180 bar und 30 min. Retentionszeit. Na₂CO₃ wurde als homogener Katalysator verwendet. Die maximale biocrude-Ausbeute und der Heizwert der erhaltenen organischen Stoffe betragen 27,6% und 36 MJ/kg. Die Ölzusammensetzung war wie folgt: C:73,6%, H:9,1%, N:4,6% und O:12,7%.

Minowa et al. (1998) führte eine Verflüssigung von **indonesischen Biomasse-Rückstände** bei 300°C, 100 bar und 30 min. in Gegenwart von Na₂CO₃ als Katalysator durch. Die Versuche wurden in einem 300-ml-Autoklaven mit einer Heizzeit von 30 min. gemacht. In dieser umfangreichen Studie wurden verschiedene Cellulose-reiche Materialien untersucht und das biocrude analysiert. Durchschnittlich erhielt man eine biocrude-Ausbeute von 21-36 Gew.-% (auf den organischen Gehalt bezogen, der Aschegehalt des Rohmaterials betrug 0,5-22%) und die elementare Zusammensetzung war: C:67-80%, H:6-8%, N:0-2% und O:11-23%. Der

Heizwert betrug ca. 30 MJ/kg und die Viskosität war $> 10^5$ mPa·s. Eine beträchtliche Menge an festem Rückstand wurde gebildet. Das Gas bestand hauptsächlich aus CO₂, aber auch kleinere Mengen an CO, H₂, CH₄ und kurzkettigen Alkanen wurden detektiert.

Suzuki et al. (1988) untersuchten optimale Ausgangsmaterialien und Katalysatorbeladung (Na₂CO₃) für die Umwandlung von **Klärschlamm** zu Schweröl. Verschiedene Arten von Klärschlamm wurden verflüssigt bei 300°C, 120 bar und einer Katalysatorbeladung von 0-20 Gew.-%. Faulschlamm, primärer Rohschlamm und gemixter Rohschlamm wiesen im Schnitt biocrude-Erträge von 43% auf. Die Beschaffenheit des Schlamms und die Katalysatorbeladung hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Elementarzusammensetzung und den Heizwert der erhaltenen biocrude-Phasen.

Eine weitere Arbeitsgruppe (Toor et al. (2011)) führte eine hydrothermale Verflüssigung von **Sägemehl und Reishülsen** in einem 200 ml-Autoklaven bei 280°C und 15 min. Reaktionszeit durch. Die Heizrate betrug 10°C/s. Um das biocrude zu trennen und zu sammeln, wurden drei verschiedene Extraktionsverfahren durchgeführt: Der feste Rückstand wurde mit Aceton und die wässrige Phase mit Ether und Ethylacetat extrahiert. Die Gesamtausbeute an biocrude betrug 8,3-8,6 Gew.-%. Elementarzusammensetzung oder Heizwerte wurden nicht bestimmt.

Demirbaş (2005) erhielt eine biocrude-Ausbeute von 28% aus **Buchenholz** bei einer Verflüssigungstemperatur von 376°C und einer Verweilzeit von 25 min. Das biocrude wurde durch Waschen des Reaktors und des festen Rückstands mit Aceton gewonnen, gefolgt von einer Destillation des Lösungsmittels. Es hatte einen Heizwert von ca. 34,9 MJ/kg und eine Zusammensetzung wie folgt: C:76,7%, H:7,1%, N:< 0,1 Gew.-% und O:16,1%.

(Murakami et al. (1990)) behandelten Belebtschlamm aus einer **Maisstärke**-Verarbeitungsanlage mit dem HTL-Verfahren. Ein 100 cm³ Autoklav und N₂ als Gasatmosphäre wurden verwendet. Der Druck entsprach dem gesättigten Dampfdruck von Wasser bei der erforderlichen Temperatur plus 30 bar. Die Auswirkungen der Temperatur, der Zugabe von Na₂CO₃-Katalysator und der Haltezeit wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass eine maximale biocrude-Ausbeute von 30% bei 300°C, 60 Minuten Reaktionszeit ohne Katalysator erreicht werden konnte. Die Ölausbeute wurde durch die Katalysatorbeimischung nicht verbessert. In einem Temperaturbereich von 225-300°C erhöhte sich bei Zunahme der Temperatur die Produktausbeute der wässrigen Phase, wobei die feste Phase sich reduzierte. Die Eigenschaften des biocrude zeigten für den Temperaturbereich keine Veränderungen.

Eine Demonstrationsanlage zur täglichen Verarbeitung von bis zu 5t **entwässerten Schlamm** (Feuchtigkeitsgehalt ~ 80%,) wurde betrieben bei 300°C und 100 bar (Itoh et al. (1994)). Der Schlamm wurde durch einen Bandpressentrocknungsapparat entwässert, nachdem ein Polyelektrolyt als Flockungsmittel verwendet wurde. Infolgedessen wurden 48% der organischen Materialien im Schlamm in Schweröl umgewandelt. Der Heizwert der destillierten Schweröle betrug 37-39 MJ/kg.

Da ein kontinuierliches System für Scale-up-Operationen besser anwendbar ist, wurde eine sogenannte kontinuierliche HTL (CHTL) entwickelt (Ocefima et al. (2006)). Die Ergebnisse aus dem Betrieb der Anlage sollten bei der Bewertung der technischen Realisierbarkeit und Wirtschaftlichkeit einer Pilotanlage zur Umsetzung von **Schweinegülle** helfen. Die Auswirkungen von Betriebsbedingungen, wie Temperatur, Druck, hydraulische Verweilzeit und Verwendung von Prozessgas, wurden ausgewertet, um optimale Prozessbedingungen zu bestimmen. Das CHTL-Reaktorsystem war in der Lage, bis zu 48 kg Gülle pro Tag zu verarbeiten. Die höchste Ausbeute von 70% (bezogen auf flüchtige Feststoffgehalt des Dünger-Ausgangsmaterials) wurde in einen Bereich von 300°C und 100bar gefunden. Es wurde festgestellt, dass die Ausbeute mit dem hydraulischen Aufenthalt zunahm. Jedoch ab einer Haltezeit von 60 Minuten erniedrigte sich die Ausbeute wiederum. Der Zusatz von CO in dem Prozess verbesserte die Ölausbeute nicht, erzeugte jedoch ein weniger viskoses Ölprodukt. Der Heizwert des Ölprodukts lag zwischen 25-33 MJ/kg mit der höchsten Ausbeute bei Betriebsbedingungen von 305°C, 103 bar und 80 Minuten Aufenthaltszeit. Die Elementaranalyse des Rohöls zeigte, dass der Durchschnitts-Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt des Öls $62,7\% \pm 6,4\%$ bzw. $9,6\% \pm 0,4\%$ beträgt. Der Stickstoff- und Schwefelgehalt erreichte Werte von $3,9\% \pm 0,3\%$ und $0,3\% \pm 0,1\%$. Die Siedepunktverteilung des Öls zeigte, dass die Mehrheit der Verbindungen in einen Siedebereich von 316 - 482°C lag.

1982 begannen im Shell Research Laboratory in Amsterdam (NL) von Goudriaan Untersuchungen zu den Grundlagen von HTL. In den Jahren 2008/2009 wurde eine Demonstrationsanlage mit einem jährlichen Durchsatz von 25.000 t/Jahr in Betrieb genommen. Im hydrothermalen Aufbereitungsprozess werden verschiedene Biomassearten (auch mit hohem Feuchtigkeitsgehalt, darunter **Grünschnitt, Gülle, Schlachthausreste, Bioabfälle etc.**) unter hohem Druck verflüssigt. Die Biomasse wird mit einer Hochdruckpumpe in den Reaktor gepumpt. Bei Temperaturen von 300-350°C, Drücken zwischen 120-180 bar und einer Verweilzeit von 5-20 min. wird ein biocrude produziert. Der Sauerstoff in der Biomasse wird durch Bildung von Wasser und CO₂ entfernt. Das Produkt besteht zu 45% aus einem hochviskosen biocrude (Gew.-% des Inputmaterials, trocken und ohne Asche), 25% Gas (> 90% CO₂), 20% Wasser und 10% gelöste organische Materialien (beispielsweise Essigsäure, Ethanol). Der Heizwert des biocrude beträgt 30-35 MJ/kg, der Sauerstoffgehalt liegt zwischen 10-18%. Das Produkt wird in Folge in eine leichte und eine schwere Fraktion aufgeteilt, welche in verschiedenen energetischen Anwendungen verwendet werden können. Ein Prozessschema des HTU-Verfahrens findet sich in Abbildung 8 (Goudriaan; Blaschek et al. (2010)).

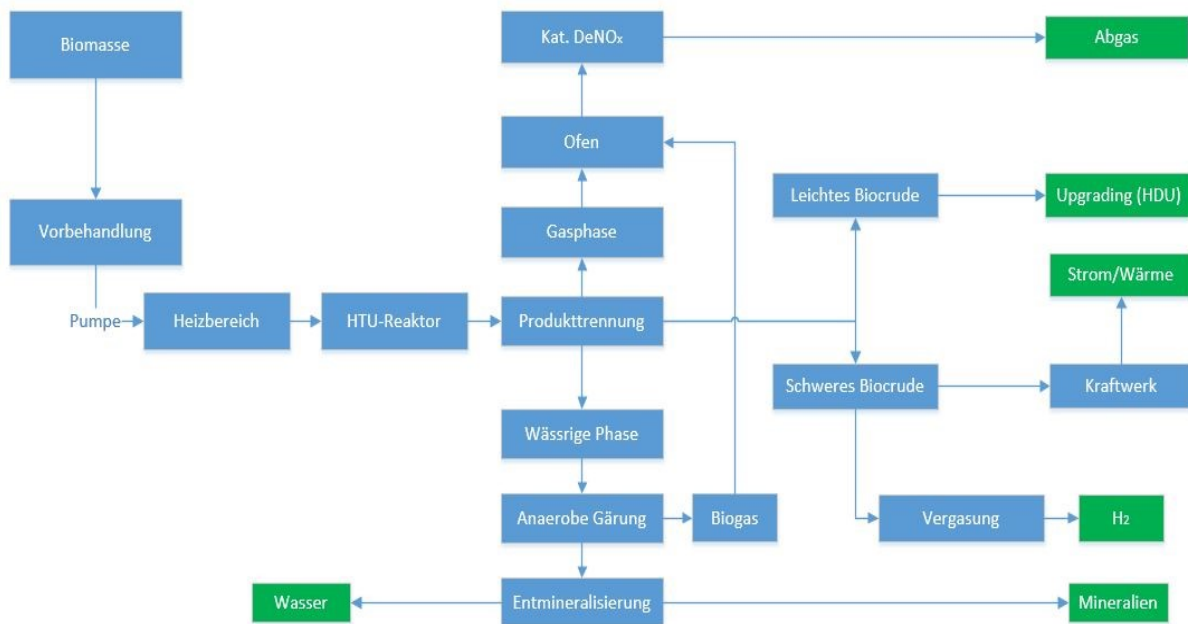


Abbildung 8: Prozessschema des HTU-Prozesses, adaptiert nach Goudriaan

3.4.2 HTL von Mikroalgen

Shuping et al. (2010) erreichte eine maximale biocrude-Ausbeute von 25,8% aus der Verflüssigung der Mikroalgenart **Dunaliella tertiolecta** bei 360°C und einer Haltezeit von 50 min. unter der Verwendung von 5% Na₂CO₃ als Katalysator. Das erzeugte biocrude (erhalten durch Extraktion mit Chloroform) hatte einen Heizwert von ca. 30,74 MJ/kg und folgende Zusammensetzung: C:63,55%, O:25,08%, H:7,66%, N:3,71%. Eine GC-MS-Analyse ergab ein komplexes Spektrum mit verschiedenen langkettigen Fettsäuren, stickstoffhaltige Verbindungen wie Amide und Pyrrolidine, Alkene und zyklische Kohlenwasserstoffe.

Janz (2017) experimentierte am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Leoben am gleichen Autoklaven, wie jener, der für die Versuche in dieser Arbeit verwendet wird. In seiner Arbeit führte er Versuche mit den Mikroalgenarten **Chlorella**, **Nannochloropsis** und **Spirulina** durch. Die Versuche wurden unter unterschiedlichen Gasatmosphären (Argon, H₂, N₂), Prozessbedingungen, Haltezeiten und der Verwendung verschiedenartiger Lösungsmittel durchgeführt. Ziel war es, Bedingungen zur optimalen Umsetzung der Mikroalgenart zu finden. Der biocrude Anteil schwankte im Durchschnitt, abhängig von der Algenart, zwischen 18-28 % und hatte einen Heizwert von 24-34 MJ/kg. Die Elementaranalyse der biocrudes ergab im Durchschnitt folgendes: C:43-69%; H:7-8%; N:4-6%; O:20-47%.

Billar und Ross (2011) führten die hydrothermale Verflüssigung verschiedener Mikroalgenarten (**Chlorella**, **Nannochloropsis**, **Porphyridium** und **Spirulina**) bei 350°C, 200 bar und einer Haltezeit von 60 min. durch. Die maximale biocrude-Ausbeute an aschefreier Biomasse betrug 5-25%. Je höher die Mengen an Lipiden im Substrat, desto höher war die Ausbeute an biocrude. Das produzierte biocrude hatten Heizwerte im Bereich 22,8-36,9 MJ/kg.

Die elementare Zusammensetzung hing vom Katalysator- und Algentyp ab. Die Elementaranalyse ergab: C:70-75%, H:5-11%, N:3-7%, O:8-19% und S:0-1%. Der Großteil des Stickstoffanteils wurde in der Gasphase gefunden, während weniger als 20% ins biocrude übergingen.

In Tabelle 2 sind nachfolgend alle in diesem Unterkapitel beschriebenen Versuche tabelliert, mit Informationen über biocrude-Ausbeute, Heizwert und Elementaranalyse des Öls.

Tabelle 2: Übersicht über in der Literatur beschriebene HTL-Versuche mit Biomasse-Abfallströme und Mikroalgen

Biomasse	Prozessparameter	biocrude - Ausbeute	Heizwert [MJ/kg]	Elementaranalyse biocrude	Referenz
Biomasse-Abfallströme					
Schweinegülle	285-305°C 55-180 bar 5 - 180 min. CO als Atmosphäre	61%	35	C: 71%, H: 8,9%, N: 4,1%, O: 14,2%, S: 0,21ppm	Toor et al. (2011)
Haushaltsmüll	340°C 180 bar 30 min. Na ₂ CO ₃ als Katalysator	21 %	36	C: 73,6%, H: 9,1%, N: 4,6%, O:12,7%	Toor et al. (2011)
Kommunale Abfälle	380°C 100 bar 20 min. CO oder H ₂ als Atmosphäre	41% (mit CO) 18% (mit H ₂)	-	-	Appell et al. (1970)
Gemisch aus Zeitungspapier, Tannennadeln und Zweigen	250°C 35 bar 60 min. CO-Atmosphäre 20% NaHCO ₃ als Katalysator	35,5 - 37%	-	-	Appell et al. (1970)
Indonesische Biomasse Rückstände	300°C 100 bar 30 min. Na ₂ CO ₃ als Katalysator	21 - 36%	~ 30	C: 67-80%, H: 6-8%, N: 0-2%, O: 11-23%	Minowa et al. (1998)
Alle Arten von Biomasse (darunter Grünschnitt, Gülle, Schlachthausreste, etc.)	300 - 350°C 120 - 180 bar 5 - 20 min.	45% (Gew.-% des Inputs Material, trocken und ohne Asche)	30-35	-	Goudriaan

Kohl, gekochtem Reis, gekochten und getrockneten Sardinen, Butter Kurzhalmsmuschel	340°C 180 bar 30 Minuten	27,6% (auf organischer Basis)	36	-	Minowa et al. (1995)
Klärschlamm	300°C 200 bar 0-20% Na ₂ CO ₃	~ 43%	-	-	Suzuki et al. (1988)
Sägemehl, Reisschalen, Lignin und Cellulose	280°C 15 min.	~ 8%	-	-	Toor et al. (2011)
Maisstärke	300°C p _D +30 bar 60 min.	30%			Murukami et al. (1990)
Buchenholz	376°C 25 min.	28%	34,9	C: 76,7%, H: 7,1%, N: <0,1%, O: 16,1%	Demirbaş (2005)
Schweinegülle	305°C 103 bar 80 min.	70% (bezogen auf flüchtige Feststoffgeh. des Dünger-Ausgangsmaterials)	25-33	C: 62,7% ± 6,4%, H: 9,6% ± 0,4%, N: 3,9% ± 0,3%, S: 0,3% ± 0,1%	Ocefima et al. (2006)
Algen-Biomasse					
Dunaliella tertiolecta	360°C 50 min. 5% Na ₂ CO ₃	25,80%	30,7	C: 63,55%, H: 7,66%, N: 3,71%, O: 25,08%	Toor et al. (2011)
Chlorella, Nannochloropsis und Spirulina	350°C 15 min.	18-28%	24-34	C:43-69%; H:7-8%; N:4-6%; O:20-47%	Daniel Janz (2017)
Chlorella Nannochloropsis Porphyridium und Sprulina	350°C 200 bar 60 min. Na ₂ CO ₃	5-25%	22,8 - 36,9	C: 66-83%, H: 5-11%, N: 0-11,9%, O: 8-27%, S: 0-1%	Biller und Ross (2011)

3.5 Erfahrungen aus der Co-Verflüssigung von Biomasse

Den Versuchen von (Brilman et al. (2017)) und (Chen et al. (2014b)) wird in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da hierbei der Fokus auf Mix-Versuche mit unterschiedlichen Biomassearten gelegt wurde. Ziel der Studien war es, bei einer

gleichzeitigen hydrothermalen Behandlung (Hydrothermale Co-Verflüssigung; Co-HTL) eine mögliche Beeinflussung der einzelnen Proben gegeneinander zu identifizieren.

3.5.1 Hydrothermale Co-Verflüssigung von Mikroalgen, Kieferholz und Zuckerrohr (Brilman et al. (2017))

Als Proben für die Co-HTL-Versuche wurden von Brilman et al. (2017) Mikroalgen, Kieferholz und Zuckerrüben eingesetzt. Kieferholz ist reich an Lignin und Cellulose, Zuckerrübe besteht zum großen Teil aus Kohlenhydraten und die verwendeten Mikroalgen sind überdurchschnittlich proteinreich. Als Mikroalgenart wurde die Frischwasser-Spezies *Desmodesmus sp.* verwendet. Tabelle 3 gibt die biochemische Zusammensetzung und die elementaren Bestandteile der Ausgangsmaterialien wieder.

Tabelle 3: Analyse der verwendeten Biomassen, adaptiert nach Brilman et al. (2017)

Biochemische Zusammensetzung (Gew.-%)		Elementaranalyse (Gew.-%)	
<i>Desmodesmus sp.</i>			
Protein	38-44	C	52,0
Lipide	10-14	H	7,3
Fasern	10-13	N	6,9
Kohlenhydrate	13-20	O	33,9
Aschegehalt	7,83	HHV (MJ/kg)	23,4
<i>Kieferholz</i>			
Cellulose	50,1	C	46,6
Hemicellulose	6,1	H	6,3
Lignin	28,0	N	0,1
Aschegehalt	<0,1	O	47,0
		HHV (MJ/kg)	20,4
<i>Zuckerrübe</i>			
Cellulose	30	C	38,6
Hemicellulose	27	H	5,9
Protein	11	N	1,0
Pektin	24	O	54,5
Aschegehalt	4	HHV (MJ/kg)	14,4

3.5.1.1 Methodik

Die HTL-Experimente wurden mit einem 9 ml-Autoklaven aus Edelstahl durchgeführt. Der Autoklav wurde mit sehr dünnen Wänden konstruiert, um eine schnelle Aufheizrate (~ 300°C/min.) zu ermöglichen. Durch das Eintauchen in ein heißes Sand-Wirbelbett wurde der Autoklav beheizt. Alle Versuche wurden mit einer Beladung von 10 Gew.-% Biomasse unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Heizzeit auf die gewünschte Reaktionstemperatur war innerhalb von 1-2 min. erreicht und wurde für 10 min. gehalten. Durch Abschrecken in einem Wasserbad wurde der Autoklav rapide abgekühlt. Nach der Abkühlung, wurde der Druck im Inneren des Reaktors gemessen und das entstandene Gas vorsichtig entlassen, um

keine Flüssigkeit aufgrund des Überdrucks zu verlieren. Der Autoklav selbst wurde 3-mal mit Dichlormethan (DCM) gespült, um den maximalen Output des Produktes zu erhalten. Die Probenmischung wurde über einen Filter mit einer Porengröße von 1 µm vakuumfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit DCM gespült, so dass der Filter nur noch aus festen Rückständen bestand. Die Feststoffe wurden im Ofen bei 105°C für 24h lang getrocknet und anschließend gewogen. Das Filtrat wurde innerhalb einer Zentrifuge in 2 Phasen aufgetrennt: einer wässrigen und einer DCM-Phase. Die wässrige Phase wurde zur Identifizierung des löslichen Aschegehalts und Anteil an Organik im Wasser für 24h bei 70°C behandelt. Danach wurde das Gemisch für 5h bei 550°C in den Ofen gegeben, um den Aschegehalt zu bestimmen. Die Dichlormethanphase wurde destilliert, sodass nur das reine biocrude vorlag.

Es wurden Mix-Versuche in 50:50-Verhältnis und ein Versuch mit je einem Drittel Anteil aller verwendeten Biomassenarten durchgeführt. Als Referenz wurde jede der Biomassen auch für sich allein hydrothermal behandelt. Es wurden zwei unterschiedliche Prozesstemperaturen gewählt: 250 und 350°C. Die Produkte der HTL wurden mittels GPC-Analyse, Elementaranalyse und FTIR-Spektroskopie untersucht.

3.5.1.2 Ergebnisse

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse für die Einzelversuche abgebildet.

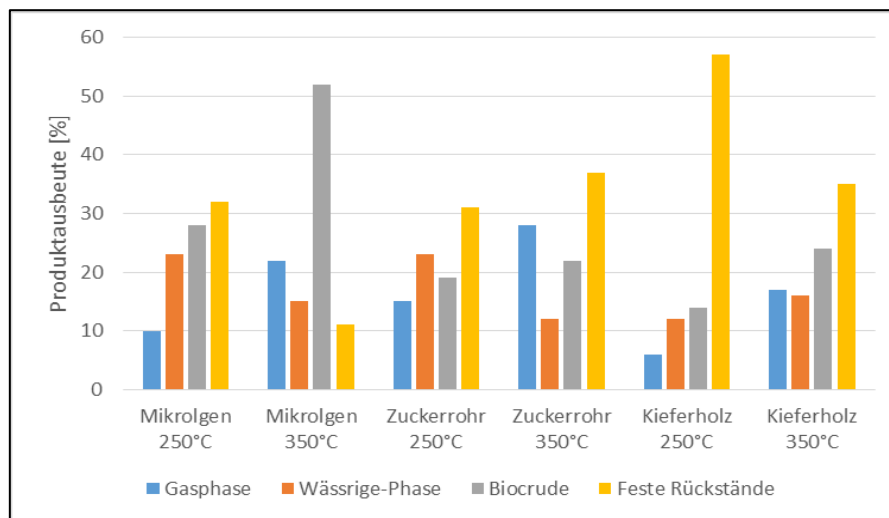


Abbildung 9: Produktausbeuten der einzelnen Biomassen, adaptiert nach Brilman et al. (2017)

Es zeigt sich klar, dass alle Versuche bei 350°C zu höheren Gas- und biocrude-Ausbeuten führten als bei 250°C. Die wässrige, organische Phase nimmt für Algen und Zuckerrübe ab, erhöht sich aber für Holz. Es scheint, dass mit zunehmender Temperatur bei Mikroalgen die Feststoffe und die wässrige, organische Phase vermehrt in biocrude umgewandelt werden. Das Kieferholz lässt sich, höchstwahrscheinlich aufgrund seines Lignin-Gehalts, am wenigsten verflüssigen. Die Mikroalgen zeigen die größte Ausbeute an biocrude (>50% bei 350°C), jedoch hatten die Öle auch den größten Gehalt an Stickstoff. Kieferholz hatte den größten Anteil an Feststoffen und den geringsten biocrude-Anteil (~12% bei 250°C).

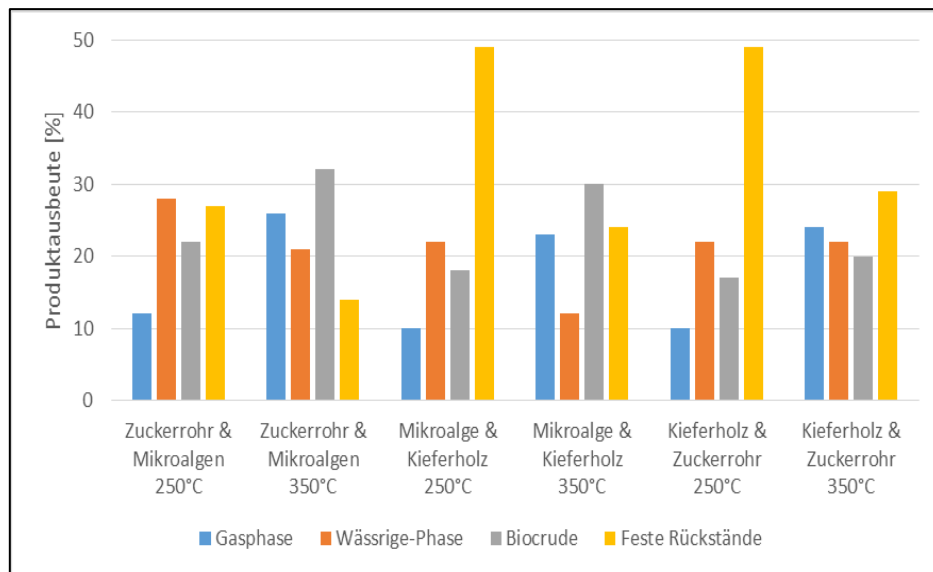


Abbildung 10: Produktausbeute aus den binären-Versuchen, adaptiert nach Brillman et al. (2017)

Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen die Ergebnisse der Mixversuche mit binären- und ternären-Mischungen. Die Versuche führten in allen Fällen zu einer niedrigeren biocrude-Ausbeute als aus den Einzelversuchen zu erwarten war (im Durchschnitt 15% für die binären Mischungen und 40% für die ternäre Mischung). Ertrag und Heizwert war für alle Gemische ebenfalls geringer. Der Effekt ist für die ternäre Mischung am ausgeprägtesten.

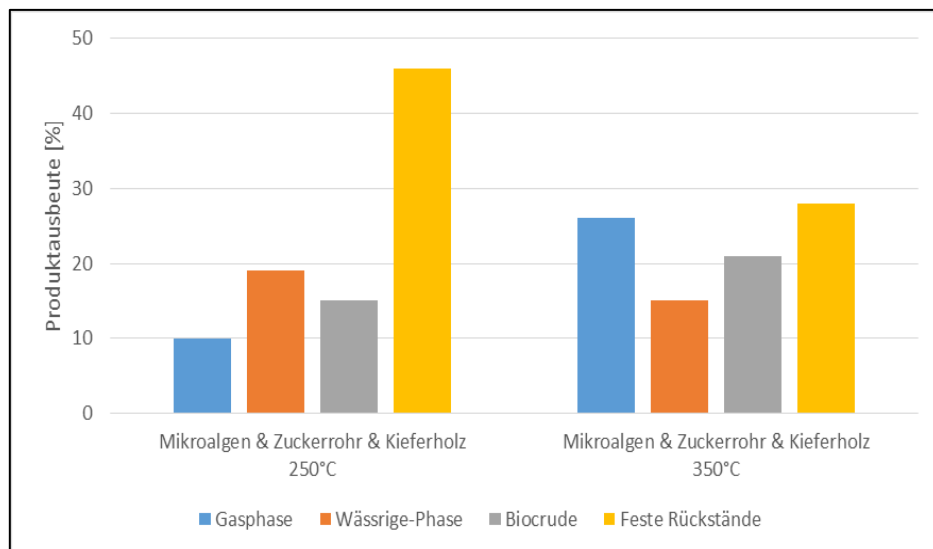


Abbildung 11: Produktausbeute bei den ternären Versuchen, adaptiert nach Brillman et al. (2017)

3.5.2 Hydrothermale Co-Verflüssigung von Schweinegülle und Mikroalgen (Chen et al. (2014b))

Als Ausgangsmaterialien wurden Schweinegülle (SW) und Mischkultur-Algen (AW) aus der Abwasserbehandlung verwendet. Ziel der Versuche war die Wirkung der Co-Verflüssigung auf die biocrude-Ausbeuten und -Qualitäten der Öle zu untersuchen.

3.5.2.1 Methodik

Die HTL-Experimente wurden unter Verwendung eines 100 ml Edelstahl-Zylinderreaktors mit Magnetrührer durchgeführt. Prozessbedingungen waren 300°C, Stickstoff-Atmosphäre und 60 min. Haltezeit, wobei jeweils mindestens zwei unabhängige Experimente durchgeführt und davon die Durchschnittswerte ermittelt wurden. SW zu AW-Verhältnisse (auf TS bezogen) waren 1:3, 1:1 und 3:1 mit einer Gesamtfeststoffkonzentration von 25%. Reines SW und AW wurden ebenfalls zum Vergleich unter denselben Reaktionsbedingungen hydrothermal umgesetzt. Tabelle 4 gibt die biochemische Zusammensetzung und Elementar-Zusammensetzung der beiden Ausgangsstoffe wieder.

Tabelle 4: Analyse der verwendeten Biomassen, adaptiert nach Chen et al. (2014b)

Biochemische Zusammensetzung (Gew.-%)		Elementaranalyse (Gew.-%)	
<i>Mischkultur Algen (AW)</i>			
Protein	27,2	C	27,9 ± 2,6
Lipide	1,7	H	3,01 ± 0,5
Hemicellulose	3,5	N	3,9 ± 0,4
Cellulose	14,4	O	65,2
Lignin	5,7	H/C	1,29
Aschegehalt	47,5	O/C	1,75
flüchtige Bestandteile	52,5	N/C	0,12
<i>Schweinegülle (SW)</i>			
Protein	24,5 ± 1,8	C	41,1 ± 0,2
Lipide	41,1 ± 0,2	H	5,42 ± 0,2
Hemicellulose	27,3 ± 2,2	N	3,36 ± 0,1
Cellulose	3,8 ± 1,4	O	50,1
Lignin	3,6 ± 1,3	H/C	1,58
Aschegehalt	16,3	O/C	0,92
flüchtige Bestandteile	83,7	N/C	0,07

3.5.2.2 Ergebnisse

Die Verteilung der Verflüssigungsprodukte ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Produktausbeuten aus den Versuchen mit reinem AW und SW sind zum Vergleich aufgeführt. Die höchste biocrude-Ausbeute (35,7 Gew.-%) aus den Mix-Versuchen wurde aus der Kombination von 25% AW und 75% SW erhalten.

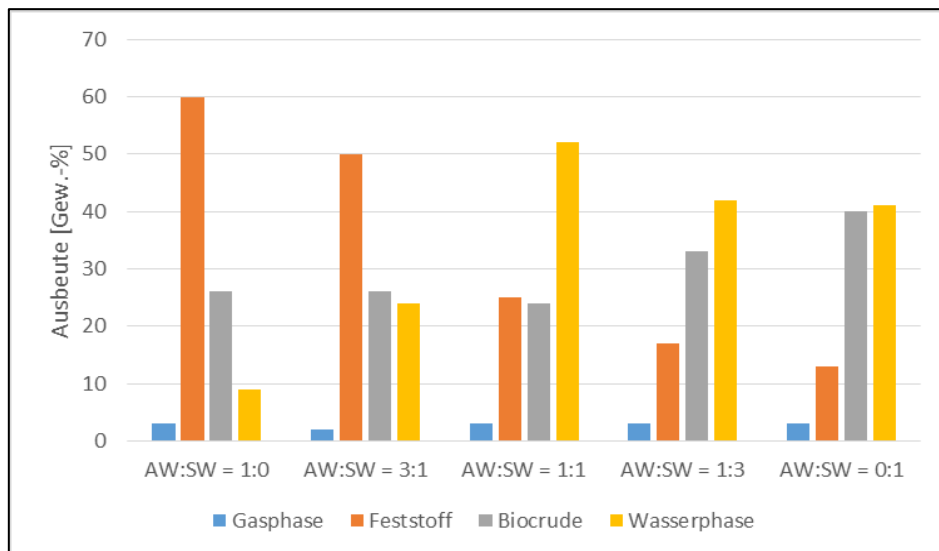


Abbildung 12: Effekt der Verhältnisse der Biomasse-Mischungen auf die Ausbeute, adaptiert nach Chen et al. (2014b)

Obwohl die biocrude-Ausbeute von reinem SW höher ist als jene von reiner AW-Biomasse, änderte sich die biocrude-Ausbeute nicht wesentlich, als der SW-Anteil des Ausgangsmaterials von 0 auf 50% anstieg. Stattdessen sanken die durchschnittlichen biocrude-Erträge mit zunehmendem SW-Anteil (25% bis 50%) von 25,8% auf 22,0%. Bei einem SW-Anteil von 75% erreichte die biocrude-Ausbeute mit 35,7% ihr Maximum. Dieses Ergebnis zeigt, dass wenn der Aschegehalt der Rohstoffe hoch ist (in diesem Fall über 30%, siehe Tabelle 4), die Biomasse vorzugsweise in wässrige oder feste Produkte anstelle zu biocrude umgewandelt.

Die niedrigste biocrude-Ausbeute wurde bei einem Verhältnis von $AW:SW = 1:1$ erhalten, was darauf schließen lässt, dass die Entwicklung anderer Produkte bevorzugt wurde. Die niedrige Ausbeute kann durch die starke Zunahme von Hemicellulose (3,50% in reinem AW bis 15,4% in $AW:SW = 1:1$) und von Fetten (1,70% in reinem AW bis 11,0% in $AW:SW = 1:1$) im Einsatzmaterial herrühren. GC-MS-Ergebnisse zeigten, dass das Kombinationsverhältnis von $AW:SW = 1:1$, mehr Hemicellulose-abgeleitete Verbindungen (z.B. cyclische Oxygenate) im biocrude und in den wässrigen Produkte (z.B. Ketone) im Vergleich zu anderen Biomasse-Kombinationsverhältnissen erzeugte. Die Fette können unter bestimmten Bedingungen verseift werden. In den Versuchen könnte der hohe Aschegehalt eine alkalische Umgebung gebildet haben, welche den Vorgang der Verseifung begünstigte anstatt die der Hydrolyse.

Als die SW-Fraktion von 25% auf 75% erhöht wurde, senkte dies in Folge die Feststoff-Ausbeute von 50,3% zu 17,1%, was impliziert, dass die Interaktion zwischen AW und SW mehr zur Umwandlung zu Verflüssigungsprodukte als zu feste Rückstände tendiert. Dies kann auch durch den pH-Wert des Co-Verflüssigungssystems beeinflusst werden. Als die Zugabe von SW von 0% auf 75% erhöht wurde, verringerte sich der pH-Wert des wässrigen Produkts von 7,4 zu 6,8. Die verdünnte saure Umgebung kann die Hydrolyse von Hemicellulose und die

Zerstörung der Lignin-Struktur begünstigen. Die Gasausbeuten wurden am wenigsten von den Rohstoffkombinationen beeinflusst.

Tabelle 5: Elementaranalyse und Heizwertbestimmung der biocrudes aus den Mixversuchen, adaptiert nach Chen et al. (2014b)

Komponente	AW:SW = 1:0	AW:SW = 3:1	AW:SW = 1:1	AW:SW = 1:3	AW:SW = 0:1
C [%]	59,4 ± 0,05	61,7 ± 0,5	54,2 ± 0,3	48,5 ± 0,2	76,6 ± 0,6
H [%]	7,79 ± 0,02	8,00 ± 0,02	7,10 ± 0,02	6,28 ± 0,005	10,3 ± 0,1
N [%]	2,5 ± 0,1	3,53 ± 0,03	2,68 ± 0,03	2,50 ± 0,03	3,76 ± 0,05
O [%]	30,3	26,8	36	42,7	9,4
H/C	1,57	1,56	1,57	1,55	1,61
O/C	0,38	0,33	0,5	0,66	0,09
N/C	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04
Heizwert [MJ/kg]	25,8	27,5	22	17,8	38,8

Tabelle 5 zeigt die Elementaranalyse und den Heizwert der unterschiedlichen biocrudes aus der Co-HTL. Die H/C-Verhältnisse der biocrudes waren alle größer als der Ausgangsstoff von AW aber etwas niedriger als jener von SW. Im Gegensatz, die O/C- und N/C-Verhältnisse aller biocrudes waren niedriger als die beiden Ausgangsmaterialien. Dies bestätigt, dass sowohl partielle Desoxygenierung als auch Denitrogenisierung eintraten während des HTL-Prozesses. Die Qualität der biocrudes aus den reinen Ausgangsmaterialien (Energiedichte, C- und H-Gehalt) wurden in der Co-HTL nicht wesentlich verbessert. Der höchste Heizwert in den Mix-Versuchen wurde in der Mischung AW:SW = 3:1 mit 27,5 MJ/kg erhalten.

3.6 Verarbeitung von biocrude in konventionellen Raffinerien

Biocrude ist für gewöhnlich dickflüssig, dunkel gefärbt und hat einen rauchartigen Geruch. Die typische Viskosität ist 10-10.000-mal höher als die von Diesel und Biodiesel (Ramirez et al. (2015)). Das gewonnene biocrude aus der HTL muss zunächst aufbereitet werden, um Produkte mit definierten Eigenschaften zu gewinnen. Dabei kann es auch als drop-in-Produkt in bestehenden Raffinerien unter Nutzung bestehender Infrastruktur mitraffiniert werden.

3.6.1 Eigenschaften von biocrude

Die chemische Zusammensetzung von biocrude hängt von den HTL-Reaktionsbedingungen wie Temperatur, Lösungsmittel, Haltezeit und Gasatmosphäre, aber auch von der Zusammensetzung der verwendeten Biomasse ab. Die Verwendung verschiedener Ausgangsmaterialien beeinflusst die Eigenschaften des nicht aufbereiteten biocrudes. Vergleiche der physikalischen und chemischen Eigenschaften von biocrude aus verschiedenen HTL-Studien mit Diesel und Biodiesel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Es werden Viskosität, Dichte, Heizwert, Wasserstoff-Kohlenstoff (H/C) -und Sauerstoff-Kohlenstoff (O/C)-Verhältnisse gegenübergestellt.

Tabelle 6: Eigenschaften von biocrude aus verschiedenen Biomassen, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)

Biomasse-Typ	Biomasse	Biochemische Zusammensetzung	Viskosität mPa·s	Dichte kg/L	Heizwert MJ/kg	H/C	O/C
Biocrude							
Lignocellulose	<i>Buchenholz</i>	C: 44.2%; H: 33.5%; L: 21.8%	-	1,10	35	1,11	0,16
	<i>Bagasse</i>	C: 49.2%; H: 25.8%; L: 19.5%	6,7*10 ⁵	-	31	1,12	0,21
	<i>Bagasse/black liquor</i>	C: 41.3%; H: 23.7%; L: 25.6%	-	-	28	1,35	0,39
	<i>Kokosnussschale</i>	C: 30.6%; H: 25.9%; L: 38.8%	1,3*10 ⁶	-	30	1,00	0,21
	<i>Maisstängel</i>	C: 42.4%; H: 25.8%; L: 21.7%	1,6*10 ⁶	-	30	1,01	0,21
	<i>Müll</i>	Carb: 55%; Prot: 18.4%; Fat: 5.3%	53000,00	-	36	1,48	0,13
Mikroalgen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Carb: 14.7%; Prot: 63.6%; Fat: 20.5%	15-330; 50°C	-	36	1,36	0,09
	<i>Botryococcus braunii</i>	98% organic content; 50% hexane soluble	64-160; 50°C	-	48	2,42	0,02
	<i>Spirulina platensis</i>	Carb: 30.2%; Prot: 48.4%; Fat: 13.3%	189,8; 40°C	0,97	34	1,44	0,10
	<i>Scenedesmus sp.</i>		3,27-3,75; 25°C	0,97-1,04	30	1,60	0,10
Referenz - Treibstoffe							
Treibstoffe	<i>Diesel</i>		1,1-3,5; 40°C	0,85	45,1	1,79	0,00
	<i>Biodiesel</i>		1,7-5,3; 40°C	0,88	40,5	1,87	0,11
Anmerkung: C - Cellulose; H - Hemicellulose; L - Lignin; Carb - Kohlenhydrate; Prot - Proteine; Fat - Fette							

3.6.1.1 Physikalische Eigenschaften

Viskosität

Die Viskosität ist ein Maß für das Fließverhalten einer Flüssigkeit und hängt bei einer organischen Verbindung von ihrer chemischen Struktur ab. Die kinematische Viskosität wird üblicherweise als Kenngröße für Kraftstoffe verwendet. Hochviskoser Kraftstoff wird im Verbrennungsmotor nicht gut zerstäubt, was in Folge zu einer schlechten Verbrennung,

erhöhten Motorablagerungen und einem höheren Energiebedarf für Kraftstoffpumpen führt (Alptekin und Canakci (2008)). Darüber hinaus wurde beobachtet, dass eine höhere Kraftstoffviskosität den Ausstoß von Kohlenmonoxid (CO) erhöht (Hoon Kiat Ng et al. (2012)). Im Gegensatz dazu führt eine sehr niedrige Kraftstoffviskosität zu einer schlechten Schmierung der Kraftstoff-Einspritzpumpen, und verursacht Lecks und erhöhten Verschleiß. Aus diesem Grund wurden in Biodieselstandards obere und untere Grenzwerte für die kinematische Viskosität definiert (Ramirez et al. (2015)).

Heizwert

Der Heizwert ist eine gute Methode zur Bewertung der Effizienz der Umwandlung von Rohstoffen in Kraftstoffe. Grundsätzlich ist der Heizwert direkt proportional zu seiner elementaren Zusammensetzung. Dabei erhöhen Kohlenstoff und Wasserstoff den Heizwert, Sauerstoff und Stickstoff erniedrigen ihn (Demirbas et al. (1997)).

Dichte

Bei Brennstoffen steht die Dichte in Beziehung zum Energiegehalt für ein bestimmtes Volumen. Für ein Motoreinspritzsystem ist es daher von Vorteil, einen Kraftstoff höherer Dichte zu verwenden, da dieser bei der Verbrennung eine höhere Leistung generiert. Die Dichte wird auch mit einem Anstieg von Stickstoffoxiden (NO_x), PM, CO und UHC in Emissionen korreliert (Ramirez et al. (2015)). PM ist die englische Abkürzung für „particle mass“ und beschreibt den Feinstaubgehalt eines Abgases eines. UHC definiert den Gehalt an nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen („unburned hydrocarbons“). Der Heizwert und die Cetanzahl sind ebenfalls beide auf die Dichte bezogen. Für gewöhnlich liegt die Energiedichte von biocrude zwischen 30-37 MJ/kg und ist somit etwas niedriger als für konventionelle Treibstoffe (siehe Tabelle 6). (Toor et al. (2011))

3.6.1.2 Chemische Eigenschaften

Sauerstoffgehalt

Biocrude hat einen hohen Restsauerstoffgehalt, welcher aus der Depolymerisation von Biomassekomponenten stammt. Sauerstoffhaltige Verbindungen im biocrude umfassen z.B. organische Säuren, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Zucker, Furane, Phenole (Huber et al. (2006)). Biocrude enthält in der Regel 10-20% Sauerstoff, Rohöl hingegen nur 0,05-1,5% (Hoffmann et al. (2016)). Dies macht biocrude polarer als Rohöl und verursacht in Folge eine Reihe von Nachteilen, wie relativ hohe Wassergehalte, korrosive Eigenschaften, thermische Instabilitäten etc. (Toor et al. (2011)). In der Raffinerie wird Sauerstoff beispielsweise über Wasserstoff aus dem Rohöl entfernt (siehe 3.6.2.1), um eine Vergiftung der Katalysatoren im Reformierungsprozess zu verhindern. Sauerstoffhaltige Kraftstoffe wie Biodiesel neigen zu geringeren CO-Emissionen und einer Verringerung des Partikelaustrittes. (Ramirez et al. (2015)).

Schwefelgehalt

Der Schwefelgehalt des Kraftstoffs unterliegt strengen Regulierungen, da bei der Verbrennung von Schwefel Schwefeloxide und Sulfatpartikel erzeugt werden, welche zu PM-Emissionen beitragen. Darüber hinaus verursacht Schwefel Zylinderverschleiß und bildet Beläge (Westbrook und LaCren (2003)). ASTM D975 (American Society for Testing and Materials International (2015)) limitieren den Schwefelgehalt in Diesel bzw. Biodiesel auf 15 ppm. In den Ländern der EU ist in der EN 590 nach „Euro 5“ ein maximaler Schwefelgehalt von 10 ppm gestattet (Wikipedia). Lignocellulose-Materialien und Algen weisen einen verhältnismäßig geringen Schwefelgehalt auf. Biocrude aus den genannten Biomassen wurde hergestellt mit 0,1-1,3 Gew.-% an Schwefel. Biokohle hat dagegen einen höheren Schwefelgehalt, was darauf schließen lässt, dass bei der hydrothermalen Verflüssigung sich der Schwefel hauptsächlich an die feste Fraktion bindet. (Ramirez et al. (2015)).

Stickstoffgehalt

Stickstoff (N_2) im Brennstoff kann mit Abbauprodukten wechselwirken und feste Ablagerungen bilden (American Society for Testing and Materials International (2015)). Zudem entwickeln sich Stickstoffoxide (NO_x) aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen, welche in Folge Atemorgane reizen oder schädigen können (European Environment Agency). Der Gehalt an Stickstoff im Treibstoff wird nicht durch Diesel- oder Biodieselnormen geregelt. Bei der Rohölraffination wird allerdings der Stickstoffgehalt durch Hydrotreatment reduziert, um die Katalysatordeaktivierung zu minimieren und somit die Dieselqualität zu verbessern. Biocrude aus Lignocellulose-Materialien weist gewöhnlich einen niedrigen Stickstoffgehalt mit einem Maximum von 2% auf. Höhere Stickstoffkonzentrationen wurden für biocrude aus Müll, Klärschlämmen und Algen (bis zu 10%) aufgrund des Proteingehalts des Ausgangsmaterials festgestellt. (Ramirez et al. (2015))

Chemische Zusammensetzung

Diesel besteht hauptsächlich aus Alkanen, Alkenen und Aromaten, während Biodiesel die sauerstoffreicheren Verbindungen Fettsäuremethyl- & -ethylester enthält (Ramirez et al. (2015)). Biocrude ist eine komplexe Mischung von sauerstoffangereicherten organischen Chemikalien, Aliphaten, Zuckern, Oligomeren, stickstoffhaltigen Aliphaten und stickstoffhaltige Aromaten (Christensen et al. (2014)). Tabelle 7 zeigt die wichtigsten organischen Komponenten von biocrude. Die einzelnen Konzentrationen wurden für biocrudes aus unterschiedlichen Ausgangsmaterialien bestimmt und variieren daher in einem großen Bereich. Die chemische Zusammensetzung von biocrude wird üblicherweise durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt. Die große Anzahl von Komponenten und die hohe Komplexität des biocrude verhindern eine effektive chromatographische Trennung, was zu breiten Hintergrundsignalen führt (Leonardis et al. (2013)).

Tabelle 7: Konzentrationen von organischen Komponenten in biocrude, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)

Bestandteil	Konzentration
Phenole	6% - 65%
Ester	2% - 44%
Aromaten und Heterocyclen	6% - 35%
Aldehyde	0% - 18%
Carbonsäuren	2% - 40%
Ketone	0% - 38%
Alkane	9% - 13%
Stickstoffverbindungen	12% - 23%

Tabelle 8 zeigt die Eigenschaften verschiedener chemischer Gruppen und ihre Wirkung auf die Treibstoffeigenschaften anhand des Beispiels von Diesel.

Tabelle 8: Einflüsse von chemischen Gruppen auf die Eigenschaften von Diesel, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)

Gruppe	Zündungsqualität	Heizwert	Dichte
n-Alkane	+	-	-
Iso-Alkane	-	-	-
Alkene	-	-	-
Cycloalkane	o	o	o
Aromaten	--	++	++
++ hoch; + gut, o moderat; - gering; -- schlecht			

Zunehmende Kettenlänge erhöht die Cetanzahl (Verbesserung der Zündqualität), Heizwert und Viskosität. Die Erhöhung von ungesättigten Fettsäuren verringert Viskosität und Cetanzahl, erhöht jedoch die Dichte und den volumetrische Heizwert. Obwohl diese Beziehungen grundsätzlich nur für Diesel und Biodiesel gelten, vermitteln sie eine Vorstellung von möglichen Auswirkungen der chemischen Zusammensetzung auf die physikalischen Eigenschaften von biocrude aus dem HTL-Prozess (Ramirez et al. (2015)).

3.6.2 Upgrading

Bis dato gab es noch keine Versuche biocrude in Raffinerien als Drop-in-Produkt zu verwenden, aber es gibt Erfahrung mit Pyrolyse-Öl. Da das Pyrolyse-Öl in seinen Eigenschaften, dem des biocrudes ähnlich ist, kann es als Referenz dienen.

Abbildung 13 gibt das grundsätzliche Prozessschema möglicher Upgrading-Schritte von biocrude wieder. Beim HTL-Prozess fällt neben dem biocrude, auch eine Gas- und wässrige Phase an. Die Gasphase ist flüchtig und kann somit leicht abgetrennt werden. Um die wässrige Phase vom biocrude zu trennen, wird ein polares Lösungsmittel verwendet. Die gängigsten Lösungsmittel dafür sind Dichlormethan und Aceton (Ramirez et al. 2015). Nachfolgend wird auf alle Methoden des Upgrading eingegangen.

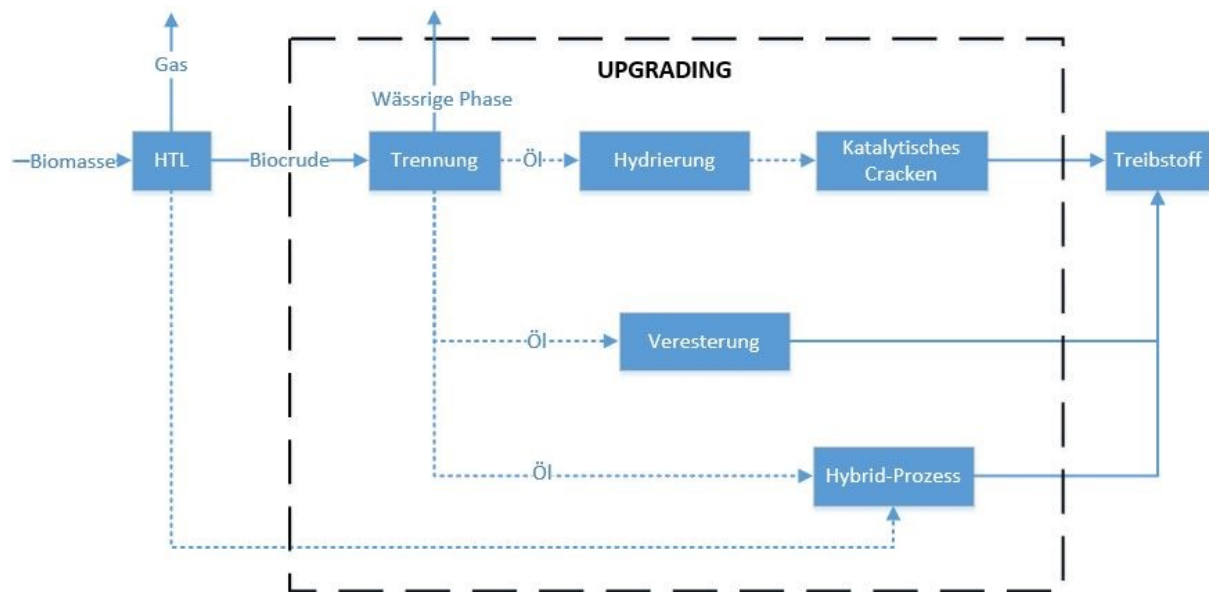


Abbildung 13: Prozessschema des Upgrading-Prozesses von biocrude in einer bestehenden Raffinerie, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)

3.6.2.1 Hydrierung

Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, korreliert der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt direkt mit dem Heizwert des biocrudes. Hydrierung ist eine Möglichkeit den Heizwert zu erhöhen, indem der Wasserstoffgehalt erhöht und unerwünschte Elemente entfernt werden. Das Ziel von Hydrotreating in einer Erdölraffinerie ist es, Schwefel (Hydroentschwefelung, HDS), Stickstoff (Hydrodenitrogenierung, HDN), Metalle (Hydrodemetallation, HDM) und Sauerstoff (Hydrodesoxygenierung, HDO) aus den Polyaromaten vom schweren Öl zu entfernen. Die Hydrierung von biocrude verbessert dessen Brennstoffeigenschaften, beugt Katalysatordeaktivierung vor und minimiert Verkokung. Der Prozess der Hydrierung wird in Abbildung 14 schematisiert dargestellt

Beim Hydrotreating wird der biocrude-Strom im Wärmetauscher vorgeheizt und fließt anschließend gemeinsam mit dem Wasserstoff in den befeuerten Erhitzer, um auf die gewünschte Prozesstemperatur gebracht zu werden. Die Hydrierung erfolgt im Reaktorbereich, welcher üblicherweise auf zwei Reaktoren aufgeteilt ist, die mit Katalysatorbetten (für gewöhnlich geschwefelte Co-Mo und Ni-Mo Verbindungen) gefüllt sind. Typische Reaktionsbedingungen sind Temperaturen zwischen 300-450°C, Drücke von 35-170 bar H_2 und Flüssigkeitsraum-geschwindigkeiten (LHSV) von 0,2-10 h^{-1} (Huber et al. (2006)). Das Wasserstoff-/Produktgemisch wird anschließend gekühlt und im Hochdruck-Separator in Flüssig- und Gasfraktion getrennt. Die H_2 bzw. H_2S -reiche Gasfraktion wird über einen Absorber geführt, in dem H_2S unter Einsatz von Aminen abgetrennt wird. Das verbleibende wasserstoffreiche Gas wird über den Kondensator in den Prozess rückgeführt. Die Flüssigfraktion wird im Niederdruck-Separator in wasserstoffreiches Gas und raffiniertes Produkt aufgetrennt (Janz (2017); Ramirez et al. (2015); Huber et al. (2006)).

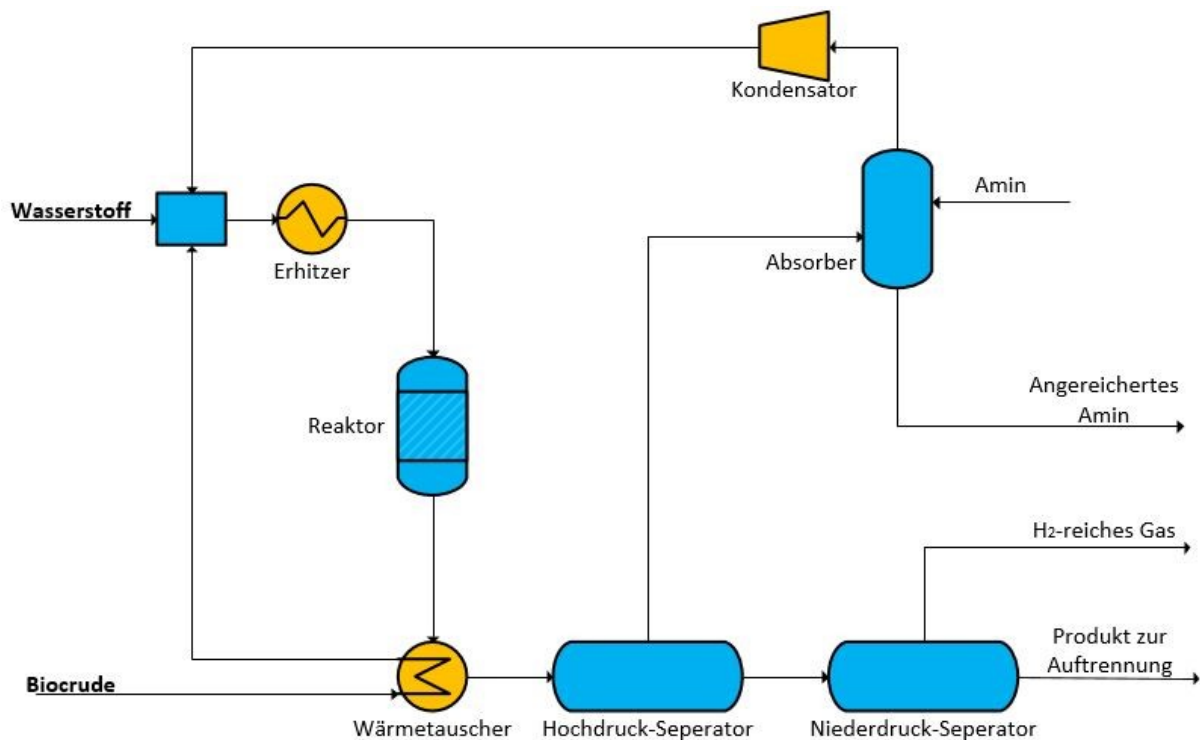


Abbildung 14: Hydrierungsprozess, adaptiert nach Janz (2017)

Milde Hydrierung

In mehreren Studien wurde eine milde Hydrierung einem klassischen Hydrierungsprozess vorgezogen, aufgrund der Verkokung von Pyrolyse-Bioölen während des HDO-Schritts. Die milde Hydrierung verwendet Katalysatoren ähnlich dem typischen Hydrierungsverfahren, jedoch mit moderateren Bedingungen. Prozesse werden bei Temperaturen unter 300°C und mit geringem Wasserstoffpartialdruck durchgeführt. Dieser Prozess zielt darauf ab, das Bioöl zu stabilisieren, den Sauerstoffgehalt zu vermindern und die Entstehung von kohleartigen Ablagerungen zu verhindern. Eine Studie zeigte, dass biocrude aus dem HTL-Prozess temperaturbeständiger ist als Pyrolyse-Öl. Für ein biocrude, welches ähnliche Eigenschaften wie Pyrolyse-Öl besitzt, z.B. einen hohen Sauerstoffgehalt oder große Mengen an carbonylhaltigen-Gruppen, könnte die milde Hydrierung eine effektive Alternative sein (Ramirez et al. (2015); Elliott et al. (2015)).

Hydrodesoxygenierung

Die Hydrodesoxygenierung kombiniert Hydrierungs- und Sauerstoffentfernungsprozesse miteinander. Ziel ist es, die Eigenschaften des biocrudes auf die Qualität von Petroleumbrennstoffen oder Biodiesel zu verbessern. Wasserstoff wird zur Extraktion von Sauerstoff aus dem biocrude verwendet, wodurch ein hochwertiges Ölprodukt entsteht. Der HDO-Prozess benötigt hohe Temperaturen, hohen Wasserstoffdruck und einen passenden Katalysator. Die Auswahl geeigneter Katalysatoren hängt von den Eigenschaften des biocrudes, einschließlich Metall, Stickstoff, und Schwefelgehalt ab (Ramirez et al. (2015)).

Grilc et al (2014) verglichen 12 Katalysatoren und 8 H₂-Donatoren für die HDO von aus Lignocellulose gewonnenem biocrude. Die Verwendung von geschwefelten Ni-Mo/Al₂O₃-Katalysatoren resultierte in der höchsten Ausbeute, niedrigste Viskosität und hohen Brennwerten. Der höchste Brennwert wurde bei Verwendung einer Oxidform des Ni-Mo/Al₂O₃-Katalysators erreicht, führte jedoch zu einer hochviskosen Ölphase und zu Anhaftungen.

3.6.2.2 Katalytisches Cracken

Katalytisches Cracken ist in der Regel kostengünstiger als Hydrierung, weil kein H₂ erforderlich ist. Während HDO darauf abzielt, den Sauerstoffgehalt im Bioöl zu senken, zielen Crackprozesse darauf ab, leichtere Produkte mit verbesserten Eigenschaften herzustellen. Katalytisches Cracken hat eine gute Selektivität, senkt die Entwicklung von unerwünschten Nebenprodukten wie Gasen und Koks und kann unter mildereren Bedingungen als HDO durchgeführt werden. Beim Cracken verwendete Katalysatoren sind natürliche Tonminerale, synthetisch amorphes SiO₂-Al₂O₃ und synthetisch kristalline Zeolithe (z.B. ZSM-5). (Ramirez et al. (2015))

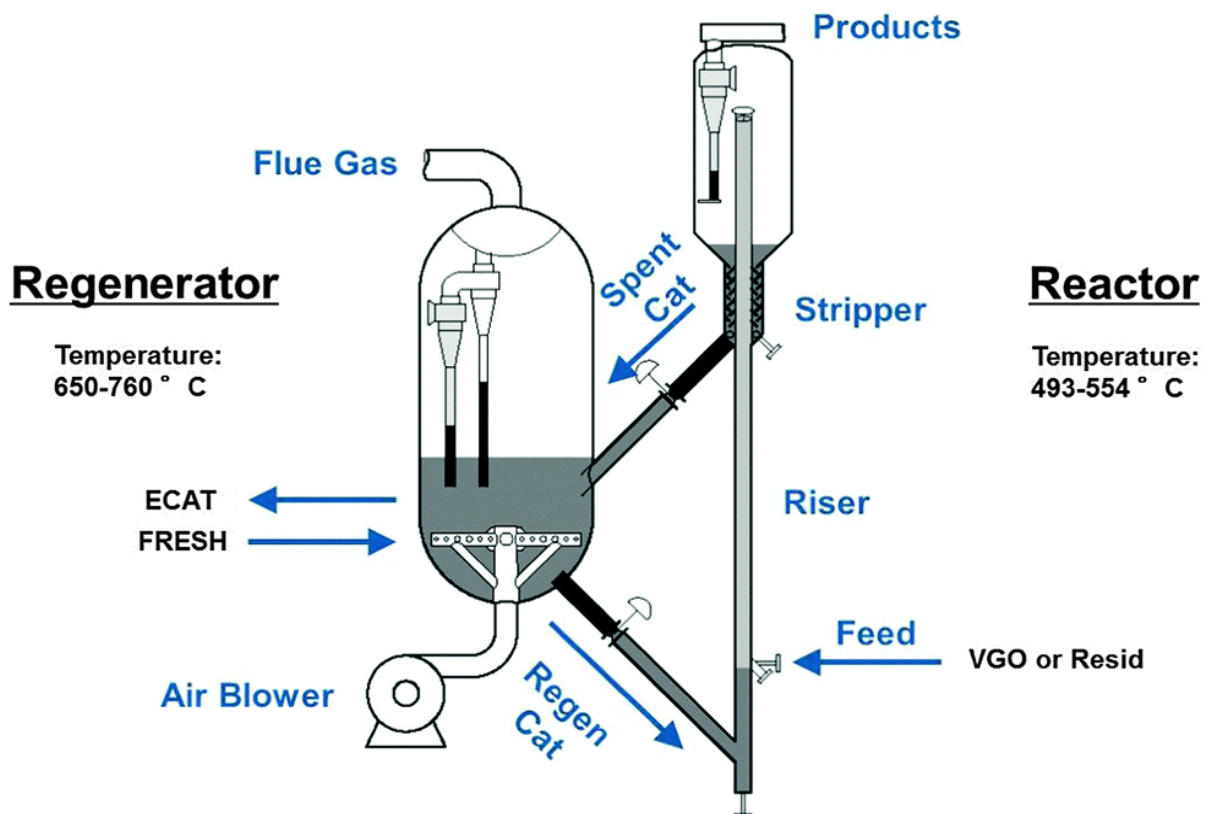


Abbildung 15: Katalytisches Cracken (C. Vogt und M. Weckhuysen (2015))

Abbildung 15 zeigt ein Schema des katalytischen Crackens. Das biocrude (hier Vacuum gas oil, VGO) wird im Riser mit einem Katalysator vermischt und dadurch in kurzkettigere Kohlenwasserstoffe zerlegt. Im Stripper wird der nun verkockte Katalysator abgetrennt und gelangt in den Regenerator. Dort wird der verbrauchte Katalysator mit Dampf von anhaftendem Öl und durch Verbrennung vom Koksanteil befreit. Danach wird der regenerierte Katalysator dem Crackingprozess wieder zugeführt (Huber und Corma (2007)).

Ein kontinuierlicher Downflow-Festbettreaktor mit Zeolithen als Katalysator wurde von Adaje und Bakshi (1994) zur biocrude-Raffination bei 330-410°C und Atmosphärendruck verwendet, um die Eigenschaften von aus Holzpulver gewonnenem HTL-biocrude zu verbessern. Die Studie verglich die Ergebnisse unterschiedlicher Katalysatoren (HZSM-5, H-Mordenit, H-Y, Silicalit und SiO₂-Al₂O₃). Der Anteil der flüchtigen Destillat-Fraktion schwankte im Bereich von 40% bis 67%, wobei die optimale Ausbeute bei Verwendung von H-Mordenit und H-Y bei 370°C erhalten wurde. Die organische Fraktion wies einen Sauerstoffgehalt von 10,7-36,5% auf. Zudem bildeten sich 4,4 bis 20,5 % Koks.

3.6.2.3 Veresterung

Unter Veresterung versteht man die Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol unter Bildung eines Carbonsäureesters bei Wasserabspaltung (Beyer (2004)). Die Zugabe von Alkoholen ist eine weitere Methode, um die chemische Zusammensetzung des Öls zu verändern und dessen physikalische Eigenschaften zu verbessern. Veresterung wird bei der Gewinnung von Biodiesel angewandt (Ramirez et al. (2015)). Die Veresterungsreaktion ist in Abbildung 16 gezeigt.

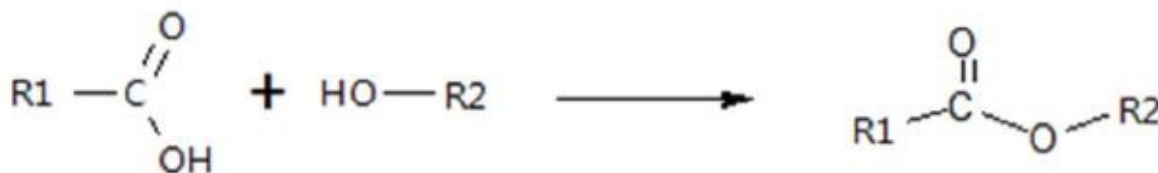


Abbildung 16: Veresterungsreaktion (Ramirez et al. (2015))

Die Zugabe von Ethanol zu Pyrolyse-Bioöl wurde als Alternative zur Hydrierung von (Zhang et al. (2006)) untersucht. Pyrolyse-Bioöl, welches aus Reishülsen gewonnen wurde, reagierte mit Ethanol über feste Säuren- 40SiO₂/TiO₂-SO₄²⁻- und feste Basen- 30K₂CO₃/Al₂O₃-NaOH-Katalysatoren. Es wurde beobachtet, dass veresterte Bioöle enorme Verbesserungen in Viskosität, Dichte und Brennwert aufwiesen. Die Menge an Estern nahm mit dem sauren Katalysator um das 20fache zu.

(Chen et al. (2014a)) untersuchten die Verwendung von überkritischem Ethanol mit Pt/C-, Pd/C, Ru/C- und Ru/HZSM-Katalysatoren zur Verbesserung von Pyrolyse-Bioöl, wiederum gewonnen von Reishülsen. Der Heizwert des Bioöls stieg von 21,45 auf 30 MJ/kg. Die Menge an Säuren, Phenolen und Methylestern nahm ab, während Ethylacetate, cyclische Ketone und Alkohole anstiegen.

3.6.2.4 Hybridprozess

Aufgrund der geringen Ausbeuten und dem hohen Anteil an Verkokungen in einigen Upgrading-Prozessen, wurde auch über eine Kombination von mehreren unterschiedlichen Schritten in einem einzigen Prozess angedacht. Hybrid-Prozesse zielen darauf ab, gewünschte Reaktionen zu fördern und unerwünschte Reaktionen zu hemmen. Ein einstufiger

Aufbereitungsprozess mit gleichzeitiger Hydrierung, Veresterung und Cracken wurde von (Tang et al. (2009)) durchgeführt. Das Verfahren verwendete überkritisches Ethanol, eine Wasserstoffatmosphäre und einen $\text{Pd}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ -Katalysator. Als Ausgangsstoff diente Bioöl aus der Pyrolyse von Reishülsen. Eigenschaften des Bio-Öls, wie Viskosität, Dichte, pH-Wert und Heizwert verbesserten sich. Es bildeten sich Spuren von Teer, welche aus der Umwandlung von großen molekularen Verbindungen und der Veresterung von Säuren stammen.

Ein weiterer Hybridprozess wurde von Shi et al. (2014) untersucht. Unter Verwendung eines Ni/ZrO_2 -Katalysators in überkritischem Cyclohexan bei 300°C wurde versucht die Eigenschaften von HTL-biocrude aus Getreidehalmen zu verbessern. Der Sauerstoffgehalt des behandelten biocrude verringerte sich von 26,79% auf 0,75%, gleichzeitig stieg der Heizwert auf 46,86 MJ/kg.

4 Versuchsteil

Der Versuchsteil ist wie folgt aufgeteilt: Zunächst werden die verwendeten Gerätschaften und eingesetzten Chemikalien bzw. Hilfsmittel beschrieben. Im folgenden Unterpunkt wird auf die Herkunft der Proben eingegangen und welche Eigenschaften jene Proben besitzen. Es wird in weiterer Folge der gesamte Autoklavenversuch detailliert beschrieben, sowie auch die Soxhlet-Extraktion zum Extrahieren der Lipide aus den Proben und die Analyse der erhaltenen biocrude Proben. Abgerundet wird das Kapitel durch die Beschreibung der Rechenvorgänge, welche für die Auswertung der Ergebnisse angewendet wurden.

4.1 Verwendete Gerätschaften

4.1.1 Autoklav

Der verwendete Hochdruckautoklav wurde von der Firma „Estanit“ gefertigt. Abbildung 17 gibt die Konstruktionszeichnung und Abbildung 18 Innenraum und Grundriss des Autoklaven wieder. Das Gerät weist ein Innenraumvolumen von 600 ml auf und ist auf eine maximale Betriebstemperatur von 350°C sowie einen maximalen Betriebsdruck von 350 bar ausgelegt.

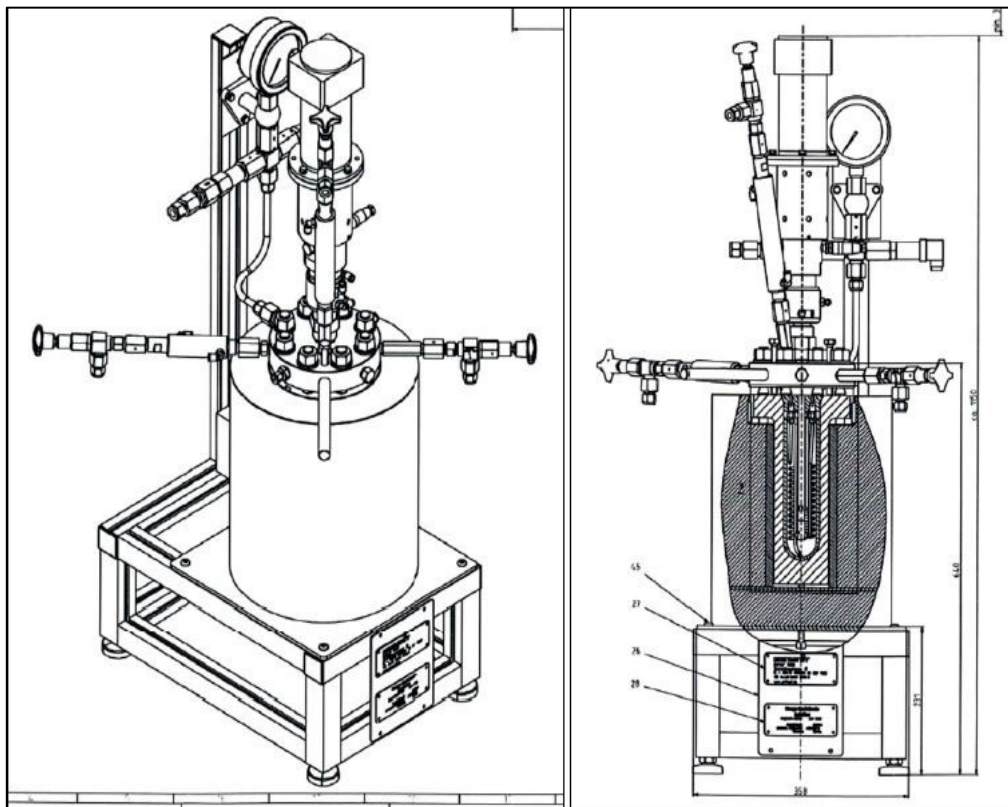


Abbildung 17: Konstruktionszeichnungen des Autoklaven (Estanit)

Der Autoklav ist auf einen Aluminiumgerüst aufgesetzt. Der zylindrische Heizmantel ist in Abbildung 17 rechts dunkelgrau markiert. In ihn führt von unten ein Thermoelement. Von innen ist der Mantel mit einer Feuerfestausmauerung ausgekleidet. In den Mantel wird die aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) gefertigte, zylindrische Bombe eingesetzt. Die Bombe

hat eine Länge von 292 mm und besitzt einen Außendurchmesser von 92 mm. Der Innendurchmesser beträgt 60 mm. Die Bombe kann über acht Gewindestifte mit dem Deckel verschraubt werden. Ihr Innenraum weist einen halbkugelförmigen Boden auf. In den Innenraum wird ein passgenauer Stahlbehälter (siehe Abbildung 26) eingelegt.

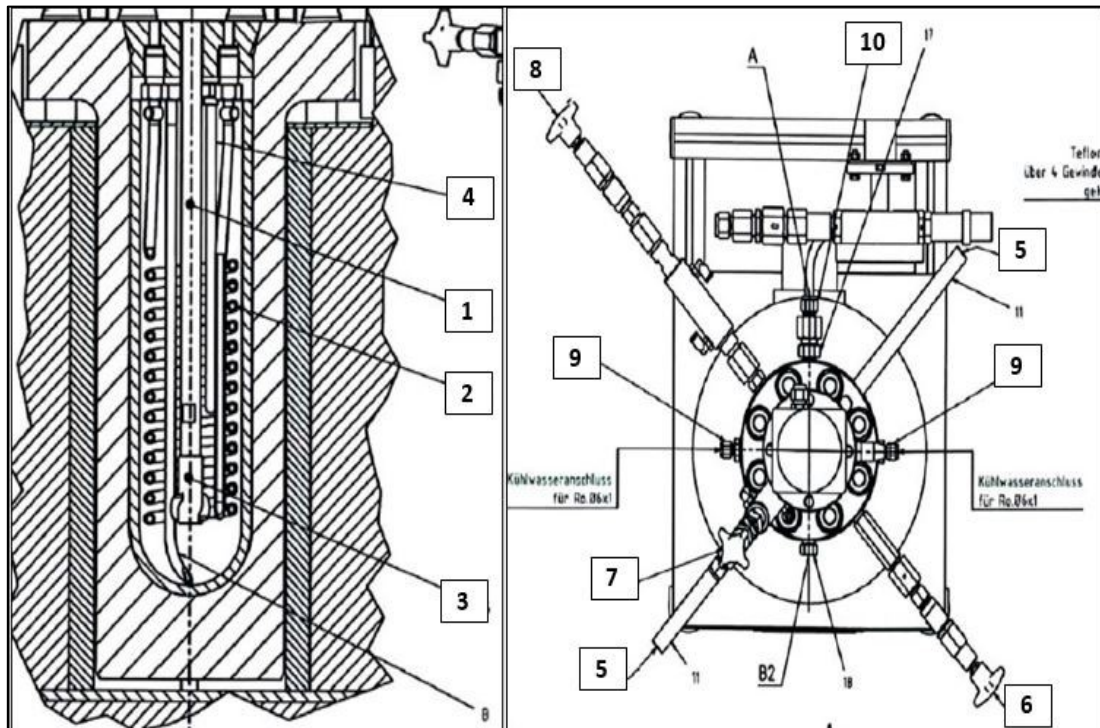


Abbildung 18: Ausschnitt der Bombe mit Einbauten (links) und Grundriss des Autoklaven (rechts) (Estantit)

Der Deckel kann mit verschiedenen Einbauten versehen werden (siehe Abbildung 18). Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche bestehen diese aus zwei Ventilen für Trägergas Zu- und Ableitung (6+7), einer Rührwerkswelle (1) mit Schrägblattrührer (3), einer Kühlspirale (2), einem Anschluss zur Druckmessung (10) sowie einem Thermoelement, welches die Temperatur im Probenraum misst. Zudem ist ein Sumpfentnahmeventil (8) angeschlossen, jedoch nicht genutzt wird. Über den Anschluss zur Druckmessung ist der Autoklav mit einem digitalen (0-400 bar) sowie einem analogen (0-600 bar) Druckmesser verbunden. Zudem befindet sich in derselben Leitung eine Berstscheibe, um eine unzulässige Druck-Beanspruchung des Autoklaven zu vermeiden. Rührer, Gas- und Sumpfentnahmeventil sowie die Kühlspirale innerhalb des Proberaumes (9) sind mit Anschlüssen zur Kühlung versehen. Diese können gesondert voneinander entweder mit Wasser oder Druckluft durchströmt werden. Der Deckel besitzt zwei Greifhebel (5), um ihn händisch auf den Heizmantel zu heben. Der Rührer besitzt ein Gewinde für einen Hall-Sensor, zur Messung der Drehzahl. Abbildung 19 stellt den Autoklaven mit seinen Komponenten dar.

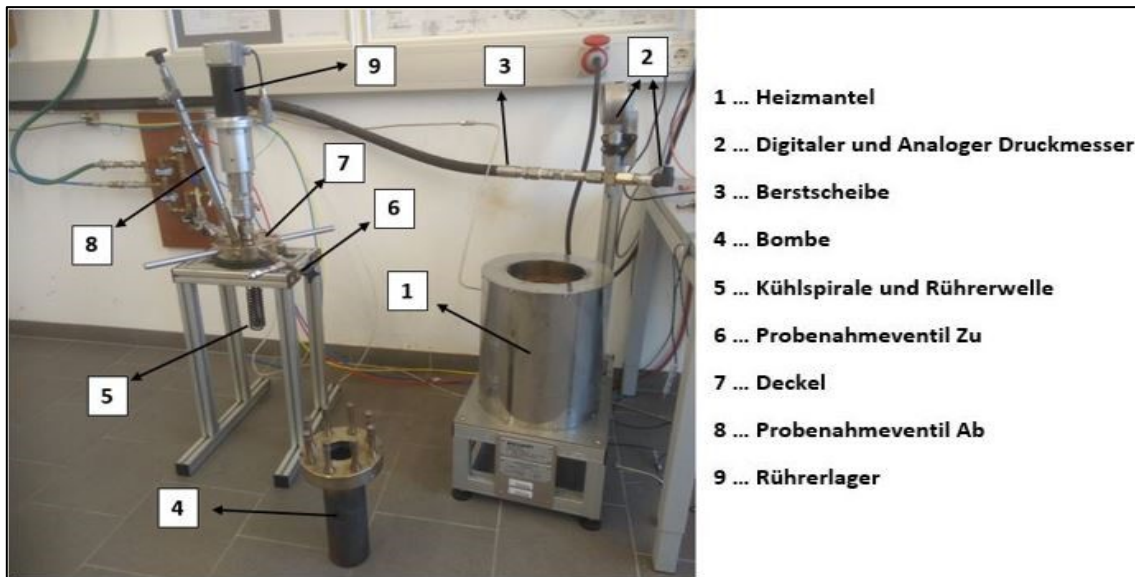


Abbildung 19: Verwendeter Autoklav mit seinen Komponenten

4.1.2 PC und Schaltschrank

Der Autoklav ist mit einem Schaltschrank (Estanit GmbH) verbunden, welcher kontinuierlich Probenraum- und Manteltemperatur, Druck im Autoklaven sowie Rührerdrehzahl aufzeichnet. Über ein Display (JUMO-IMAGO 500) am Schaltschrank können die aktuellen Messwerte mitverfolgt werden. Der Schaltschrank besitzt zwei Schalter zum Einschalten von Rührer und Heizmantel. Zudem kann vom Schaltschrank aus manuell die Rührerdrehzahl bestimmt werden. Über einen USB-Anschluss ist der Schaltschrank mit einem Laptop verbunden, welcher das Programm „JUMO SVS3000“ verwendet. Das Programm zeichnet die aktuellen Werte vom Schaltschrank über die gesamte Dauer des Versuches auf und regelt die Temperatur, welche der Proberaum erreichen sollte. Die Daten werden am Ende jedes Versuches automatisch gespeichert.

4.1.3 Gasanalytik

Für die Gasanalytik wird ein FTIR-Spektrometer des Typs „Gasmeter DX-4000“ der Firma „ANSYCO“ verwendet. Für eine kontinuierliche Zufuhr ist dem FTIR eine Pumpe „Sycos P-Hot“ von der Firma „ANSYCO“ vorgeschaltet. Von der Gasentnahmestelle des Autoklaven führt eine beheizte Leitung (180°C) zur Pumpe, von welcher wiederum eine temperierte Leitung zum FTIR führt. Das FTIR-Spektrometer selbst ist wie die Zuleitung konstant auf 180°C temperiert, um Kondensatbildung zu verhindern. Das FTIR kann bis zu 50 infrarot-aktive Gase simultan im selben Gasstrom messen. Um eine präzise Messung zu ermöglichen, sodass nicht der Messbereich der einzelnen Komponenten überschritten wird, wird ein Durchfluss von 5 l/min eingestellt. Die Trägergasversorgung erfolgt mit einer N₂-Gasflasche der Firma „Linde“. Der Durchfluss wird mittels eines manuellen Flaschendruckminderer der Firma „Linde“ variiert. Ausgewertet werden die Informationen des FTIR über einen Laptop mittels der Software Calcmet. Der Laptop ist zudem mit einem Durchflussmesser „EL-Flow Select“ der Firma „Bronkhorst“ verbunden, für eine laufende Überwachung, ob der Durchfluss

im idealen Bereich vorliegt. In Abbildung 20 findet sich eine Abbildung des FTIR mit seinen Komponenten. Ein Fließschema der Gasanalytik ist in Abbildung 29 dargestellt.

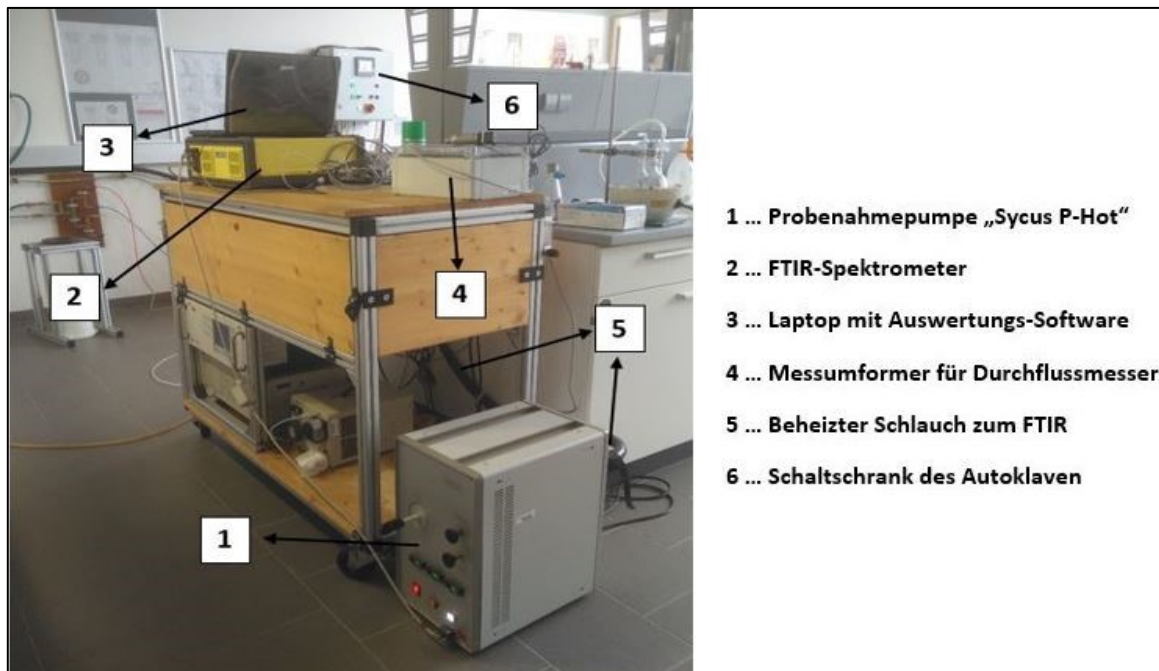


Abbildung 20: FTIR und seine Komponenten

4.1.4 Herstellung einer Biomassesuspension

Zur Herstellung der Suspensionen wurde ein Dispergiergerät des Typs Art-Micra D-8 von der Firma „Micra“ genutzt. Weiters wurde ein Messbecher, ein Glasstab, eine 100 ml – Pipette und destilliertes Wasser benötigt. Zum Wiegen der Proben wurde bei allen Versuchen eine Waage vom Typ PB1502 der Firma „METTLER TOLEDO“ mit einer Genauigkeit von 0,01g genutzt.

4.1.5 Probengewinnung

Für die Probengewinnung wird als Lösungsmittel Dichlormethan der Firma „Carl Roth“ verwendet. Dichlormethan ist eine klare Flüssigkeit, leicht flüchtig und hat unter atmosphärischen Bedingungen seinen Siedepunkt bei 40°C. Es besitzt eine Dichte von 1330 kg/m³ und hat eine Wasserlöslichkeit von 13,2 g/l bei Raumtemperatur.

Für die Filterung der Proben werden durchwegs Schwarzband-Filterpapiere (Typ „Whatman™ 589/1“) mit einem Durchmesser von 125 mm der Firma „GE Healthcare Life Sciences“ verwendet. Für alle Trocknungsvorgänge innerhalb der Versuche wird ein Trockenschrank der Firma „Memmert“ benutzt. Während der Destillation wird eine Heizplatte vom Typ IKA RET Basic eingesetzt. Weitere Laborgerätschaften während der Probengewinnung sind ein 1000 ml Scheidetrichter, mehrere 250 ml Kegelkolben, Messbecher und Glasrichter, Magnetrührer, Glasstabrührer, ein Rundkolben und ein Doppelmantelwärmetauscher. Zudem werden kleine

Probenvials mit Verschluss verwendet um die biocrude-Proben für spätere Analysen zu archivieren.

4.1.6 Extraktion von Lipiden

Zur Extraktion der Lipide wird eine Soxhlet-Vorrichtung benutzt. Als Lösungsmittel wird n-Hexan der Firma „Carl Roth“ verwendet. Hexan hat einen Siedepunkt von 69°C und eine Wasserlöslichkeit von 9 mg/l bei Raumtemperatur. Zur Temperierung des Lösungsmittels wird der Kolben in einen Ölbad (Thermal HS von der Firma „Julabo GmbH“) gestellt, welches auf einer Heizplatte vom Typ IKA RET Basic aufliegt. Die jeweiligen Proben werden in Extraktionshülsen (33x130 mm) von „Schleicher & Schuell“ überführt.

4.1.7 pH-Wert-Messung

Von den gewonnenen Wasserphasen wird der pH-Wert bestimmt. Dafür wird ein pH-Meter von der Firma „inoLab“ benutzt (pH/ION7320).

4.1.8 Reinigung der Gerätschaften

Die Reinigung von Autoklav und Laborgerätschaften wird mit Ethanol (Firma „AustrAlco“) und destilliertem Wasser durchgeführt. Ablagerungen werden mit Reinigungsbürsten und Papier entfernt. Alle Laborgerätschaften wie Kolben, Trichter etc. werden in einem Ultraschallbad (Bandelin Sonorex) zusätzlich gereinigt.

4.2 Verwendete Biomasse-Proben

Die verwendeten Biomasse-Proben für die Versuche sind:

- Klärschlamm aus der Kläranlage Knittelfeld (KS Knittelfeld)
- Klärschlamm aus der Kläranlage Lannach (KS Lannach)
- Fettabscheider aus Lannach (FA Lannach)
- Küchen- und Speiseabfälle (zukünftig als Speisereste oder SR Lannach bezeichnet) aus Lannach
- Baum- und Strauchschnitt (zukünftig als Grünschnitt oder GS Lannach bezeichnet) aus Lannach
- Algenpulver von Typ Chlorella bereitgestellt von „ecoduna“

Die gewählten Biomasse-Proben sind für eine hydrothermale Behandlung interessant, da sie übers Jahr in großen Mengen anfallen. Tabelle 9 gibt die Elementaranalyse und die Heizwert-Bestimmung der verwendeten Proben wieder. Der Klärschlamm aus Knittelfeld wurde nicht analysiert, da Versuche mit jener Probe zu einen früheren Zeitpunkt stattfanden. Die Analyse-Werte wurden vom Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) ermittelt. Auf den kommenden Seiten folgt eine Beschreibung der verwendeten Proben:

Tabelle 9: Elementaranalyse und Heizwert der verwendeten Biomasse-Proben

Biomasse	Hu	C	O	H	N	S	TS	TOC
	[MJ/kg TS]	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	%	%TS
Chlorella ecoduna	14,02	32,62	57,06	4,91	4,89	0,52	-	-
Klärschlamm Knittelfeld	-	-	-	-	-	-	-	-
Klärschlamm Lannach	12,10	29,67	61,28	4,30	3,65	1,10	30,70	29,50
Grünschnitt Lannach	8,10	22,23	73,79	2,63	1,17	0,18	69,50	17,23
Speisereste Lannach	19,80	48,12	41,96	7,03	2,71	0,18	43,20	43,30
Fettabscheider (im ölfreien Feststoff)	20,70	48,15	41,07	6,51	3,94	0,33	16,80	45,86
Fettabscheider (im Feststoff mit Ölrückstand)	30,50	65,17	22,96	10,11	1,61	0,15	-	61,54
Fettabscheider (im Ölanteil)	35,10	65,73	22,79	11,32	0,13	0,03	-	67,13

Klärschlamm

Klärschlamm ist generell eine Mischung aus Fest- und Flüssigstoffen, die bei Abwasserreinigung durch Sedimentation gewonnen wird. Es wird zwischen Rohschlamm und behandeltem (stabilisiertem) Klärschlamm unterschieden. Durch aerobe oder anaerobe Stabilisierung des Rohschlammes erhält man einen weniger geruchsintensiven Klärschlamm (behandelter Klärschlamm). Der Klärschlamm ist dunkel gefärbt und reich an Nährstoffen, da die Bakterien in der biologischen Stufe die Abwasserinhaltsstoffe zum Aufbau der Biomasse verwenden. Durch Flockung und Fällung mit Hilfsstoffen wie Eisen(III)-chlorid (FeCl_3) wird der Schlamm so aufbereitet, dass er beispielsweise durch Zentrifugen- oder Siebbandanlagen auf Feststoffgehalte (TS-Gehalte) von bis zu 35 % entwässert werden kann. Klärschlamm enthält Stoffe, die für Umwelt und Mensch problematisch sein können, wie z.B. Schwermetalle (Bertsche et al. (2005)).

Vom AVAW wurde der Klärschlamm aus Lannach analysiert. Er hatte eine dunkelbraune, homogene Konsistenz und eine mittlere Korngröße von unter 2mm vor der Aufbereitung. Der Klärschlamm war anaerob stabilisiert und hatte einen hohen Wassergehalt von 69,30%. Durch seinen hohen Sauerstoffgehalt (61,28%) besitzt er einen niederen Heizwert (12,10 MJ/kg TS). Der Schwefelgehalt ist verhältnismäßig hoch mit 1,10%. Abbildung 21 zeigt die Probe nach der Aufbereitung.

Der Klärschlamm aus Knittelfeld war ein anaerob stabilisierter Schlamm nach der Faulung. Er hatte einen Wassergehalt von ca. 10% und eine Korngröße von unter 2mm (siehe Abbildung 40).

Baum- und Strauchschnitt

Als Baum- und Strauchschnitt (Grünschnitt) werden frisch geschnittene, wenig oder nicht verholzte Pflanzenreste bezeichnet. Ein Bestandteil der Zellwände von Gras ist Rohfaser, welche in die Komponenten Zellulose, Hemicellulose und Lignin unterteilt ist. Der prozentuale Anteil von Eiweiß in der Trockenmasse beträgt etwa 5-25%. (K&M E-Business GmbH)

Die Probe Grünschnitt stammt hat von allen Proben den höchsten Sauerstoffgehalt (73,79%) und somit den niedrigsten Heizwert (8,10 MJ/kg TS). Grünschnitt besitzt im Vergleich niedrige Stickstoff- und Schwefelgehalte (1,17% und 0,18%) und den geringsten Wassergehalt mit 30,50%. Die Probe hatte vor der Aufbereitung eine durchschnittliche Korngröße von unter 5 cm und erschien optisch als eine bräunliche, homogene, faserige Mischung. In Abbildung 21 ist die Probe nach der Aufbereitung zu sehen.



Abbildung 21: Zur Pulverform aufbereitete Proben: Klärschlamm aus Lannach (links) und Grünschnitt (rechts)

Küchen- und Speiseabfälle

Als Küchen- und Speiseabfälle (Speisereste) bezeichnet man Reste von Lebensmitteln, die für den menschlichen Verzehr vorgesehen waren und bei der Zubereitung oder nach dem Servieren übrig geblieben sind. Die Zusammensetzung von Speiseresten unterliegt starken Schwankungen. Sie besitzen aber in der Regel einen hohen Lipidgehalt, was sie für eine Verwendung für HTL interessant macht. Eine experimentelle Bestimmung des Lipidgehalts der verwendeten Probe findet sich in Kapitel 5.2.1.

Die Speisereste stammten aus einer Speiserestesammlung (Gastro-Tour bei Gastro-Großbetrieben). Die analysierte Probe Speisereste hat einen Heizwert von 19,80 MJ/kg TS und einen hohen Kohlenstoff-Gehalt von 48,12%. Der Wassergehalt der Probe war 56,80%. Die Probe besitzt einen Sauerstoffgehalt von 41,96% und einen hohen Wasserstoffgehalt von 7,03%. Die Probe hatte vor der Aufbereitung eine durchschnittliche Korngröße von unter 5cm und eine bräunliche Konsistenz. Abbildung 22 visualisiert die Probe nach der Aufbereitung.



Abbildung 22: Speisereste nach der Aufbereitung vom AVAW

Fettabscheider

Fettabscheider trennen Fette und Öle vom Abwasser. Fett schwimmt aufgrund seiner geringeren Dichte auf, sammelt sich auf der Oberfläche und kann entnommen werden. Das öl- und fettfreie Abwasser fließt in den die Abwasserreinigung.

Die Fettabscheider-Probe stammt aus der Reinigung einer Fettabscheideranlage eines Gastronomiebetriebes (aus dem Einkaufszentrum „Murpark“ Graz). Nach Biller und Ross (2011) eignen sich Fette am besten zur Umwandlung zu biocrude. Die Probe Fettabscheider hat einen sehr hohen Wassergehalt von 83,2%. Sie besteht nach der Trocknung aus einem Öl-Anteil von 88,1% und einem Feststoffanteil von 11,9%, welche separat analysiert wurden. Die Mischung aus den beiden Bestandteilen des Fettabscheiders besitzt einen hohen Heizwert von 30,50 MJ/kg TS, was sich auf den hohen Kohlenstoffgehalt (65,17%) und den niedrigen Sauerstoffgehalt (22,96%) zurückführen lässt. Schwefel- und Stickstoffgehalte sind verhältnismäßig niedrig. Der Wasserstoffgehalt ist mit 10,11% der höchste aller verwendeten Proben.

4.3 Beschreibung der Versuchsdurchführung

In diesem Unterkapitel wird auf alle Prozessschritte der einzelnen Versuche eingegangen von der Aufbereitung der biogenen Reststoffe bis zur Analytik der biocrude Proben. Abbildung 23 gibt die gesamten Prozessschritte wieder.

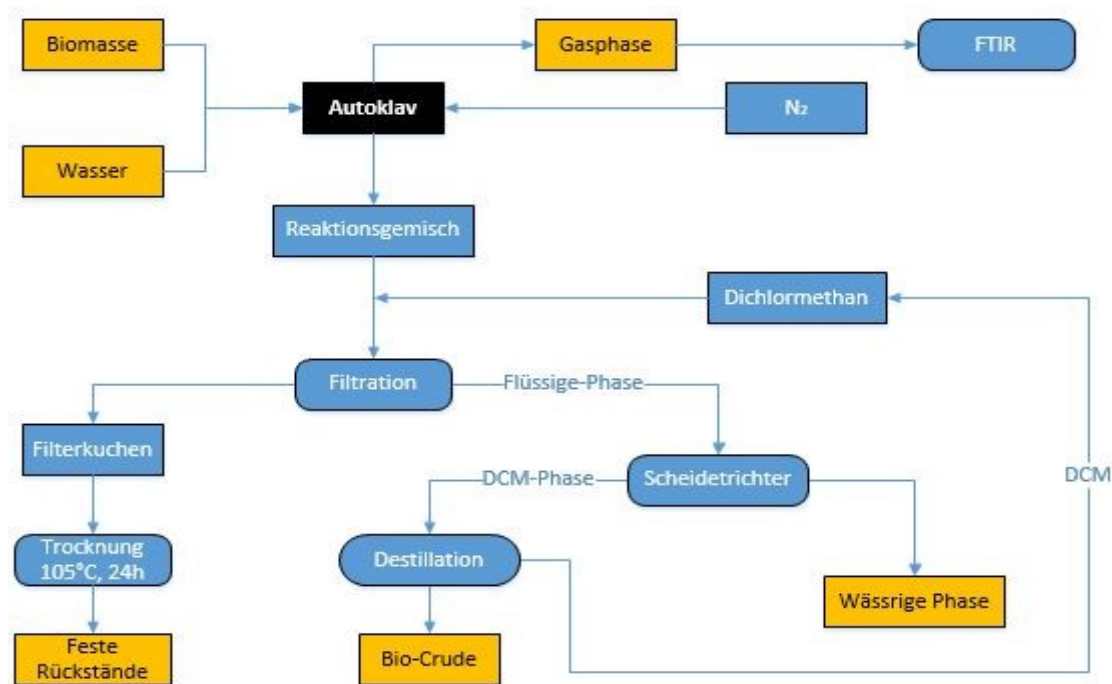


Abbildung 23: Prozessschema der einzelnen Verfahrensschritte

4.3.1 Aufbereitung der Proben

Die Proben für die einzelnen Versuche müssen zunächst aufbereitet werden und können nicht direkt im Autoklaven in ihrer Ursprungsform eingesetzt werden. Dieser Schritt ist notwendig, um ein genaues Verhältnis zwischen Biomasse und Wasser einstellen zu können. Des Weiteren müssen die Proben möglichst homogen zerkleinert sein, so dass Suspensionen gebildet werden können. Zu grobe Bestandteile in einer Probe könnten die Kühlschleife oder den Rührer während des Versuches beschädigen.

Die Proben Klärschlamm, Grünschnitt, Speisereste und Fettabseider wurden am Standort Lannach der Firma Saubermacher (Hr. Lichtenegger) abgeholt und in 10l-Eimer nach Leoben transportiert. Der Klärschlamm aus der Kläranlage Knittelfeld wurde separat in einer trockenen Form mit Korngrößen von >1 mm bereitgestellt. Alle Proben wurden einen Tag vor Abholung von ihren jeweiligen Sammelchargen abgezogen. Damit wurde weitgehend sichergestellt, dass die Proben frisch, nicht vergoren und weitgehend repräsentativ sind. Die Proben wurden am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) tiefgefroren, um bis zu ihrer Verarbeitung einem einsetzenden Vergärungsprozess entgegen zu wirken. Die Proben wurden anschließend getrocknet und auf eine Korngröße von ca. 1µm gemahlen. Über Gravimetrie wurde der Wassergehalt der Proben bestimmt. Anschließend wurde eine Teilmenge der jeweiligen Proben zur Analyse abgezogen (Elementaranalyse, pH-Wert, Heizwertbestimmung). Die detaillierten Ergebnisse der jeweiligen Proben sind im Anhang A-D ersichtlich.

Die Probe Fettabseider (Anhang B) erforderte eine erweiterte Aufbereitung. Aufgrund der großen Menge an Öl in der Probe war keine herkömmliche Probenaufbereitung möglich. Die

Probe wurde zunächst getrocknet, sodass Feststoff und Öl separat zurückblieben. Der Feststoff wurde anschließend mit Hexan gewaschen, sodass der gebundene Öl-Anteil ins Hexan überging. Das Hexan wurde in einen nächsten Schritt vom Öl-Anteil getrennt. Somit wurden zwei Proben nach der Aufbereitung gewonnen: ein Öl-freier Feststoff und ein Öl-Anteil (siehe Abbildung 24). Der Ölgehalt in der trockenen Probe war 88,1% bei einem Feststoffanteil von 11,9%. Die separierte Öl- und Feststoffphase wurde anschließend in diesem Verhältnis zu einer einzigen Probe zusammengemischt, welche den Ausgangsstoff für die Versuche mit Fettabscheider darstellte.



Abbildung 24: Öl-freier Feststoff (links) und Öl-Anteil (rechts) der Fettabscheider-Probe

Der Wassergehalt der aufbereiteten Proben vom AVAW wurde nochmals bestimmt, da sich in den meisten Proben noch eine gewisse Restfeuchte befand. Zur Bestimmung des Wassergehaltes w wird ein Teil der jeweilig, aufbereiteten Proben in einen Trockenschrank bei 105°C für 24h gegeben. Die Probe befindet sich dabei in einer Glasschale, welche zuvor mit und ohne Probe (m_{feucht}) gewogen wurde. Nach Ablauf der 24h wird die Probe aus dem Trockenschrank genommen und wiederum gewogen (m_{trocken}). Die Differenz gibt den Wassergehalt der Probe wieder nach der Formel:

$$w = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{feucht}}} * 100$$

4.3.2 Herstellung einer Biomassesuspension

Zur Herstellung einer Biomassesuspension musste das Volumen und somit der Füllgrad des Autoklaven bestimmt werden. Der Füllgrad selbst gibt das Verhältnis von Wasservolumen zu Gesamtvolumen im Autoklaven wieder. Abbildung 25 stellt die Abhängigkeit des Füllgrad von Temperatur und Druck in einen geschlossenen Raum dar.

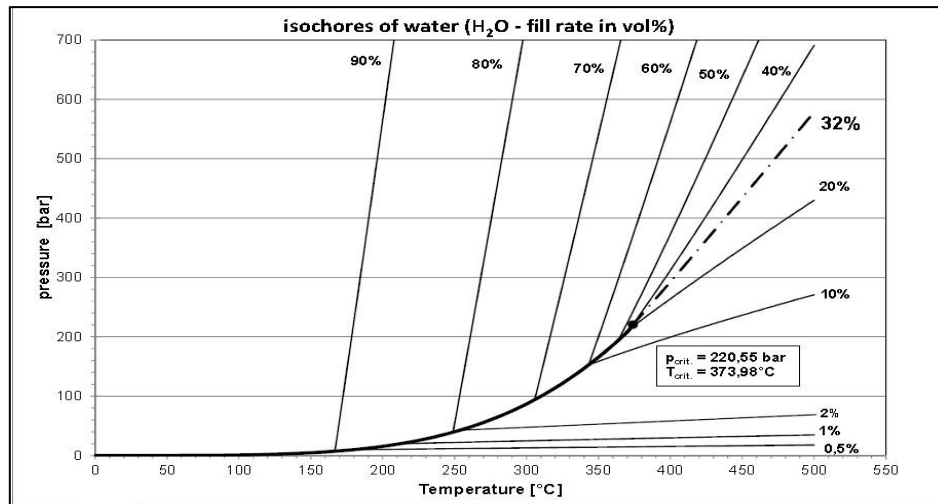


Abbildung 25: p-T-Diagramm und Darstellung der Isochoren von Wasser (Byrappa und Yoshimura (2001))

Für die gewählte Prozesstemperatur von 350°C, beträgt der Druck ca. 160 bar. Damit sind grob Füllgrade zwischen 10 und 50% möglich um gewünschte Prozessbedingungen zu erreichen. Für alle Versuche wurde ein Füllgrad von 40% angestrebt.

Zur Herstellung der Biomassesuspension wurde die jeweilige Probe in ein Becherglas gegeben und möglichst genau eingewogen. Ein TS-Gehalt von 10% wurden in den jeweiligen Biomassesuspensionen angestrebt. Der eingewogene Wert wurde notiert. Die Probe wurde anschließend mit 200 ml destilliertem Wasser vermengt und deren Gesamtgewicht protokolliert. Die Biomassesuspension wurde für 5 min mit einem Rührer homogenisiert und möglichst vollständig in den Stahleinsatz überführt (siehe Abbildung 26). Verluste der Biomassesuspension ergaben sich durch Anhaftungen im Becherglas sowie am Rührer oder am Messlöffel. Die Verluste im Messbecher wurden durch Wiegen ermittelt und wurden vermerkt.



Abbildung 26: Stahleinsatz

4.3.3 Aufbau des Autoklaven

Zu Beginn eines jeweiligen Versuches wurde die Gasanalytik in Betrieb genommen, um sicherzustellen, dass deren Aufheizvorgang auf 180°C rechtzeitig abgeschlossen ist. Die

Bombe wurde in den Heizmantel eingesetzt und der Stahleinsatz mit der Biomassesuspension in der Bombe platziert. Der Deckel wurde vorsichtig aufgesetzt, der Rührer mit Strom versorgt und mit einer Drehzahl von ca. 1000 U/min betrieben. Anschließend wurde der Deckel mit der Bombe verbunden (Schrauben mit je 120 Nm Drehmoment). Im nächsten Schritt wurden die verschiedenen Einbauten in den Deckel eingeschraubt und die Thermoelemente in Deckel und Heizmantel platziert. Die Kühlschläuche wurden an die Kühlmäntel angeschlossen und auf Leckagen getestet. Die Kühlschläuche für Gasentnahme, Sumpfentnahme und Rührer waren ab diesem Zeitpunkt bis zum Ende des Versuches in Betrieb. Ein Flaschendruckminderer wurde auf die Stickstoffflasche gesetzt und die Schläuche zu den Gasentnahmeventilen des Deckels verlegt, zwischen denen sich eine Bypassleitung befindet. Das Gas wurde auf einen geringen Durchfluss aufgedreht und läuft ca. 2 min über die Bypassleitung. Anschließend wurde der Bypass geschlossen und die Nadelventile des Autoklaven geöffnet. Der Autoklav wurde für mindestens 5 min mit Stickstoff gespült, um sicherzugehen, dass jegliche Luft im Autoklaven verdrängt wurde. Dann wurde die Bypassleitung wieder geöffnet und die Zu- und Ableitung des Autoklaven nacheinander geschlossen, damit sich kein Überdruck im Autoklaven bildet. Anschließend wurden über das Programm der Aufheizvorgang des Heizmantels und somit die Aufzeichnung der Versuchsdaten gestartet.

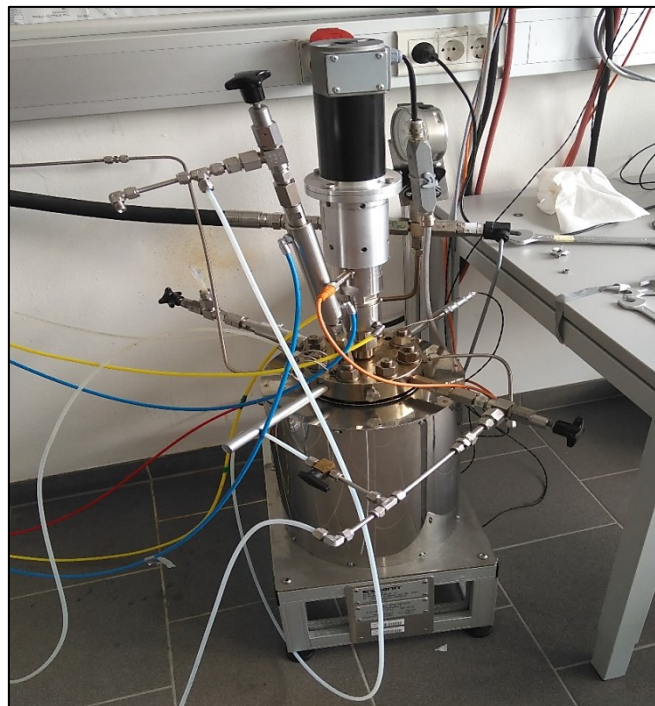


Abbildung 27: Fertig aufgebauter Autoklav mit Kühlschläuche und Entnahmeventile

4.3.4 Ablauf der Reaktion

Um eine für die Versuche notwendige Probenraumtemperatur von 350°C zu erreichen, wurde der Mantel des Autoklaven auf ca. 400°C aufgeheizt und auf dieser Temperatur konstant gehalten. Der Proberaum erfährt eine konstante Erwärmung bis zu ca. 300-310°C und nähert sich dann der Endtemperatur schrittweise an. Die Endtemperatur von 350°C wurde für 15 min.

gehalten und dann die Heizung ausgeschaltet. Gleichzeitig wurde die Kühlspirale im Probenraum mit kaltem Wasser durchspült, um eine raschere Abkühlung zu ermöglichen. Abbildung 28 gibt beispielhaft den Temperatur- und Druckverlauf für Versuch 9 wieder.

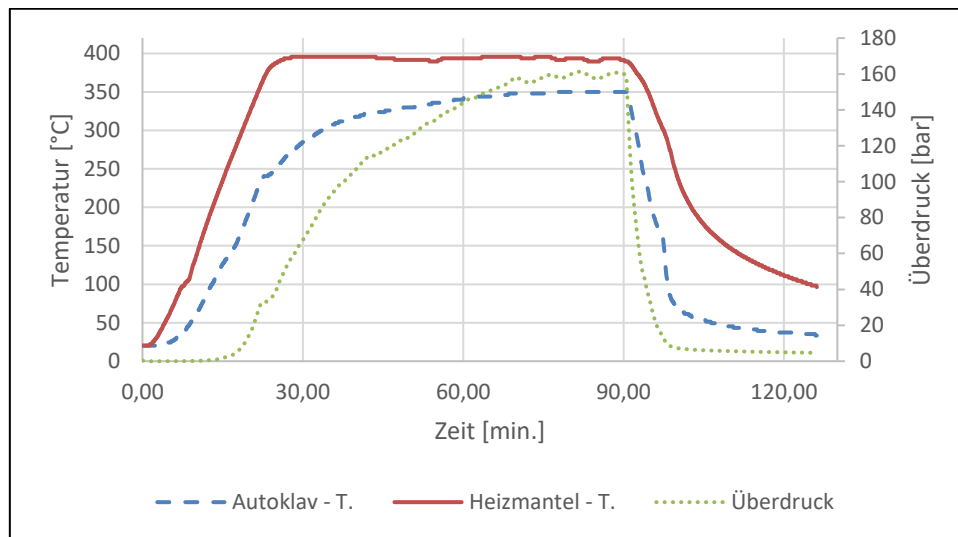


Abbildung 28: Temperatur und Druckverlauf während Versuch 9

Es ist ersichtlich, dass sich der Heizmantel rasch auf eine Temperatur um die 400°C aufheizt. Die Autoklaven-Temperatur zieht schrittweise nach und wird bei 350°C für ca. 15 min gehalten. Danach wird die Heizung ausgeschaltet und der Autoklav gekühlt. Nach der Abkühlphase verbleibt ein Überdruck im Autoklaven, welcher bei tieferen Temperaturen einen konstanten Wert einnimmt und durch die gebildete Gasphase während der HTL zustande kommt. Diese Gasphase wird im nächsten Schritt analysiert.

4.3.5 Gasanalytik

Abbildung 29 zeigt den Versuchsaufbau der Gasanalytik. Der Heizschlauch der Probenahmepumpe wurde mit der Gasentnahmestelle des Autoklaven verbunden. Der Gasschlauch am Ausgang des FTIR wurde unter den Abzug gelegt. Nachdem der Proberaum des Autoklaven auf unter 30°C abkühlte, wurde die zyklische Messung der Gasanalytik über die Software gestartet. Es werden nun die Konzentrationen der zuvor ausgewählten und zu analysierenden Gase im 5-Sekunden-Takt aufgenommen. Der Druckminderer an der Gasflasche wurde auf einen Durchfluss von etwa 5 l/min eingestellt, wobei der Stickstoff zunächst ausschließlich über die Bypassvorrichtung (Ventil 2) zum FTIR strömt, um einen Nullabgleich durchführen zu können. Ventil 1 war zu diesem Zeitpunkt geschlossen. Nachdem die Basissignale der im Versuchsaufbau vorhandenen Restluft abgeklungen waren, wurde Ventil 3 langsam geöffnet und der Überdruck der HTL-Gasphase langsam in den Trägergasstrom abgelassen. Dabei musste darauf geachtet werden, dass der Autoklav nicht zu schnell geöffnet wurde, da das FTIR die einzelnen Gaskomponenten nur in gewissen Konzentrationsbereichen genau erfassen kann.

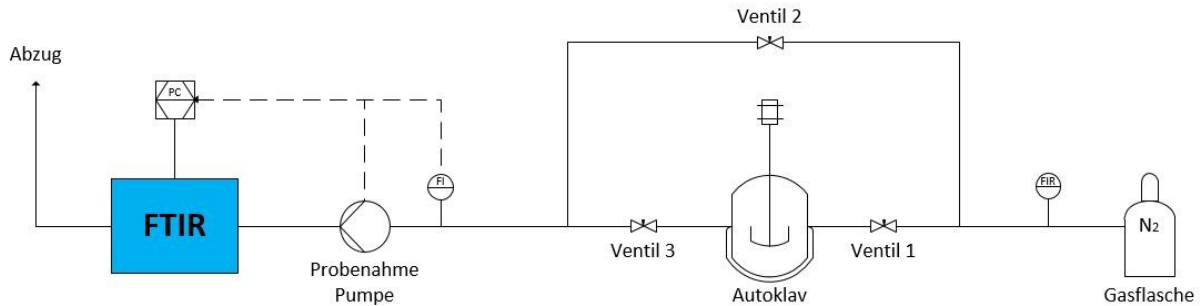


Abbildung 29: Prozessaufbau der Gasanalytik

Sobald Ventil 3 komplett geöffnet und der Überdruck abgebaut war, wurde Ventil 1 langsam geöffnet und ein Teil des Trägergasstroms durch den Autoklaven umgeleitet. Sobald Ventil 1 komplett geöffnet war und die Messwerte der restlichen Gaskomponenten, die sich im Kopfraum des Autoklaven gesammelt haben, abgeklungen waren, wurde Ventil 2 geschlossen. Auf Ende durchlief der ganze Stickstoffstrom den Autoklaven. Sobald alle gemessenen Signale (mit Ausnahme von H_2O), unter 20 ppm gefallen waren, wurde der Versuch beendet und der Trägergasstrom abgedreht. Die Auswertung der Gaskonzentrationen wurde anschließend gespeichert. Abbildung 30 gibt beispielhaft den Konzentrationsverlauf ausgewählter Gasbestandteile während Versuch 15 wieder. Die Konzentration wird in ppm angegeben, ausgenommen von CO_2 , welches in vol.-% gemessen wird. Die großen Konzentrationssprünge geben Aufschluss, wann die Ventile umgelegt wurden.

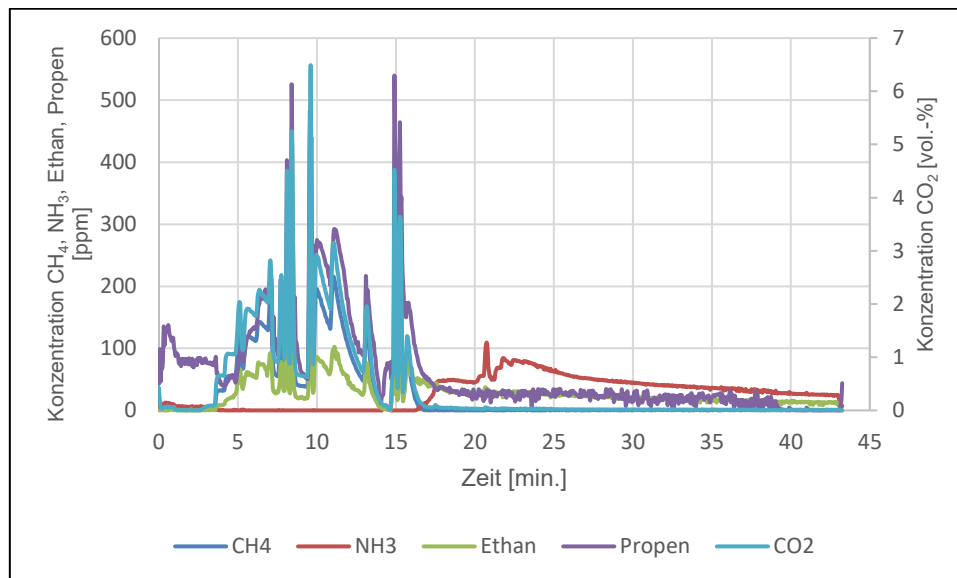


Abbildung 30: Beispielhafter Verlauf der Konzentration ausgewählter Gaskomponenten (FTIR-Messung) im Zuge eines Versuchs (Versuch 15)

4.3.6 Phasentrennung

Bei der hydrothermalen Verflüssigung entstanden vier Phasen: eine ölige, wässrige, gasförmige Phase und feste Rückstände. Die ölige Phase wurde mit dem schwach polaren

Lösungsmittel Dichlormethan gelöst. Sobald der Heizmantel auf 40°C abgekühlt war, wurden die einzelnen Einbauten des Deckels abgenommen und unter dem Abzug mit Dichlormethan ausgespült. Die Flüssigkeit wurde in einem Becherglas aufgefangen. Die Leitung zum analogen/digitalen Druckmesser wurde abgenommen und ebenfalls ausgespült. Anschließend wurde der digitale Druckmesser abmontiert und dessen Leitung von eventuellen Ablagerungen gesäubert. Die Schrauben des Deckels wurden geöffnet und der Deckel wurde behutsam auf den Aluminiumträger gehoben (siehe Abbildung 19 rechts). Der Stahleinsatz wurde mittels Schraubenzieher aus der Bombe gehoben und anschließend mit der Öffnung nach oben in ein Wasserbad gelegt. Dieser Schritt war essentiell, da die metallischen Oberflächen auf Raumtemperatur abgekühlt sein müssen. Andernfalls würde bei der Behandlung mit Dichlormethan, das Lösungsmittel schlagartig verdampfen (Siedepunkt bei 40°C bei 1 bar).

In den Öffnungen des Deckels, in welchen die einzelnen Einbauten hineingeschraubt sind, sowie auf der Kühlspirale und der Rührerwelle finden sich Anhaftungen und flüssige Rückstände (siehe Abbildung 31). Um Verluste der Produkte vorzubeugen wurden diese Bauteile soweit möglich mit DCM sorgfältig abgespült. Nachdem der Stahleinsatz abgekühlt war, wurde sein Inhalt in einen Messbecher gekippt. Das Innere des Stahleinsatzes wurde solange mit Dichlormethan ausgespült, bis nur noch eine klare Flüssigkeit aus dem Einsatz herausrinnt. Anbackungen am unteren Ende des Stahleinsatzes wurden mit einem Schraubenzieher gelöst.

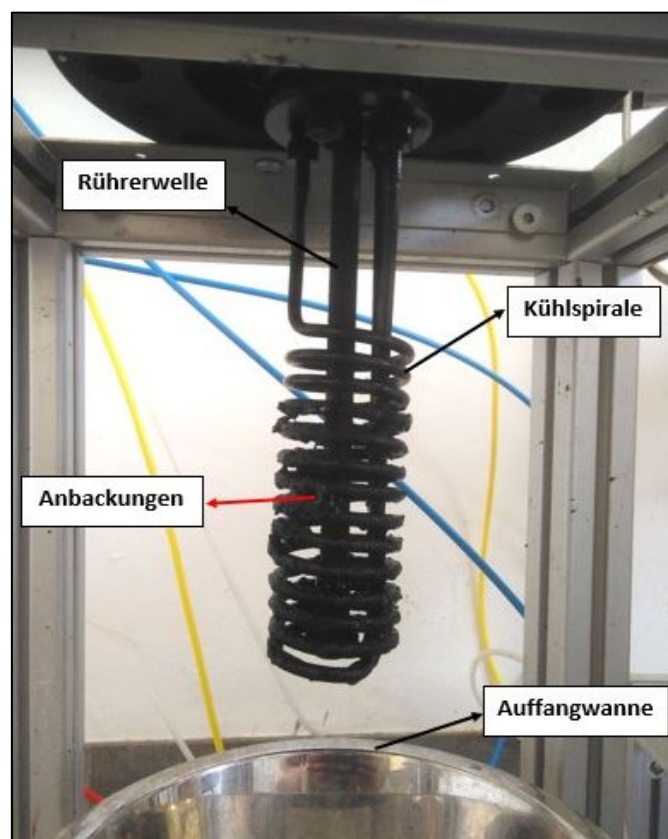


Abbildung 31: Anbackungen an der Kühlspirale

Im nächsten Schritt wurden die festen Rückstände von der flüssigen Phase getrennt. Dafür wurden mehrere Kolben mit Glastrichter vorbereitet und in die Trichter jeweils gefaltete Filterpapiere gelegt. Die Filterpapiere wurden zuvor bei 105°C für 3h getrocknet, anschließend nummeriert und gewogen. Das Produkt-Dichlormethan-Gemisch wurde nun auf die Filterpapiere aufgeteilt (siehe Abbildung 32). Da der Filtriervorgang sehr langsam vonstattengeht, wurde die Vorrichtung über Nacht stehen gelassen. Sobald in den Filterpapieren keine Flüssigkeit mehr zu sehen war, wurden die Filter mit Dichlormethan nachgespült bis ölige Rückstände im Filterkuchen gelöst wurden und nur noch klare Flüssigkeit durch die Filter durchtritt. Die Filter wurden anschließend in eine Auffangwanne gegeben und bei 105°C für 24h getrocknet. Anschließend wurden die Filter gewogen. Die Differenz zu den Leergewichten ergab den Anteil an festen Rückständen. In Anhang E findet sich eine Tabelle mit den jeweiligen Filtergewichten. Die Filter wurden anschließend in einen verschließbaren Plastikbeutel gegeben, beschriftet und archiviert.



Abbildung 32: Filtrierapparatur

Um das Filtrat nach der Feststoffabtrennung in eine DCM-Phase und eine wässrige Phase zu trennen, wurde ein Scheidetrichter verwendet. Der Inhalt der Erlenmeyer-Kolben wurde über einen Trichter in den Scheidetrichter überführt. Anschließend wurden die Messkolben wiederum mit Dichlormethan ausgespült und der Inhalt in den Scheidetrichter gegeben, sodass etwaige Verluste minimiert werden konnten. Der Scheidetrichter wurde für 1 min. geschüttelt und für eine Zeit von 30 min stehen gelassen, sodass eine klare Phasentrennung einsetzte (siehe Abbildung 33).

Die ölige Phase mit Dichlormethan, welche sich im unteren Bereich des Scheidetrichters sammelte, wurde in einen Sumpfkolben überführt. Anschließend wurde die im Scheidetrichter verbleibende, wässrige Phase erneut mit Dichlormethan vermengt, um etwaige Restbestandteile an Biocrude zu extrahieren. Nach Ablassen des neuerlich abgesetzten Dichlormethans in den Sumpfkolben, wurde die wässrige Phase in einen Glasbehälter mit

Schraubverschluss gegeben, beschriftet und archiviert. Von den wässrigen Proben wurde zu einem späteren Zeitpunkt der pH-Wert bestimmt.

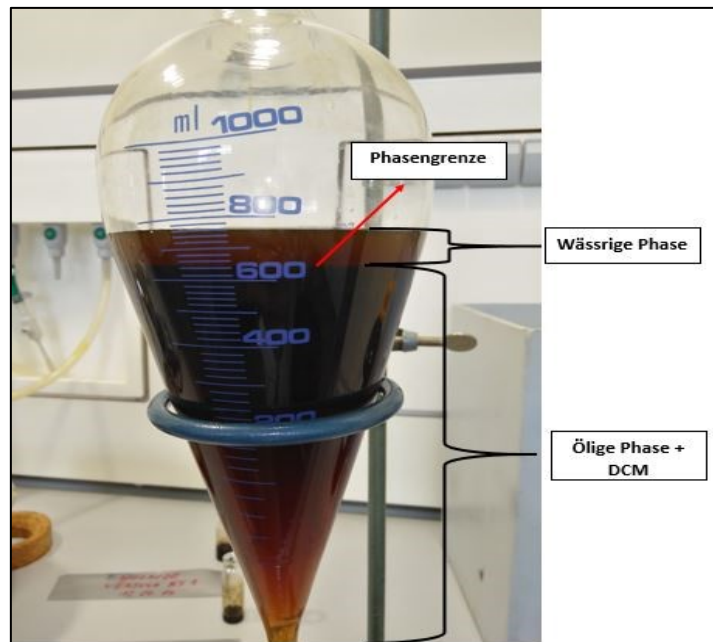


Abbildung 33: Scheidetrichter mit Phasentrennung

Als letzter Schritt erfolgte die Trennung der öligen Phase vom Dichlormethan und somit die Rückgewinnung des Lösungsmittels. Der Sumpfkolben, in welcher sich die DCM/biocrude-Mischung befand, wurde in ein Wasserbad gegeben, welches auf einer Heizplatte auflag. Die Heizplatte wurde auf 100°C temperiert. In den Destillatkolben wurde ein Magnetrührer gegeben, um die Mischung in Bewegung zu halten. Das Dichlormethan ist die leichter flüchtige Komponente. Es verdampfte, kondensierte in der Destillierbrücke (Liebigkühler) und tropfte anschließend in den Destillatkolben. In Abbildung 34 ist der Aufbau der Destillationsvorrichtung abgebildet.

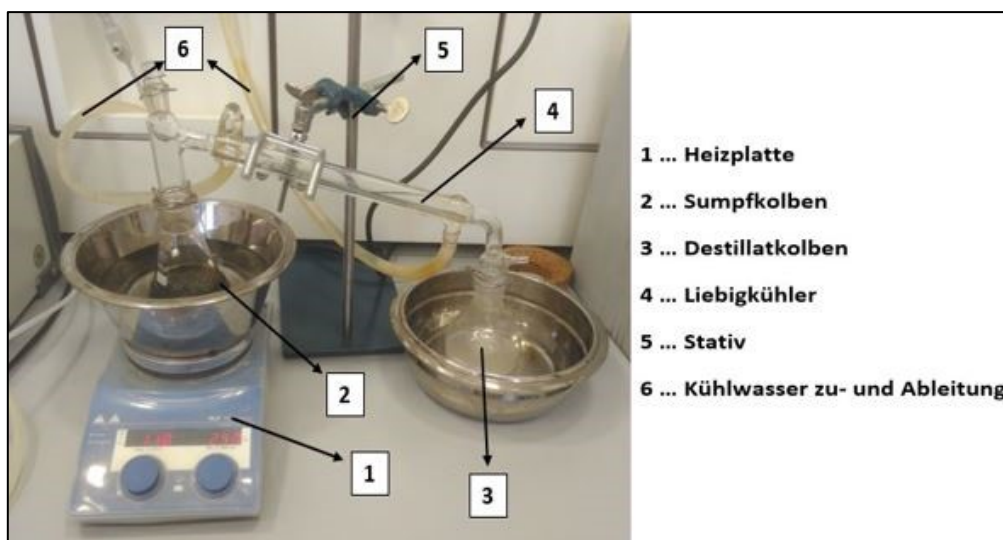


Abbildung 34: Destillation des Dichlormethans

Nach der Destillation befand sich nur noch die ölige Phase, bzw. das biocrude im Sumpfkolben. Es blieb als zähflüssige, dunkle Phase zurück (siehe Abbildung 35). Um Restanteile an Dichlormethan im Sumpfkolben auszuschließen, wurde die Probe neuerlich mit Dichlormethan vermengt und in ein Becherglas überführt, welches zuvor gewogen wurde. Im Becherglas wurde das biocrude/DCM-Gemisch bis zur Gewichtskonstanz unter dem Abzug gelagert.

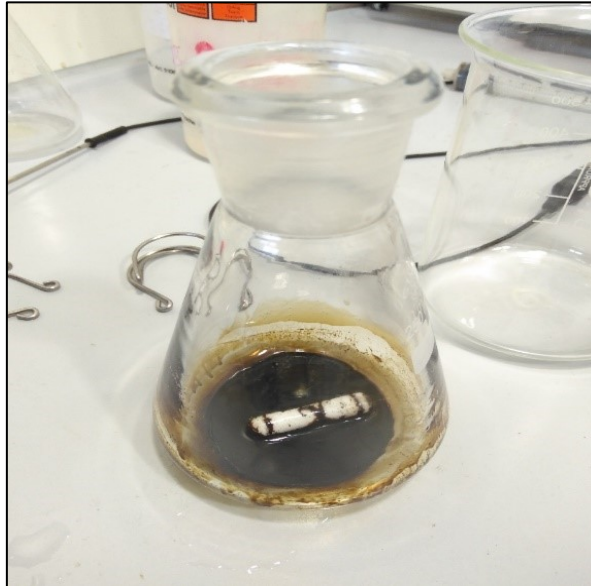


Abbildung 35: Biocrude im Sumpfkolben nach der Destillation

Die biocrude-Masse wurde über Differenzmessung bestimmt, bevor das biocrude auf kleinere Probenvials aufgeteilt wurde. Diese wurden versiegelt, beschriftet und archiviert (siehe Abbildung 36).

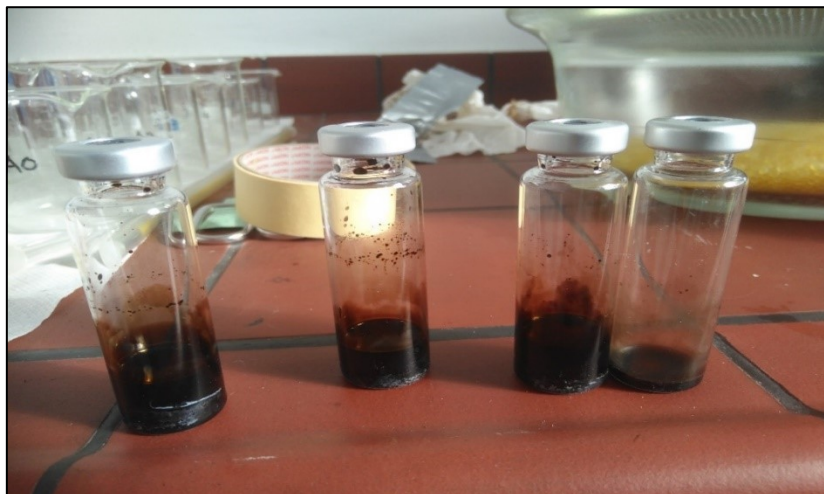


Abbildung 36: Probenvials mit Dichlormethan-freiem biocrude

4.3.7 Reinigung und Wartung

Nach jedem Versuch wurden alle Einbauten des Deckels, der Deckel selbst und die Bombe mit Ethanol, destilliertem Wasser und Druckluft gespült. Bauteile mit hartnäckigen

Anhaftungen wurden ins Ultraschallbad gelegt. Dies war essentiell, da Verschmutzungen die Ergebnisse der nachfolgenden Experimente verfälschen würden. Alle verwendeten Glasgeräte wurden ebenfalls mit Ethanol und destilliertem Wasser gereinigt und anschließend im Ultraschallbad gesäubert. Der Stahleinsatz wurde über Nacht im Ultraschallbad gereinigt, um die groben Anbackungen am Boden zuverlässig zu entfernen.

4.4 Ermittlung der Lipidgehalte

Nach Biller und Ross (2011) eignen sich Fette, bzw. Lipide am besten zur Umwandlung zu biocrude. Der Lipidgehalt gibt daher Aufschluss über die potentielle biocrude-Ausbeute einer Probe. Zur Bestimmung des Lipidgehalts der Klärschlamm-Proben aus Lannach und Knittelfeld sowie der Grünschnitt- und Speiserestproben wurde eine Soxhlet-Extraktion durchgeführt. 20-30g der jeweiligen getrockneten, gemahlene Probe wurden in eine Extraktionshülse eingewogen. Als Lösungsmittel wurde n-Hexan verwendet. Die Extraktionshülse wurde in den Soxhlet-Aufsatz platziert und das Hexan im unteren Kolben mittels Ölbad auf eine Temperatur von ca. 70°C erwärmt. Das Hexan verdampfte, kondensierte am Rückflusskühler und tropfte in die Extraktionshülse. Dabei wurden die Lipide durch das Hexan aus der Probe extrahiert. Ab einem gewissen Füllstand im Soxhlet-Aufsatz floss das Hexan wieder in den Kolben zurück und der Prozess begann erneut. Ein Aufbau der Soxhlet-Extraktion findet sich in Abbildung 37.

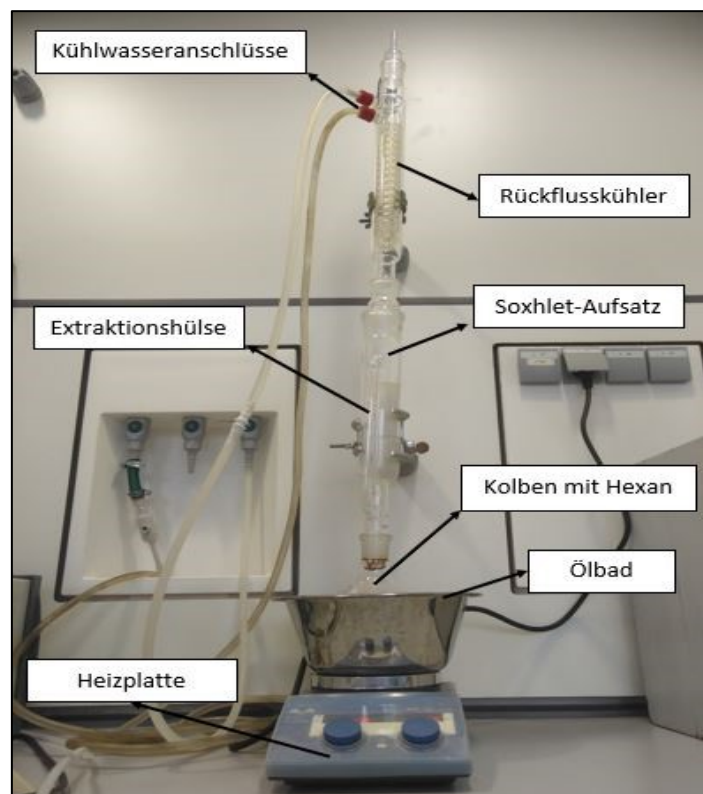


Abbildung 37: Soxhlet-Extraktion

Die Soxhlet-Extraktion wurde für 24h unter dem Abzug durchgeführt. Anschließend wurde das n-Hexan durch Destillation wieder zurückgewonnen, der verbleibende Rest im Sumpfkolben (= herausgelöste Lipide) verwogen und deren Anteil an der Trockenmasse der Probe bestimmt.

4.5 Analyse der biocrude-Proben

Die Probenvials mit den biocrude-Proben aller Versuche wurden dem Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft und dem Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik zur Heizwert- und Elementaranalyse (C,O,H,N,S) übergeben. In einem Großteil der Probenvials befanden sich 2-Phasen-Gemische: eine zähflüssige Phase und fluide Phase. Die hochviskose Phase ist das biocrude. Die fluide Phase war hingegen ein Gemisch aus biocrude und Resten von Dichlormethan, welches sich nicht verflüchtigt hatte. Um den Dichlormethan-Anteil in den biocrude Proben zu entfernen, wurden die Probenvials offen in einem Ofen bei 60°C für eine Woche gelagert und anschließend erst analysiert.

4.6 Auswertung

Es folgt eine Beschreibung der Rechengänge zur Auswertung der Versuche. Die Berechnungsgrundlage zwischen den Versuchen mit Ausgangsbiomasse und den Mix-Versuchen unterscheidet sich geringfügig. Die Berechnungen werden exemplarisch für die Referenzversuche „Versuch 14 – Speisereste Lannach“ (zukünftig „Versuch 14“) und „Versuch 15 – Mix: Speisereste Lannach und Chlorella“ (zukünftig „Mix-Versuch 15“) veranschaulicht.

4.6.1 Einwaage

Der Trockensubstanzgehalt der Biomassesuspension ist das Verhältnis von Trockenmasse zur Gesamtmasse. Dieser ist wie folgt definiert:

$$TS = \frac{\text{Trockenmasse}}{\text{Gesamtmasse}} = \frac{m_{ft} \cdot (1-w)}{m_w + m_{ft}} \quad \text{Formel 4-1}$$

w ... Probenwassergehalt

m_w ... zugefügte Wassermasse

Durch Umformen erhält man die feuchte, einzuwiegende Probemasse:

$$m_{ft} = \frac{TS * m_w}{1 - w - TS} \quad \text{Formel 4-2}$$

Die verwendeten Speisereste haben einen Wassergehalt von 5,33%. Der Trockensubstanzgehalt soll 10% betragen. Die zugefügte Menge an destilliertem Wasser liegt zwischen 199 - 200 g ($\rho_w \sim 1 \text{ g/cm}^3$). Somit ergibt sich für Versuch 14:

$$m_{ft,14} = \frac{0,10 * 199 \text{ g}}{1 - 0,0533 - 0,10} = 23,50 \text{ g}$$

Für den Mix-Versuch 15 wird eine 50:50 Mischung zwischen Speiseresten und Chlorella ecoduna hergestellt. Das getrocknete Chlorella ecoduna-Pulver besitzt einen Wassergehalt von 4,28% (Janz (2017)). Bei den Mischversuchen wird je nach Probenart die einzuwiegende Masse separat berechnet.

$$m_{ft,15,Speisereste} = \frac{0,10 * 199 \text{ g}}{1 - 0,0533 - 0,10} * 0,5 = 11,75 \text{ g}$$

$$m_{ft,15,Chlorella\ ecoduna} = \frac{0,10 * 199 \text{ g}}{1 - 0,0428 - 0,10} * 0,5 = 11,61 \text{ g}$$

$$m_{ft,15,gesamt} = m_{ft,15,Speisereste} + m_{ft,15,Chlorella\ ecoduna} = 11,61 \text{ g} + 11,75 \text{ g} = 23,36 \text{ g}$$

4.6.2 Füllgrad

Um die notwendigen Druck- und Temperaturbedingungen für die hydrothermale Verflüssigung der Proben im Autoklaven zu erreichen(siehe Kapitel 4.3.2), wurde ein Füllgrad um die 40% angestrebt. Aufgrund des geringen Anteils an TS in den Gemischen, wird die Trockensubstanz in der Berechnung des Volumens vernachlässigt. Die Menge an destilliertem Wasser wird mit m_W gekennzeichnet. Die Bombe im Autoklav selbst besitzt ein Volumen von 600 ml (V_{Bombe}), der Stahleinsatz (Werkstoff 1.4571) hat eine Masse von 928,6 g ($m_{Stahleinsatz}$) und eine Dichte von 8000 kg/m³($\rho_{Stahleinsatz}$). Zuerst wird das Volumen bestimmt, welches der Stahleinsatz in der Bombe einnimmt.

$$V_{Stahleinsatz} = \frac{m_{Stahleinsatz}}{\rho_{Stahleinsatz}} = \frac{928,6 \text{ g}}{1000 * 8000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} * 10^6 = 116,075 \text{ ml} \quad \text{Formel 4-3}$$

Der Füllgrad wird nun wie folgt berechnet:

$$Füllgrad = \frac{m_W}{(V_{Bombe} - V_{Stahleinsatz})} * 100 \quad \text{Formel 4-4}$$

Für den Versuch 14 ergibt sich daher folgender Füllgrad:

$$Füllgrad_{14} = \frac{199,19 \text{ ml}}{(600 \text{ ml} - 116,075 \text{ ml})} * 100 = 41,16 \%$$

4.6.3 Biocrude

Die Bestimmung des Anteils an gewonnenem biocrude ($m_{biocrude}$) erfolgt durch Differenzwiegung. Es wurde immer das leere Becherglas ($m_{Becherglas}$) verwogen und dann das Gewicht mit der biocrude ($m_{Becherglas + biocrude}$) bestimmt.

$$m_{Biocrude} = m_{Becherglas+biocrude} - m_{Becherglas}$$

Formel 4-5

Für den Mix-Versuch 15 ergab sich folgende Ölausbeute:

$$m_{biocrude} = 105,05 \text{ g} - 102,07 \text{ g} = 2,98 \text{ g}$$

Im nächsten Schritt wird der prozentuelle Anteil an trockener Biomasse bestimmt (biocrude-Ausbeute):

$$BiocrudeAusbeute = \frac{m_{biocrude}}{m_{ft} * (1 - w)}$$

Ergibt für den Mix-Versuch 15 z.B. eine Ausbeute von:

$$BiocrudeAusbeute = \frac{2,98 \text{ g}}{22,26 \text{ g}} * 100 = 13,39 \%$$

4.6.4 Filtrerrückstand

Die Masse des Filtrerrückstands wird wie beim biocrude durch Differenzwägung bestimmt. Die leeren Filter werden getrocknet, beschriftet und gewogen ($m_{Filter, leer}$). Nach der Filtrierung, werden die Filter erneut getrocknet und verwogen ($m_{Filter, voll}$). Es wird die Masse des Filtrerrückstands ($m_{Filtrerrückstand}$) und deren prozentueller Anteil an Trockenmasse (Filtrerrückstand-Ausbeute) bestimmt.

$$m_{Filtrerrückstand} = \sum m_{Filter,voll} - \sum m_{Filter,leer}$$

$$FiltrerrückstandAusbeute = \frac{m_{Filtrerrückstand}}{m_{ft} * (1 - w)}$$

Für Mix-Versuch 15:

$$m_{Filtrerrückstand} = 15,01 \text{ g} - 9,35 \text{ g} = 5,66 \text{ g}$$

$$FiltrerrückstandAusbeute = \frac{5,66 \text{ g}}{22,26 \text{ g}} * 100 = 25,43 \%$$

4.6.5 Gasphase

Die Daten der Gasanalytik werden über die Software Calcmet als txt-Datei abgespeichert und in Microsoft Excel ausgewertet. Für jeden Messpunkt (alle 3 s aufgenommen) werden der Volumenstrom \dot{V} , die Konzentrationen der analysierten Komponenten $c_{i,j}$ und der Druck aufgezeichnet. Alle Konzentrationen werden in ppmv ausgegeben, bis auf H₂O, CO₂ und CO welche in vol.-% angegeben werden. Als erster Schritt wird für jeden Messpunkt j das entstandene Volumen V der Komponente i in l ermittelt.

Für Komponenten in vol.-%:

$$V_{i,j} = \frac{\dot{V}_j * c_{i,j} * \Delta t_j}{100} \quad \text{Formel 4-6}$$

Für Komponenten, die in ppmv:

$$V_{i,j} = \frac{\dot{V}_j * c_{i,j} * \Delta t_j}{1000000} \quad \text{Formel 4-7}$$

Im Versuch 14 entstanden beispielsweise zwischen 18:00:00 und 18:00:03 (Messwert 117):

$$V_{CO_2} = \frac{5,09 \frac{l}{min} * 0,0782 \text{ vol. } \% * 3s}{100 \text{ vol. } \% * 60 \frac{s}{min}} = 0,000199 \text{ l } CO_2$$

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

$$V_{i,ges} = \sum_j V_{i,j} \quad \text{Formel 4-8}$$

Für CO₂:

$$V_{CO_2,ges} = \sum_j V_{CO_2,j} = 0,191 \text{ l}$$

Das gesamte, während der HTL gebildete Gasvolumen wird durch Summation über alle Komponenten erhalten:

$$V_{ges} = \sum_i \sum_j V_{ij} \quad \text{Formel 4-9}$$

Für Versuch 14 ergibt das:

$$V_{ges} = 0,53 \text{ l}$$

Der Anteil y_i am Gesamtvolumen wird für jede Komponente i bestimmt:

$$y_i = \frac{V_{i,ges}}{V_{ges}} \quad \text{Formel 4-10}$$

Für CO₂:

$$y_{CO_2} = \frac{0,191 \text{ l}}{0,53 \text{ l}} * 100 = 36,04 \%$$

Durch Umformung der idealen Gasgleichung kann die in der Gasphase des Autoklavs vorhandene Stoffmenge an HTL-Produkten berechnet werden.

$$p * V = n * R * T \quad \text{Formel 4-11}$$

$$n = \frac{p * V}{R * T}$$

p ... Absolutdruck [Pa],

V ... Gasvolumen [m³]

n ... Stoffmenge [mol]

R ... ideale Gaskonstante [J/(mol*K)]

T ... Temperatur [K]

Das Gasraumvolumen berechnet sich durch Subtraktion von Wasser- und Stahleinsatzvolumen vom Nennvolumen des Bombe (siehe Formel 4-3).

$$V_{\text{Gasraum}} = V_{\text{Bombe}} - V_{\text{Stahleinsatz}} - V_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Formel 4-12}$$

Das sich im Autoklav befindliche Wasservolumen besteht aus dem Wasseranteil in der Biomasse und den zugegebenen Anteil an destillierten Wasser ($V_{\text{H}_2\text{O, dest.}}$):

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O, dest.}} + V_{\text{H}_2\text{O, Biomasse}} \quad \text{Formel 4-13}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O, dest.}} + \frac{m_{\text{Biomasse, feucht}} * w_{\text{Biomasse}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Für Versuch 14:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 199,17 \text{ ml} + \frac{23,50 \text{ g} * 0,0533}{0,9972995 \frac{\text{g}}{\text{ml Wasser}}} = 200,43 \text{ ml Wasser}$$

Für Mix-Versuch 15:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 199,09 \text{ ml} + \frac{11,61 \text{ g} * 0,0428 + 11,75 \text{ g} * 0,0533}{0,9972995 \frac{\text{g}}{\text{ml Wasser}}} = 200,22 \text{ ml Wasser}$$

Somit ergibt sich das Gasraumvolumen für Mix-Versuch 15 wie folgt:

$$V_{\text{Gasraum}} = 600 \text{ ml} - 116,075 \text{ ml} - 200,22 \text{ ml} = 283,71 \text{ ml}$$

Mit dem Gasraumvolumen kann nun die Stoffmenge vor und nach der Reaktion berechnet werden. Für die Stoffmenge vor der Reaktion wird eine Temperatur von 20°C und ein Druck von 1,3 bar absolut (Füllen des Autoklavs mit Trägergas) angenommen. Die folgenden Berechnungen sind für Mix-Versuch 15:

$$n_{Anfang} = \frac{130000Pa * \frac{283,71 ml}{1000000 \frac{ml}{m^3}}}{8,3144 \frac{J}{molK} * 293,15 K} = 0,0151 mol$$

Für die Stoffmenge nach der Reaktion wird der Reaktor auf eine Temperatur um die 30°C abgekühlt und der Druck gemessen.

$$n_{Ende} = \frac{730000Pa * \frac{283,71 ml}{1000000 \frac{ml}{m^3}}}{8,3144 \frac{J}{molK} * 305,15 K} = 0,0816 mol$$

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

$$M_{m,Gasphase} = \sum_i y_i * M_{m,i} \quad \text{Formel 4-14}$$

Für den Mix-Versuch 15 ergibt sich eine molare Masse von 32,84 g/mol. Nun kann die Masse des bei der Reaktion entstandenen Gases berechnet werden:

$$m_{Gasphase} = (n_{Ende} - n_{Anfang}) * M_{m,Gas} \quad \text{Formel 4-15}$$

$$m_{Gasphase} = (0,0816 mol - 0,0151 mol) * 32,84 \frac{g}{mol} = 2,18 g$$

Dies entspricht einer Gasphasen-Ausbeute von:

$$GasphasenAusbeute = \frac{2,18 g}{22,26 g} * 100 = 9,79 \%$$

Alternativ kann die Masse an Gasphase auch mit dem mittleren Volumen eines idealen Gases berechnet werden ($V_M=22,414 l/mol$). Für Versuch 15 ergibt das folgendes:

$$V_{ges} = 2,06 l$$

$$m_{Gasphase} = \frac{V_{ges}}{V_M} * M_{m,Gas} \quad \text{Formel 4-16}$$

$$m_{\text{Gasphase}} = \frac{2,06 \text{ l}}{22,414 \text{ l/mol}} * 32,84 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 3,02 \text{ g}$$

Nach dieser Berechnung ist die Masse an Gasphase höher und somit auch die Ausbeute. Da jedoch diese Art der Berechnung nur bei Normbedingungen und niedrigen Drücken für reale Gase zulässig ist, wird für die Kalkulation der Gasphase Formel 4-15 angewendet.

4.6.6 Wasserphase

Zur Auswertung der HTL-Versuche wird angenommen, dass die fehlende Masse, die sich aus der Differenz der Einwaage und den Anteilen an biocrude, Filtrerrückstand und Gasphase ergibt, in der wässrigen Phase gelöste Komponenten darstellen. Dadurch ergibt sich folgende Berechnung:

$$m_{\text{Wasserphase}} = m_f * (1 - w) - m_{\text{biocrude}} - m_{\text{Filtrerrückstand}} - m_{\text{Gasphase}} \quad \text{Formel 4-17}$$

Für Mix-Versuch 15:

$$m_{\text{Wasserphase}} = 23,38 * (1 - 0,053) \text{ g} - 2,98 \text{ g} - 5,66 \text{ g} - 2,18 \text{ g} = 11,44 \text{ g}$$

Ergibt eine Ausbeute der Wasserphase von:

$$\text{WasserphasenAusbeute} = \frac{11,44 \text{ g}}{22,26 \text{ g}} * 100 = 51,39 \%$$

4.6.7 Theoretische Ausbeute der Mix-Versuche

Die theoretische Ausbeute gibt an, welche biocrude-Ausbeute auf Basis der HTL-Ergebnisse der Einzelversuche für eine Mischung aus unterschiedlichen Biomassearten theoretisch zu erwarten wäre. Diese Ausbeute wird über die Bildung von Mittelwerten errechnet und mit den tatsächlich im Experiment erreichten biocrude-Ausbeuten verglichen. Der Index i verweist auf Fettabscheider, Speisereste, Klärschlamm oder Grünschnitt und die Ausbeute der einzelnen Phase ist der Mittelwert aus den Einzelversuchen. Die Ausbeute der zweiten Phase bezieht sich auf die Ergebnisse von (Janz (2017)) mit der Algenspezies Chlorella ecoduna (Versuch 5).

$$\text{Theor. - Ausbeute}_{\text{phase}} = \frac{\text{Ausbeute}_{i,\text{Phase}} + \text{Ausbeute}_{\text{Chlorella,Phase}}}{2} \quad \text{Formel 4-18}$$

Für den Mix-Versuch 15 berechnet sich die theoretische Ausbeute für biocrude wie folgt:

$$\text{Theor. - Ausbeute}_{\text{biocrude}} = \frac{\text{Ausbeute}_{\text{Speisereste,biocrude}} + \text{Ausbeute}_{\text{Chlorella,biocrude}}}{2}$$

$$\text{Theor. - Ausbeute}_{\text{biocrude}} = \frac{\frac{21,81+14,61}{2} + 18,27}{2} = 18,24 \%$$

5 Ergebnisse aus den Autoklaven-Versuche

5.1 Einwaage und Prozessbedingungen

Tabelle 10 stellt die Wassergehalte und Einwaagen der Proben und die Versuchsbedingungen der unterschiedlichen Versuche gegenüber. Versuch 1 musste aufgrund eines Dichtungsfehlers des Autoklaven bei 315°C abgebrochen werden.

Tabelle 10: Wassergehalte und Einwaagen der Proben sowie Versuchsbedingungen der durchgeführten HTL-Versuche

Versuch	Biomasse	Wassergehalt	Feststoff-Konzentration (TS)	Wassergabe	Einwaage feucht		Einwaage trocken	Füllgrad	T _{max}	P _{max}
		[%]	[%] Ist	[ml]	[g] Soll	[g] Ist	[g]	[%]	[°C]	[bar]
1	Klärschlamm Knittelfeld	10,29	9,18	200,55	24,97	22,86	20,51	41,44	315	103,6
2	Klärschlamm Knittelfeld	10,29	9,03	199,00	24,97	22,26	19,97	41,12	347,5	149
3	Grünschnitt Lannach	2,75	10,29	199,17	22,81	23,57	22,92	41,16	349,7	161
4	Grünschnitt Lannach	2,75	10,00	199,11	22,81	22,81	22,18	41,14	340,6	143,6
5	Klärschlamm Lannach	4,84	10,00	199,00	23,37	23,37	22,24	41,12	348	160
6	Klärschlamm Lannach	4,84	10,01	198,85	23,37	23,37	22,24	41,09	350	164
7	KS Lannach + Chlorella ecoduna	4,84 / 4,28	9,99	199,18	23,29	23,29	22,23	41,16	350	159,4
8	KS Lannach + Chlorella ecoduna	4,84 / 4,28	10,00	199,03	23,29	23,29	22,23	41,13	350	158,8
9	GS Lannach + Chlorella ecoduna	2,75 / 4,28	9,99	199,22	23,01	23,01	22,20	41,17	350	160,5
10	GS Lannach + Chlorella ecoduna	2,75 / 4,28	9,99	199,16	23,01	23,01	22,20	41,16	350	158,7
11	Klärschlamm Knittelfeld	10,29	10,00	198,93	24,97	24,97	22,40	41,11	344	151
12	Speisereste Lannach	5,33	9,92	199,14	23,50	23,30	22,06	41,15	345,7	150
13	SR Lannach + Chlorella ecoduna	5,33 / 4,28	9,99	199,19	23,36	23,36	22,24	41,16	345	158,7
14	Speisereste Lannach	5,33	9,99	199,17	23,50	23,50	22,25	41,16	347	155,7
15	SR Lannach + Chlorella ecoduna	5,33 / 4,28	10,00	199,09	23,36	23,38	22,26	41,14	345	148
16	Fettabscheider Lannach	0,00	10,04	199,06	22,11	22,21	22,21	41,13	337,5	139
17	Fettabscheider Lannach	0,00	10,87	199,15	22,11	24,30	24,30	41,15	349,3	160,8
18	FA Lannach + Chlorella ecoduna	0 / 4,28	10,06	199,03	22,66	22,81	22,32	41,13	345,3	150
19	FA Lannach + Chlorella ecoduna	0 / 4,28	10,04	199,10	22,66	22,76	22,27	41,14	346	154

Die Feststoffkonzentration von 10% konnte mit geringen Abweichungen bei nahezu allen Versuchen erreicht werden. Bei Versuch 1 und 2 war die Feststoffkonzentration geringer als 10 %, da der Wassergehalt des Klärschlammes aus Knittelfeld erst im Nachhinein bestimmt wurde. Da die oberste Grenze der erreichbaren Prozesstemperatur des Autoklavensystems 350°C beträgt, konnte diese vielfach nicht exakt erreicht werden und lag daher zumeist etwas niedriger.

5.2 Phasenausbeuten der einzelnen Versuche

Tabelle 11 gibt die Ausbeuten an den verschiedenen Phasen (biocrude, Filtrerrückstände, wässrige-und Gasphase) aller Versuche wieder. Die prozentualen Ausbeuten sind auf die Trockenmasse der Biomasse bezogen. Für Versuch 10-14 wurde keine Analyse der Gasphase gemacht, da das FTIR defekt war. Für jene Versuche wurde die mittlere molare Masse der Referenz-Versuche zur Berechnung der Gasphasen-Ausbeute übernommen. Die Summenmasse bezieht sich auf die Ausbeute aller Phasen exklusive Wasserphase.

Tabelle 11: Ausbeuten an den einzelnen Phasen in den Versuchen

Versuch	Biomasse	biocrude		Filtrerrückstand		Gasphase		Wasserphase		Summenmasse
		[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	
1	Klärschlamm Knittelfeld	1,35	6,58	9,69	47,25	0,92	4,49	8,55	41,68	58,32
2	Klärschlamm Knittelfeld	0,86	4,31	7,60	38,06	0,83	4,16	10,68	53,48	46,52
3	Grünschnitt Lannach	0,86	3,75	5,03	21,94	0,72	3,12	16,32	71,18	28,82
4	Grünschnitt Lannach	1,14	5,14	10,57	47,65	0,83	3,75	9,64	43,47	56,53
5	Klärschlamm Lannach	2,50	11,24	10,47	47,08	1,59	7,13	7,68	34,55	65,45
6	Klärschlamm Lannach	2,82	12,68	10,31	46,36	1,72	7,75	7,39	33,21	66,79
7	KS Lannach + Chlorella ecoduna	3,25	14,62	6,73	30,28	1,29	5,79	10,96	49,31	50,69
8	KS Lannach + Chlorella ecoduna	4,03	18,13	7,53	33,88	1,94	8,74	8,72	39,25	60,75
9	GS Lannach + Chlorella ecoduna	2,51	11,31	6,40	28,83	1,64	7,39	11,65	52,48	47,52
10	GS Lannach + Chlorella ecoduna	2,31	10,40	5,91	26,62	1,50	6,78	12,48	56,20	43,80
11	Klärschlamm Knittelfeld	1,67	7,46	9,76	43,57	1,08	4,84	9,89	44,14	55,86
12	Speisereste Lannach	4,81	21,81	4,48	20,31	0,44	2,00	12,33	55,89	44,11
13	SR Lannach + Chlorella ecoduna	4,65	20,91	4,06	18,26	0,26	1,16	13,27	59,67	40,33
14	Speisereste Lannach	3,25	14,61	5,07	22,79	0,53	2,38	13,40	60,23	39,77
15	SR Lannach + Chlorella ecoduna	2,98	13,39	5,66	25,43	2,18	9,81	11,43	51,37	48,63
16	Fettabscheider Lannach	13,02	58,62	0,67	3,02	0,10	0,45	8,42	37,91	62,09
17	Fettabscheider Lannach	22,82	93,89	0,56	2,30	0,08	0,35	0,84	3,46	96,54
18	FA Lannach + Chlorella ecoduna	10,60	47,49	3,75	16,80	0,08	0,36	7,89	35,35	64,65
19	FA Lannach + Chlorella ecoduna	10,87	48,80	2,30	10,33	0,08	0,35	9,02	40,52	59,48

Zur besseren Veranschaulichung sind die Daten in Abbildung 38 visualisiert. Es ist der Mittelwert der Versuche mit den jeweils gleichen Bedingungen bzw. Proben inklusive der errechneten Standardabweichung dargestellt. Nachfolgend werden die Ausbeuten der einzelnen Phasen in den Unterkapiteln 5.2.2 - 5.2.5 einer detaillierteren Betrachtung unterzogen. Eine separate Betrachtung der Ergebnisse der Mix-Versuche findet sich in Unterkapitel 5.3.

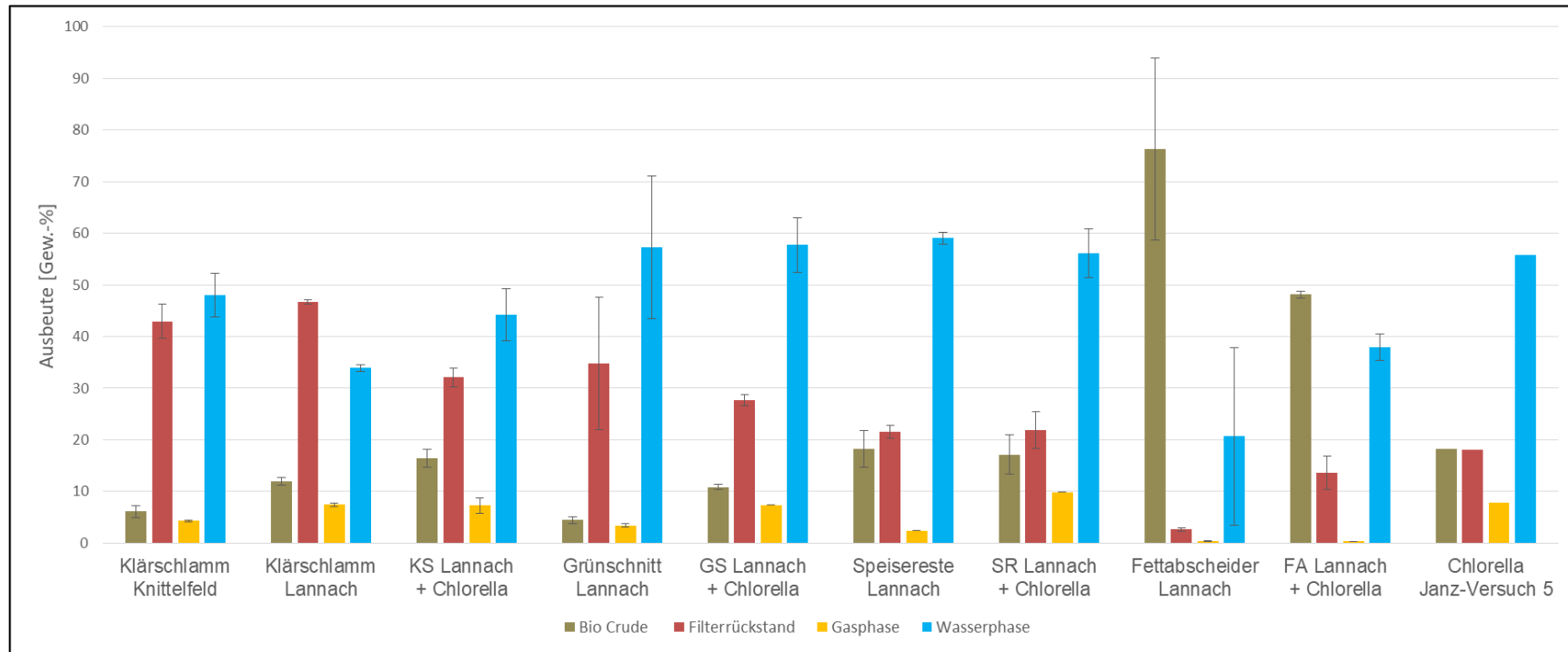


Abbildung 38: Ausbeuten an den einzelnen Phasen in den Versuchen mit Standardabweichung

5.2.1 Lipidbestimmung der Ausgangsproben (Soxhlet-Extraktion)

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion aufgelistet. Der Lipidanteil ist bezogen auf die Trockenmasse. Die Werte für die Lipidanteile von Nannochloropsis und Spirulina-Algen sind der Arbeit von Janz (2017) entnommen. Für die Algenspezies Chlorella ecoduna wurde von Janz (2017) kein Lipidgehalt bestimmt. Daher wird der Fettgehalt zwischen den Lipidgehalten der beiden anderen Algenarten angenommen (10,11-13,51% Lipide). Der Ölgehalt des Fettabscheiders ist dem Prüfbericht vom AVAW entnommen (siehe Anhang B).

Tabelle 12: Ergebnisse der Soxhlet Extraktionen

Biomasse	Einwaage	TS	Lipide + Kolben	Lipide	Lipidanteil
	[g]	[g]	[g]	[g]	[%]
Nannochloropsis- Algen Janz (2017)	-	-	-	-	13,51
Spirulina-Algen Janz (2017)	-	-	-	-	10,11
Klärschlamm Knittelfeld	33,25	29,83	229,51	1,25	4,19
Klärschlamm Lannach	30,05	28,59	230,37	2,11	7,38
Grünschnitt Lannach	21,23	20,65	229,01	0,75	3,63
Speisereste Lannach	25,52	24,16	236,60	8,34	34,52
Fettabscheider Lannach	-	-	-	-	88,10
<i>Sumpfkolben + Magnetührer</i>	<i>228,26</i>	<i>[g]</i>			

Grünschnitt hat mit 3,63% die niedrigsten Lipidgehalte aller untersuchten Proben. Klärschlamm Lannach weist einen über 3% höheren Lipidgehalt als der Klärschlamm von Knittelfeld auf. Die Probe Speisereste Lannach hat einen sehr hohen Lipidgehalt von 34,52%. Es kann jedoch angenommen werden, dass die Probe inhomogen ist und dass dieser Wert einer Schwankung unterliegt. Die Probe Fettabscheider hat den höchsten Öl-gehalt mit 88,10%.

5.2.2 Biocrude

In Abbildung 39 sind die biocrude-Ausbeute der einzelnen Versuche zusammenfassend dargestellt. Für jeden Versuch wurde ein unabhängiger Wiederholungsversuch durchgeführt. Im Diagramm sind die Mittelwerte der gleichen Versuche und deren Standardabweichung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Proben mit dem höchsten Lipidgehalten auch die höchsten Ausbeuten erzielten. Die Ergebnisse der Soxhlet-Extraktion (siehe Kapitel 5.2.1) stimmen mit den Ergebnissen der biocrude-Ausbeute überein. So konnten mit der Probe Fettabscheider biocrude-Ausbeute von durchschnittlich 76,26% welche den höchsten Lipidgehalt mit 88,10% aufwies. Speisereste mit den zweithöchsten Lipidgehalt erreichte eine durchschnittliche biocrude-Ausbeute von 18,21%. Die beiden Klärschlamm-Proben erreichten Ausbeuten von 11,96% (Lannach) und 6,11% (Knittelfeld). Grünschnitt mit dem niedrigsten Lipidgehalt von allen Proben (3,63%) erreichte eine durchschnittliche biocrude-Ausbeute von 4,45%.

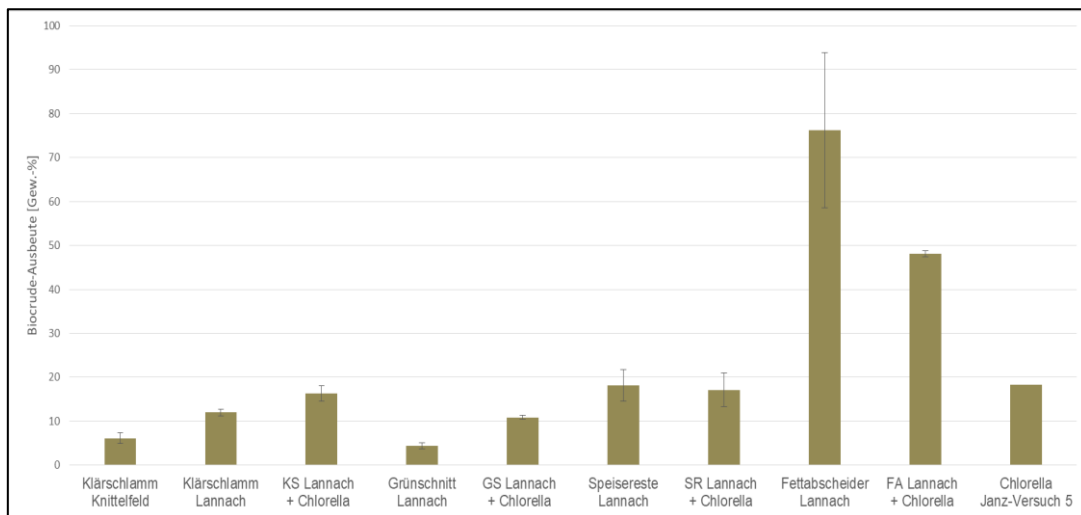


Abbildung 39: Biocrude-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung

Die beiden Klärschlammproben unterscheiden sich signifikant in Bezug auf die biocrude-Ausbeute. Durchschnittlich erreichte der Klärschlamm aus Lannach (\bar{x} 11,96%) eine bis zu 6%-Punkte höhere Ausbeute als der Klärschlamm aus Knittelfeld (\bar{x} 6,11%). Diese Differenz lässt sich einerseits durch die Aufbereitung der Proben im Vorfeld sowie deren unterschiedliche Lipidgehalte erklären. Während der Klärschlamm aus Lannach in Pulverform vorlag, war der Klärschlamm aus Knittelfeld deutlich gröber (2-5 mm Agglomerate; siehe Abbildung 40). Die Probe wurde bei Versuch 1 und 2 erst nach Zugabe von Wasser durch den Mixer in der Dispersion zerkleinert. In Versuch 11 wurde daher ein dritter Versuch mit Klärschlamm Knittelfeld gemacht, welcher zuvor im trockenen Zustand gemahlen und pulverisiert wurde. Dabei konnte eine biocrude-Ausbeute von 7,46% und damit eine deutliche Verbesserung erreicht werden. Dies weist darauf hin, dass eine trockene Vermahlung den Aufschlussgrad erhöht und eine bessere Umsetzung zu biocrude ermöglichen kann. Weiters zeigten die beiden Klärschlämme signifikante Unterschiede im Lipidgehalt (siehe Kapitel 5.2.1), welcher die erreichbare biocrude-Ausbeute ebenfalls stark beeinflusst. So weist der Klärschlamm Lannach einen über 3% höheren Lipidgehalt als der Klärschlamm von Knittelfeld auf.

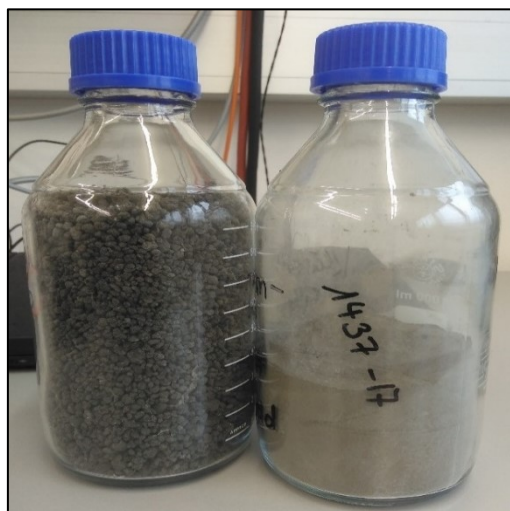


Abbildung 40: Unterschiedliche Korngrößen der beiden Klärschlämme (links KS Knittelfeld, rechts KS Lannach)

Der Grünschnitt aus Lannach erreichte die niedrigsten biocrude-Ausbeuten ($\bar{\sigma}$ 4,45%). Dies kann auf den großen Anteil an schwer umsetzbarer Lignocellulose und den geringen Anteil an Lipiden (3,63%) zurückgeführt werden (siehe Kapitel 5.2.1). Die Standardabweichung von den beiden Versuchen mit Grünschnitt war nur minimal.

Speisereste wies den zweithöchsten Lipidgehalt der untersuchten Proben mit 34,52% auf (siehe Kapitel 5.2.1). In Versuch 12 wurde eine Ausbeute von 21,81% erreicht. Hingegen wurde im Referenzversuch (Versuch 14) nur eine Ausbeute von 14,61% erzielt, womit sich eine mittlere Ausbeute von 18,21% ergab. Die verhältnismäßige große Differenz zwischen den beiden Versuchen weist auf eine Inhomogenität in der Probe hin. Ein ähnlicher Unterschied zeigte sich auch in der biocrude-Ausbeute im Mix-Versuch mit *Chlorella ecoduna* (Versuche 13 & 15). Dort konnten biocrude-Ausbeuten von 20,91% bzw. 13,39 % erreicht werden.

Die Probe Fettabscheider erzielte mit Abstand die höchsten Ausbeuten an biocrude ($\bar{\sigma}$ 76,26%) und hatte gleichzeitig den höchsten Lipidgehalt mit 88,10% (siehe Kapitel 5.2.1). Die beiden Versuche weisen jedoch eine hohe Streuung von 35,27%-Punkten in der Ausbeute auf. Diese Differenz kann darauf zurückgeführt werden, dass Dichlormethan nicht zur Gänze aus der Probe ausgedampft ist. Aufgrund dieser Beobachtung wurden die offenen Probenvials mit Fettabscheider nochmalig in ein heißes Wasserbad über mehrere Stunden gegeben, um das DCM vollständig auszudampfen. Es zeigte sich dadurch ein Massenverlust. Jedoch bildete sich beim biocrude oberflächlich eine harte Schicht, welches ein gänzlich Abscheiden von DCM verhinderte. Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Ausbeuten könnte die Differenz in der Prozesstemperatur sein. Während Versuch 16 (biocrude-Ausbeute 58,62%) bei 337,5°C gehalten wurde, erreichte Versuch 17 (biocrude-Ausbeute 93,89%) eine Temperatur von 349,3°C. Die höhere Temperatur könnte die Umwandlung des Fettabscheiders zu biocrude begünstigt haben.

Die erhaltenen biocrude-Proben aller Versuche waren optisch sehr dunkel, rauchig vom Geruch, von der Konsistenz hochviskos und bildeten eine glatte Oberfläche (siehe Abbildung 41 links). Die biocrude-Proben mit Fettabscheider unterschieden sich jedoch von den anderen Proben durch Ablagerungen auf der Oberfläche (siehe Abbildung 41 rechts), was auf unterschiedliche Bestandteile in der Probe selbst hindeutet.



Abbildung 41: Biocrude nach dem Ausdampfen von Dichlormethan, links von Versuch 15, rechts von Versuch 16

5.2.3 Filtrerrückstand

In Abbildung 42 sind die durchschnittlichen Ausbeuten an Feststoff der einzelnen Versuche mit deren Standardabweichung abgebildet. Es ist ersichtlich, dass sich bei den Versuchen mit Klärschlamm mit bis zu 46,72% (KS Lannach) und 42,96% (KS Knittelfeld) mit Abstand die höchsten Anteile an festen Filtrerrückständen bildeten. Chlorella ecoduna selbst hat eine geringere Feststoff-Ausbeute von 18,15%. Die zweitgrößte Ausbeute zeigt Grünschnitt (34,80%), wobei hier jedoch eine hohe Standardabweichung auftritt. Die Ursache für die deutlichen Unterschiede in der Ausbeute der Feststoffphase könnte in der während der HTL maximal erreichten Temperaturen liegen, welche im Wiederholungsversuch etwa 9,1°C niedriger war als im Referenzversuch (vgl. Tabelle 10, Versuche 3 und 4). Dadurch könnte die Umsetzung der festen Bestandteile in der Probe verringert worden sein.

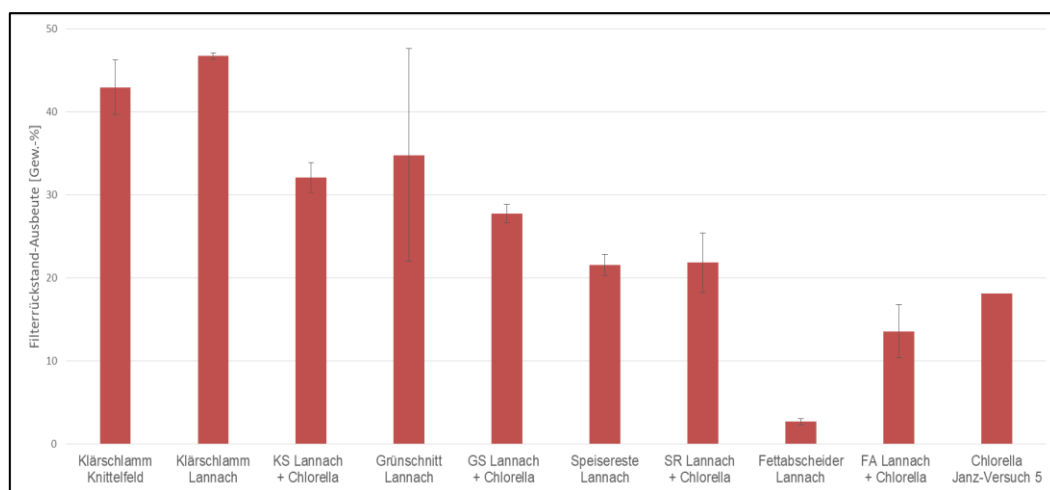


Abbildung 42: Filtrerrückstand-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung

Speisereste hatten eine Feststoff-Ausbeute von 21,55%. Es ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zu den anderen Proben kaum feste Rückstände an Kühlspirale oder Rührer bzw. Ablagerungen in den Rohrleitungen zurückblieben, der Großteil befand sich in der flüssigen Phase.

Die Versuche mit Fettabscheider zeigten eine äußerst geringe Feststoff-Ausbeute, nur durchschnittlich 2,66% gingen in die feste Phase über. Die Feststoffphase unterschied sich auch optisch im Vergleich zum Feststoff aus den anderen Versuchen. Während sich normalerweise eine körnig, weichfeste Phase bildete bestand die feste Phase der Fettabscheider-Versuche aus einem fettig, weißlichen Film, welcher sich über den Filter zog.

In der Arbeit von (Janz (2017)) konnte im Versuch 5 mit der Algenspezies Chlorella ecoduna ein Heizwert von 19,89 MJ/kg der Feststoffphase nachgewiesen werden. Für die Versuche dieser Arbeit wurde die Feststoffphase hingegen nicht analysiert.

5.2.4 Gasphase

In Abbildung 43 sind die Gasphasen-Ausbeuten mit ihrer Standardabweichung dargestellt. Für Versuch 10-13 wurde keine Gasphase detektiert, da das FTIR defekt war. Für jene Versuche wurde die mittlere, molare Masse aus den Referenzversuchen zur Berechnung der Gasphasen-Ausbeute herangezogen.

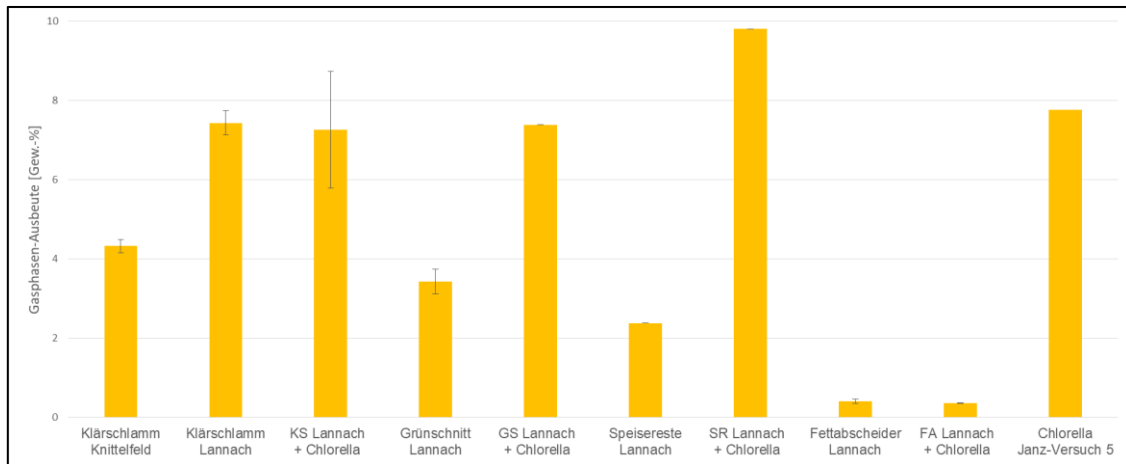


Abbildung 43: Gasphasen-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung

Klärschlamm Lannach bildete mit 7,44% während der HTL-Experimente deutlich mehr Gas als Klärschlamm aus Knittelfeld (4,50%). Die Versuche mit Grünschnitt hatten eine durchschnittliche Gasphasen-Ausbeute von 3,43%. Bei den Versuchen mit Speiseresten und Fettabscheider bildeten sich nur geringe Gasmengen ($\bar{\varnothing}$ 2,19% und $\bar{\varnothing}$ 0,40%). Interessant ist der Einfluss der Algenspezies *Chlorella ecoduna*: Die Algen haben in den Versuchen von Janz (2017) eine verhältnismäßig hohe Gasausbeute gezeigt ($\bar{\varnothing}$ 7,77%). In den Mix-Versuchen mit Grünschnitt und Speiseresten erhöhte sich durch das Vorhandensein der Algenspezies die Gasausbeute signifikant. Die größte Gasphasen-Produktion entstand im Mix-Versuch mit Speiseresten, wobei der Einzelversuch mit Speiseresten die zweitniedrigste Produktion aufwies. Bei der HTL der Fettabscheider-Probe kam es hingegen zu einer sehr geringen Gasbildung, welche auch durch die Zugabe von *Chlorella* praktisch nicht beeinflusst wurde. In Abbildung 44 ist der durchschnittliche Überdruck im Autoklaven für die verschiedenen Versuche abgebildet. Signifikant ist der nicht gebildete Überdruck in den Versuchen mit Fettabscheider, was auf die Unterbindung der Ausbildung einer Gasphase zurückzuführen ist.

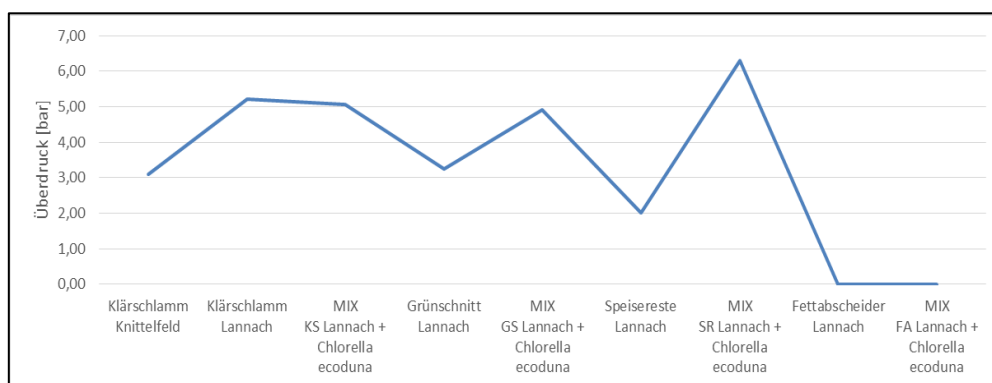


Abbildung 44: Gebildeter, mittlerer Überdruck bei den Versuchen

Bei allen Versuchen wurden zum Großteil H_2O , CO_2 und zum Teil auch Anteile an CO analysiert. Die FTIR-Analyse verläuft bis zu einem Abschwächen aller Signale unter 20 ppm. Abbildung 45 visualisiert beispielhaft den Verlauf der Konzentrationen der Hauptkomponenten (H_2O , CO_2 , CO) von Versuch 15 im Trägergasstrom.

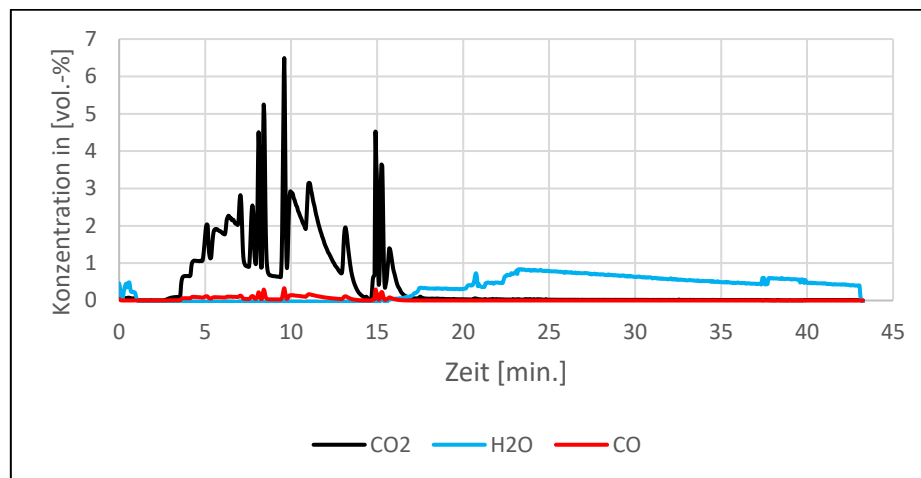


Abbildung 45: Gasphasenbildung ausgewählter Komponenten während Versuch 15

Es zeigt sich, dass Wasserdampf nur anfangs und dann zum größten Teil am Ende eines Versuches detektiert wird. Im Produktgas ist so ein Wasseranteil von min. 50% enthalten, was andere entstandene Komponenten in den Hintergrund rückt. Daher wird für die folgende Betrachtung die Wasserphase außer Acht gelassen. In Tabelle 13 ist der Mittelwert aller analysierten Komponenten über alle Versuche dargestellt.

Tabelle 13: Mittelwerte der analysierten Gas-Komponenten über alle Versuche

Komponente	Anteil am Produktgas [%]
CO_2	82,705
CO	4,334
NO	-0,263
NO_2	0,496
N_2O	0,005
NH_3	0,776
SO_2	0,633
CH_4	0,905
Acetylen	0,060
Ethen	0,297
Ethan	1,036
Propen	1,923
Propan	2,165
Hexan-n	0,453
Heptan	1,066
Benzol	0,299
Toluol	0,224
Methanol	2,375
Phenol	0,511

CO₂ ist in allen Versuchen die Komponenten mit dem höchsten Anteil am Produktgas. Bei den Mix-Versuchen mit Fettabscheider wurden im Vergleich zu den anderen Versuchen deutlich geringere CO₂-Mengen gebildet (52,87% CO₂, Versuch 19). Die Komponenten mit dem zweithöchsten Anteil ist CO. Besonders in den Versuchen mit Grünschnitt (8,594% CO, Versuch 4), aber auch im Einzelversuch der Speisereste (6,607% CO, Versuch 14) bildeten sich hohe CO-Mengen. In allen Versuchen konnten auch Anteile von Propen und Propan im Produktgas nachgewiesen werden. Beim Versuch mit Fettabscheider wurden zusätzlich auch Heptan und Methanol gefunden, wobei das Maximum an Methanol mit 17,85% im Mix-Versuch 19 auftrat. Auch bei den Versuchen mit Grünschnitt wurde überdurchschnittlich viel Methanol gebildet (ca. 1-1,5%), welches in den Mixversuchen mit Chlorella-Algen jedoch nicht auftrat.. Die Produktion von Methan (CH₄) erfolgte zum größten Teil in den Versuchen mit Klärschlamm und mit Grünschnitt. Zu einer signifikanten Bildung von Ethan kam es bei bei der HTL von Speiseresten und Fettabscheiderproben.

Die Entfernung von Stickstoff und Schwefel aus der Biomasse-Probe erfolgt bei der HTL hauptsächlich durch Bildung von Stickstoffdioxid (NO₂), Ammoniak (NH₃) und Schwefeldioxid (SO₂). Besonders hohe SO₂-Werte fanden sich in der Gasphase der Fettabscheiderproben (2,87%, Versuch 17), Speisereste (0,73% Versuch 14) und in den Mix-Versuchen mit Fettabscheider (0,77%, Versuch 19). NH₃ konnte vorwiegend in den Versuchen mit KS Lannach (1,58%, Versuch 6), Speiseresten (0,66%, Versuch 14) und im Mix-Versuch mit Fettabscheider (4,75%, Versuch 19) nachgewiesen werden. NO₂ wurde nur bei wenigen Versuchen in signifikanten Mengen gebildet: Speisereste (0,48%, Versuch 14), Fettabscheider (1,77%, Versuch 17), Mix-Versuch mit Fettabscheider (1,59%, Versuch 19).

5.2.5 Wasserphase

Die durchschnittlichen Ausbeuten an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase der Versuche sind in Abbildung 46 abgebildet. Es zeigt sich, dass ein weitaus höherer Anteil an wasserlöslichen Komponenten bei der Probe Klärschlamm Knittelfeld im Vergleich zu Klärschlamm Lannach gebildet wird. Die höchsten Anteile an wasserlöslichen Bestandteilen traten bei Grünschnitt und Speiseresten auf. Nur ein geringer Anteil ging bei der HTL der Fettabscheiderproben in die Wasserphase über, wobei hier jedoch eine große Standardabweichung auftritt. Bei niedriger Temperatur ergab sich für Versuch 16 eine 34,45% höhere Ausbeute an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase. Es zeigt sich somit, dass beim Fettabscheider wenig polare Komponenten wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Alkaloide etc. gebildet werden im Gegensatz zu den anderen Proben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Fettabscheider viele unpolare Komponenten enthält (88,10% Lipide), welche in der HTL nicht weiter stofflich umgesetzt werden.

Die Algenspezies Chlorella hat eine Ausbeute von über 50% (Janz (2017)). In allen Mixversuchen wurden die Ausbeuten an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase durch die Algenspezies begünstigt.

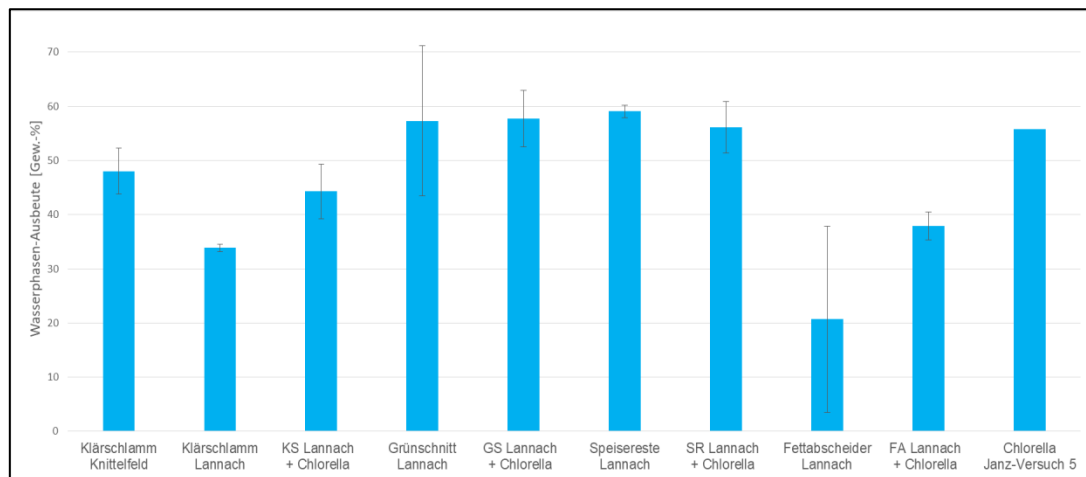


Abbildung 46: Durchschnittlichen Ausbeuten an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase der einzelnen Versuche mit Standardabweichung

Neben der Ausbeute wurde auch der pH-Wert der Wasserphase bestimmt, um eventuell eine Beeinflussung der unterschiedlichen Biomassen in den Mixversuchen zu erkennen. In Abbildung 47 sind die durchschnittlichen pH-Werte gleicher Versuche abgebildet mit deren Standardabweichung. Zudem wurde auch der pH-Wert der Wasserphase von den Versuchen von Janz (2017) mit der Algenspezies Chlorella bestimmt (pH-Wert 8,41). Die Differenz der pH-Werte für gleiche Versuche war minimal.

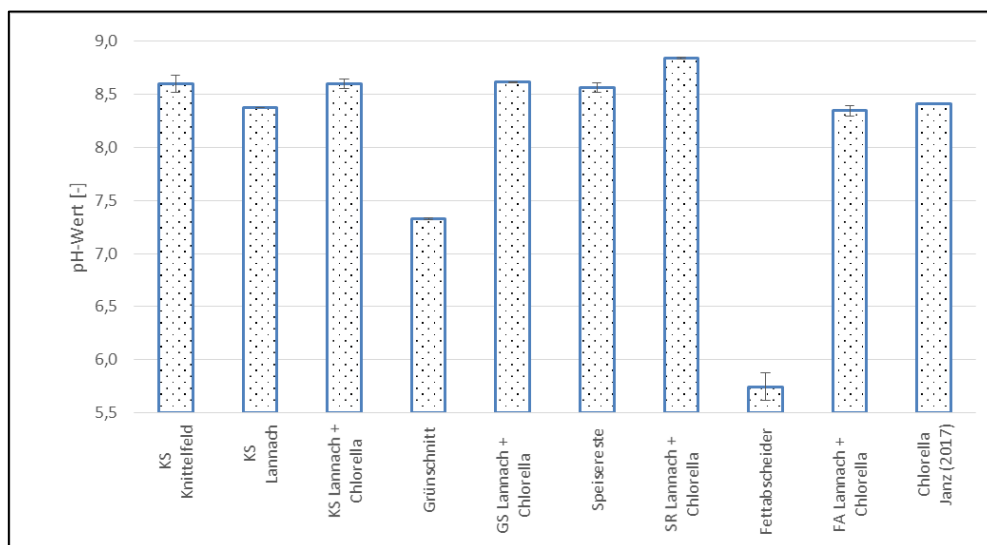


Abbildung 47: pH-Wert der Wasserphasen

Von den Einzelversuchen her haben alle Wasserphasen, bis auf die Versuche mit dem Fettabscheider, einen alkalischen Charakter. Leicht basisch ist der Grünschnitt (pH-Wert 7,33), Fettabscheider zeigt im Gegensatz einen sauren Charakter (pH-Wert 5,75). Auch optisch unterschied sich die Wasserphase des Fettabscheiders von den anderen Versuchen. Alle Wasserphasen hatten eine sehr dunkle Färbung, siehe Abbildung 48. Die Wasserphase des Fettabscheiders (Versuch 16 – FA Lannach) zeigte hingegen nur eine leichte Verfärbung. Dies weist darauf hin, dass vermutlich nur wenige Stoffe von der Probe in die Wasserphase übergingen.

Der alkalische Charakter der Wasserphasen stammt vermutlich vom Ammonium (gebildetes NH_3 löst sich als Ammonium im Wasser und wirkt alkalisch). Ein möglicher Rückschluss des Ammoniumgehalts in der Wasserphase kann über die Konzentration von NH_3 in der Gasphase gefolgert werden. In allen Versuchen wurde in den Gasphasen Ammoniak-Konzentrationen detektiert, durchschnittlich 0,776% über alle Versuche hinweg betrachtet (vergleiche Tabelle 13). Der Einfluss der Ammoniak-Konzentration auf den pH-Wert wird gut veranschaulicht im Vergleich der Versuche mit Fettabscheider und den Mix-Versuchen mit Fettabscheider. Die niedrigsten Ammoniak-Konzentrationen wurden in den Versuchen mit Fettabscheider detektiert (\varnothing 0,26%), welche einen leicht sauren Charakter aufwiesen ($\text{pH} = \varnothing$ 5,75, möglicherweise durch das Freisetzen von Fettsäuren und Säureresten aus den Lipiden). Die Versuche mit Fettabscheider im Mix mit der Algenspezies hatten hingegen einen alkalischen Charakter ($\text{pH} = \varnothing$ 8,34). Vergleicht man nun die NH_3 Konzentrationen in der Gasphase dieser Versuche miteinander erkennt man einen starken Anstieg jener Konzentration zum Mix-Versuch hin (\varnothing 0,26% in Versuchen mit Fettabscheider und \varnothing 2,99% in Mix-Versuchen mit Fettabscheider). Daraus lässt sich ein erhöhter Gehalt an Ammonium in der Wasserphase des Mix-Versuches schließen und dadurch eine alkalische Wirkung. Durch Zugabe von Chlorella wurde bei allen Versuchen der pH, am stärksten ausgeprägt bei den beiden Proben Grünschnitt und Fettabscheider, angehoben



Abbildung 48: Wasserphasen der Versuche, von links nach rechts: Versuch 6 – KS Lannach, Versuch 9 – GS + Chlorella, Versuch 10 – GS + Chlorella, Versuch 5 – KS Lannach, Versuch 16 – FA Lannach

5.3 Ergebnisse aus den Mix-Versuchen

Um zu beurteilen, wie sich die 50:50 Mischungen aus Reststoffen und Mikroalgen im Vergleich zu den separaten Proben während der HTL verhalten, wurde für jede einzelne Produktphase der HTL zunächst die theoretische Ausbeute ermittelt. Die theoretische Ausbeute gibt an, welche Ausbeute sich auf Basis der Ergebnisse der Einzelversuche bei Bildung eines gewichteten Mittelwerts für eine 50:50-Mischung ergeben sollte. (vgl. Kapitel 4.6.7). Nachfolgend werden die Ergebnisse nach Produktphasen aufgeteilt diskutiert, wobei in den

Abbildungen jeweils der gemittelte Wert der Ausbeuten aus den jeweils durchgeführten beiden Versuchen pro Mischung abgebildet inklusive der sich aus der Mittelung ergebenden Standardabweichung.

Biocrude

Abbildung 49 stellt die tatsächliche biocrude-Ausbeute den theoretischen Ausbeuten der Mix-Versuche gegenüber. Bei den Versuchen mit KS Lannach ergibt sich eine leicht höhere experimentell erzielte biocrude-Ausbeute im Vergleich zur theoretisch errechneten. In Versuch 8 konnte sogar eine um 20% höhere Ausbeute erreicht werden. Hingegen wurde für GS-Lannach eine niedrigere Ausbeute in beiden Mix-Versuchen erreicht. Die Ergebnisse der Mix-Versuche mit Speisereste haben eine hohe Standardabweichung aufgrund der vermutlich inhomogenen Mischung. So wurde in Versuch 13 eine um 14,66% höhere Ausbeute erreicht und im Versuch 15 eine um 26,58% niedere als die theoretische Ausbeute. Die gemittelten Werte für Mix-Versuche mit FA-Lannach stimmen gut mit den theoretischen Werten überein. Generell zeigt sich, dass sich die theoretisch errechneten Werte je nach Ausgangssubstrat teilweise deutlich von den experimentell erreichten Werten unterscheiden.

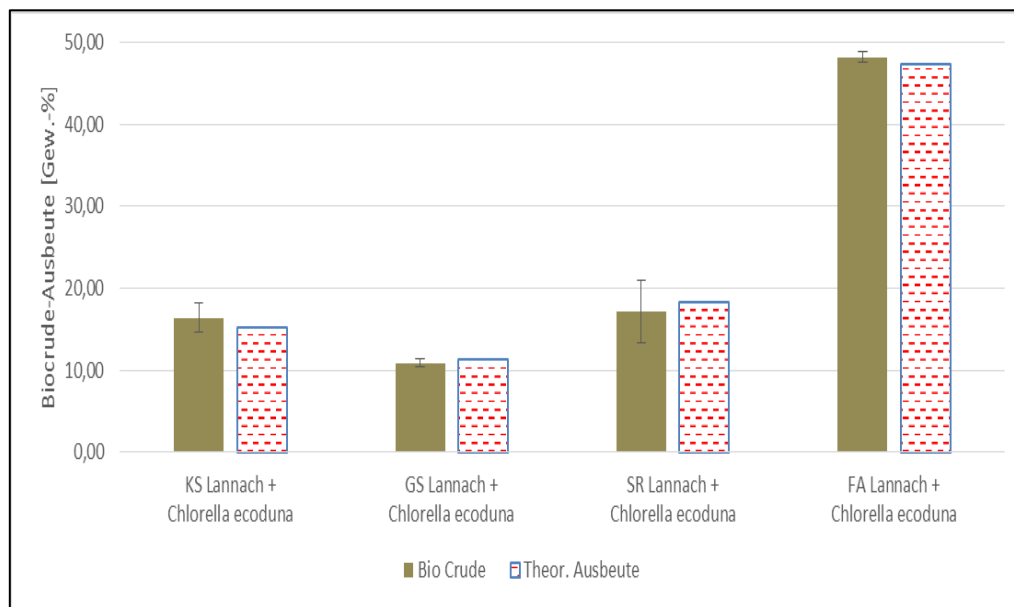


Abbildung 49: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von biocrude aus den Mix-Versuchen

Filterrückstand

In Abbildung 50 sind theoretische und tatsächliche Ausbeute der Filterrückstände dargestellt. Für die Mix-Versuche mit GS und KS Lannach stimmen tatsächliche und theoretische Ausbeute gut überein. Größere Abweichungen ergaben sich für einzelne Mix-Versuche mit Speisereste und Fettabscheider. In den Mix-Versuchen mit Fettabscheider wurde beispielsweise in Versuch 18 eine um 61,45% höhere Feststoffausbeute gebildet als in Versuch 19. Sowohl für die Mix-Versuche mit Fettabscheider, als auch mit Speisereste traten keine Unterschiede in den Versuchsbedingungen auf (vergleiche Tabelle 10).

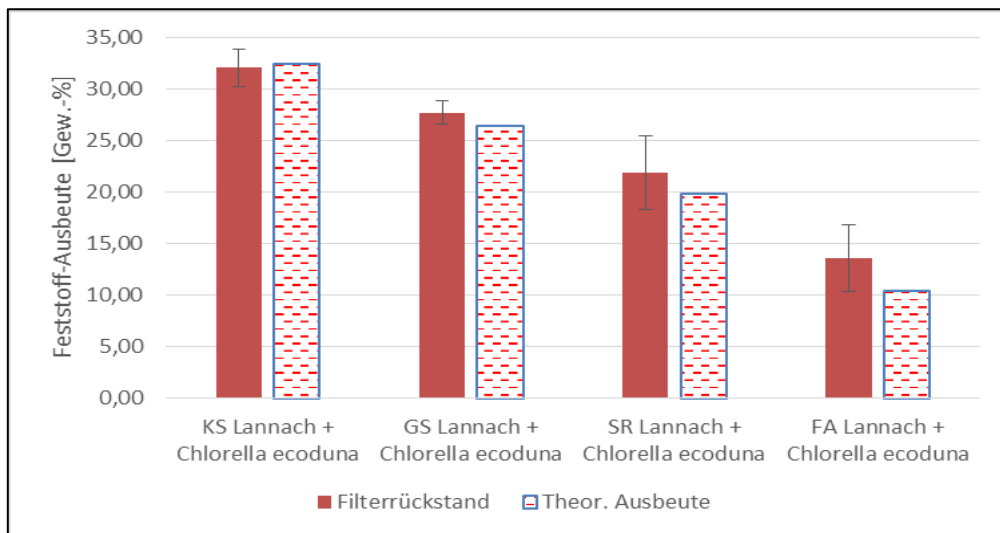


Abbildung 50: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von Feststoffen aus den Mix-Versuchen

Gasphase

Abbildung 51 zeigt die tatsächlichen und theoretischen Ausbeuten der Gasphase. Die größte Abweichung zeichnet sich bei den Mix-Versuchen mit Fettabscheider ab. Die Abweichung beträgt für beide Versuche ca. 91%. In den Einzelversuchen stellte sich heraus, dass Fettabscheider keine Gasphase bildet und der Überdruck im Autoklav nach Versuchsende um 0 liegt. Diese Beobachtung ergab sich auch in den Mix-Versuchen. Die Probe Fettabscheider unterdrückt somit die Bildung einer Gasphase aus der Algenspezies Chlorella, welche im Einzelversuch von Janz (2017) eine Gasausbeute von 7,77% aufwies. Die Unterdrückung der Gasphase lässt möglicherweise darauf schließen, dass generell eine Umsetzung der Algenspezies unterbunden worden sei. Ein möglicher Hinweis wäre der Anstieg der Feststoffphase, welcher im Vergleich mit den Einzelversuchen mit Fettabscheider stark anstieg (von \varnothing 2,66% zu \varnothing 13,56%).

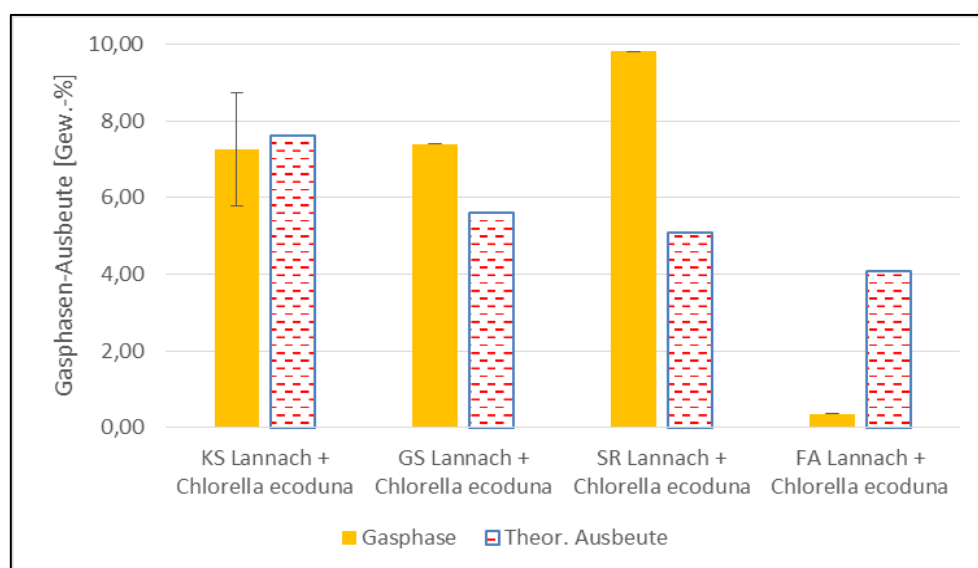


Abbildung 51: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von der Gasphase aus den Mix-Versuchen

Für die Mix-Versuche mit GS und SR Lannach wurde kein Referenzversuch aufgenommen. Die Gasphasen-Ausbeute übersteigt markant die theoretische Ausbeute (31,94% für GS und 93,36% für SR). Auch mit KS Lannach wurde die Ausbeute in Versuch 8 um 14,99% überboten. Daher scheint es naheliegend das die Algenspezies Chlorella die Gasphasen-Ausbeute erhöht.

Wasserphase

In Abbildung 52 sind die theoretischen und tatsächlichen Ausbeuten der Wasserphase der Mix-Versuche dargestellt. Die mittleren Werte stimmen mit den theoretischen Werten verhältnismäßig gut überein.

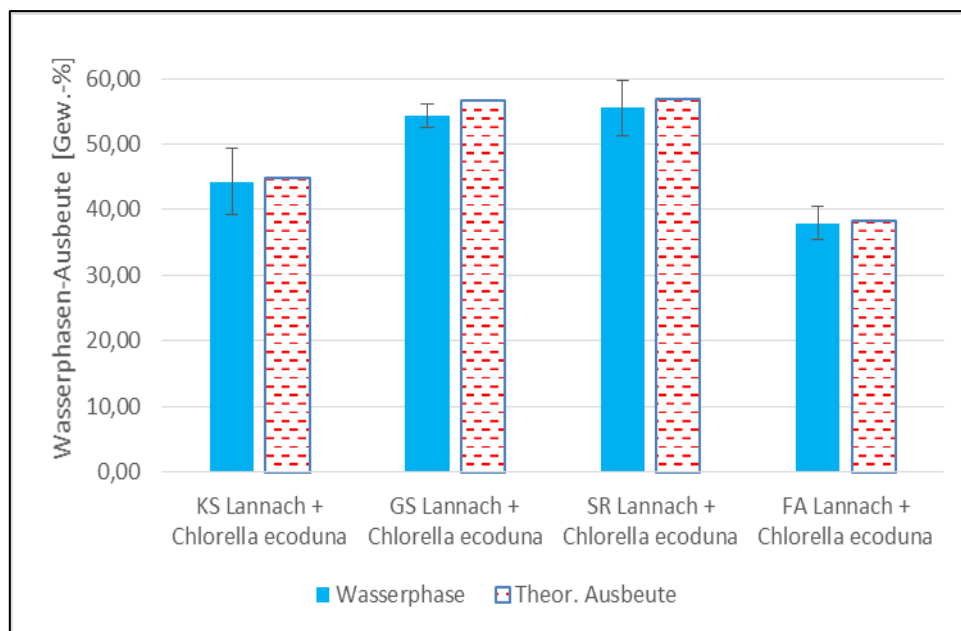


Abbildung 52: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von der Wasserphase aus den Mix-Versuchen

5.4 Ergebnisse aus der Analyse der biocrude-Proben

Die biocrude-Proben aller Versuche wurden vom AVAW einer Elementaranalyse und einer Heizwert-Bestimmung unterzogen. Es wurden die Elemente Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) analysiert. Der Sauerstoffgehalt wurde errechnet durch den Abzug des prozentuellen Anteils aller anderen Elemente (C, H, N) von 100. Hierbei ergibt sich eine Ungenauigkeit, da der Schwefelgehalt für die biocrude-Proben nicht berücksichtigt werden konnte (Analysengerät zum Zeitpunkt der Probenanalyse defekt). Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 14 festgehalten. Zum direkten Vergleich sind auch die Analysewerte der biogenen Reststoffe angegeben. Die Ergebnisse aus der Analyse werden im Folgenden im Detail betrachtet.

Tabelle 14: Ergebnisse aus der Analyse der biocrude-Proben

	Versuch	Biomasse	Hu	C	O	H	N	S	H/C	O/C	N/C
Rohmaterial			[MJ/kg TS]	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	[-]	[-]	[-]
	-	Chlorella ecoduna	14,02	32,62	57,06	4,91	4,89	0,52	1,81	1,31	0,13
	-	Klärschlamm Knittelfeld	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	Klärschlamm Lannach	12,10	29,67	61,28	4,30	3,65	1,10	1,74	1,55	0,11
	-	Grünschnitt Lannach	8,10	22,23	73,79	2,63	1,17	0,18	1,42	2,49	0,05
	-	Speisereste Lannach	19,80	48,12	41,96	7,03	2,71	0,18	1,75	0,65	0,05
	-	Fettabscheider (im ölfreien Feststoff)	20,70	48,15	41,07	6,51	3,94	0,33	1,62	0,64	0,07
	-	Fettabscheider (im Feststoff mit Ölrückstand)	30,50	65,17	22,96	10,11	1,61	0,15	1,86	0,26	0,02
	-	Fettabscheider (im Ölanteil)	35,10	65,73	22,79	11,32	0,13	0,03	2,07	0,26	0,00
Biocrude	5 (Janz)	Chlorella ecoduna	31,88	66,61	20,25	8,14	5,00	-	1,47	0,23	0,06
	1	Klärschlamm Knittelfeld	32,00	74,20	11,40	6,43	7,97	-	1,04	0,12	0,09
	2	Klärschlamm Knittelfeld	32,50	73,20	12,82	5,46	8,52	-	0,90	0,13	0,10
	3	Grünschnitt Lannach	32,30	79,40	9,75	3,13	7,72	-	0,47	0,09	0,08
	4	Grünschnitt Lannach	32,70	74,00	15,89	2,99	7,12	-	0,48	0,16	0,08
	5	Klärschlamm Lannach	32,30	73,20	14,61	3,77	8,42	-	0,62	0,15	0,10
	6	Klärschlamm Lannach	31,90	71,90	15,37	4,04	8,69	-	0,67	0,16	0,10
	7	KS Lannach + Chlorella	32,20	72,10	14,97	4,30	8,63	-	0,72	0,16	0,10
	8	KS Lannach + Chlorella	33,50	73,60	13,53	4,52	8,35	-	0,74	0,14	0,10
	9	GS Lannach + Chlorella	32,80	76,30	10,53	4,74	8,43	-	0,75	0,10	0,09
	10	GS Lannach + Chlorella	32,20	74,10	12,85	4,51	8,54	-	0,73	0,13	0,10
	11	Klärschlamm Knittelfeld	33,50	76,40	9,45	5,35	8,80	-	0,84	0,09	0,10
	12	Speisereste Lannach	31,60	68,10	19,76	3,77	8,37	-	0,66	0,22	0,11
	13	SR Lannach + Chlorella	31,40	71,20	15,94	4,42	8,44	-	0,74	0,17	0,10
14	Speisereste Lannach	32,50	74,80	12,01	4,04	9,15	-	0,65	0,12	0,10	

15	SR Lannach + Chlorella	33,40	74,60	11,84	4,74	8,82	-	0,76	0,12	0,10
16	Fettabscheider Lannach	34,10	59,10	31,13	0,19	9,58	-	0,04	0,40	0,14
17	Fettabscheider Lannach	35,60	64,10	25,56	0,24	10,10	-	0,04	0,30	0,14
18	FA Lannach + Chlorella	34,90	59,00	30,72	1,49	8,79	-	0,30	0,39	0,13
19	FA Lannach + Chlorella	35,50	68,90	19,01	1,79	10,30	-	0,31	0,21	0,13

5.4.1 Heizwert der Biocrude-Proben

Die Heizwerte der biocrude-Proben schwankten in einen engen Rahmen zwischen 31,40–35,60 MJ/kg. Die höchsten Heizwerte konnten in den Einzel- und Mix-Versuchen mit Fettabscheider erreicht werden. Abbildung 53 gibt einen Überblick über die durchschnittlichen Heizwerte der Versuche inklusive deren Standardabweichung. Der Chlorella Versuch von Janz (2017) wurde als Referenz ebenfalls abgebildet.

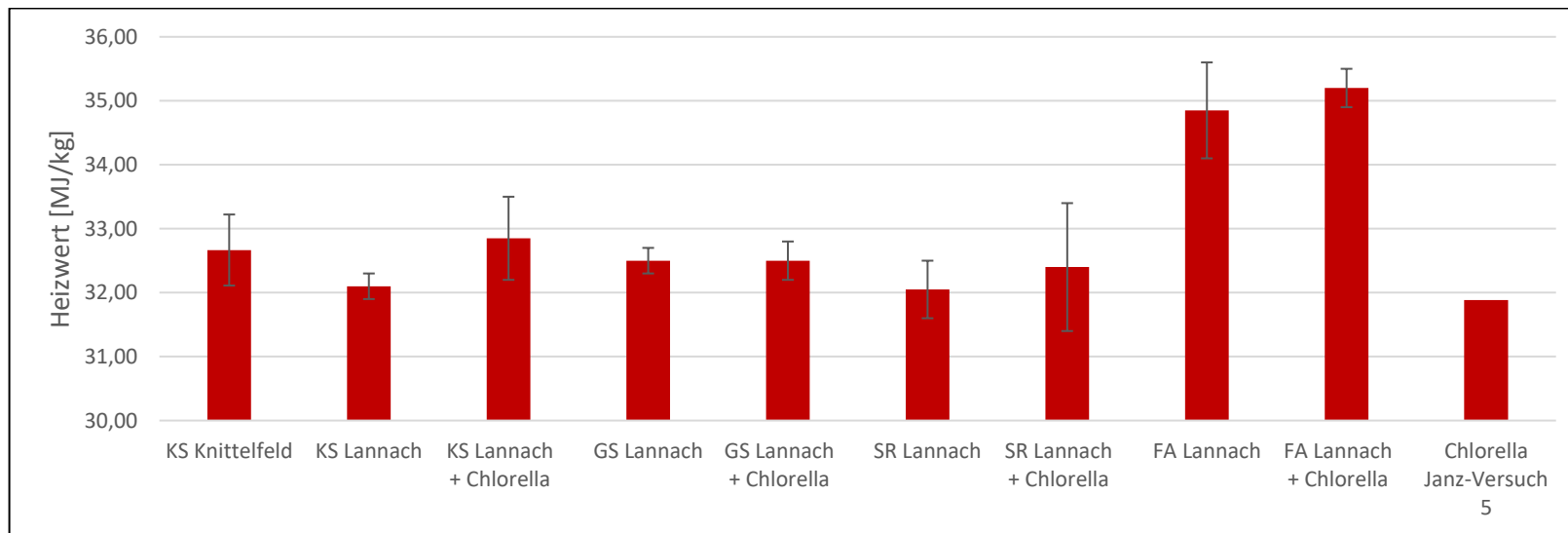


Abbildung 53: Heizwerte der biocrude-Proben

Die Probe Fettabscheider bestand zu 88,1% aus dem Ölanteil mit einem Heizwert von 35,10 MJ/kg. Maximaler Heizwert in den Einzelversuchen waren 35,60 MJ/kg. Es ist daher anzunehmen, dass sich die Probe Fettabscheider von der Zusammensetzung während der HTL nicht wesentlich veränderte. Bei den anderen biocrude-Proben wurde der Heizwert im Vergleich zum Ausgangsstoff signifikant erhöht.

Klärschlamm Knittelfeld zeigt einen leicht höheren Heizwert als der Klärschlamm Lannach. Im Versuch 11 mit dem fein aufbereiteten Klärschlamm aus Knittelfeld (vgl. Kapitel 5.2.2) konnte der höchste Heizwert mit 33,50 MJ/kg erreicht werden. Die Proben Grünschnitt und Speisereste zeigen ähnlich hohe Heizwerte. Ähnlich zu Unterkapitel 5.3 wurde ein theoretischer Heizwert für die Mix-Versuche berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 54 abgebildet. Die Heizwerte aller Mix-Versuche lagen im Schnitt um 3,25%-Punkten höher als die theoretischen Heizwerte. Die höchsten Werte wurden in den Mix-Versuchen mit Fettabscheider erreicht (Versuch 19, 35,50 MJ/kg).

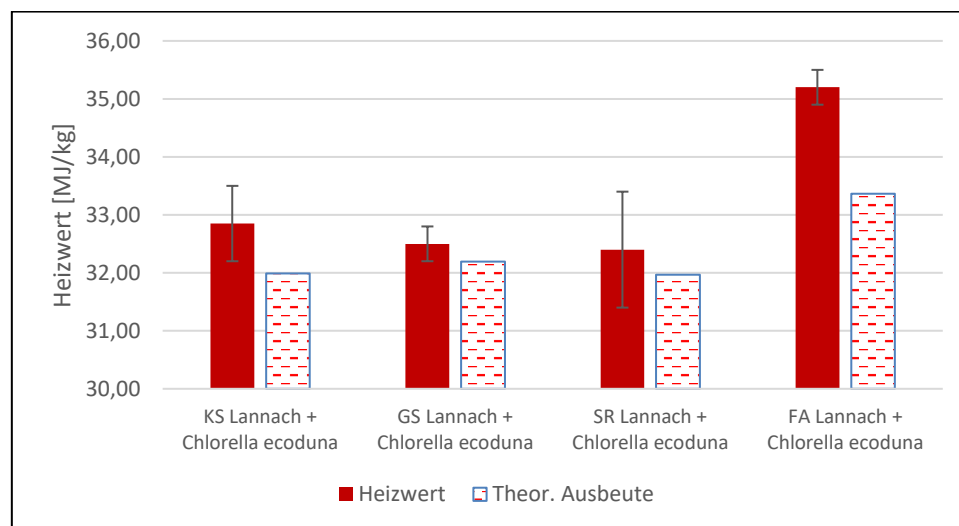


Abbildung 54: Theoretische und tatsächliche Heizwerte aus den Mix-Versuchen

5.4.2 Elementaranalyse der biocrude-Proben

Abbildung 55 zeigt die durchschnittliche Zusammensetzung der biocrude-Proben aller Versuche. Dominant ist der Kohlenstoffgehalt in allen biocrude-Proben, mit einem Durchschnitt von 71,31% über alle Versuche betrachtet. Sauerstoff ist die zweithäufigste Komponente mit einem durchschnittlichen Gehalt von 16,44%, gefolgt von Stickstoff mit 8,68% und Wasserstoff mit 3,57%. Es ist aus der Abbildung ersichtlich, dass die Werte nur geringfügig voneinander abweichen, und dass somit die Elementarzusammensetzung der Proben sehr ähnlich ist. Nur für die Versuche mit Fettabscheider ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen. In den Einzelversuchen mit Fettabscheider sank der Kohlenstoffgehalt auf 61,60% und der Sauerstoffgehalt war mit 28,35% höher als die Vergleichsproben. Der Wasserstoffgehalt erreichte ein Minimum von 0,22%. Der Stickstoffgehalt war für alle biocrude-Proben in einem ähnlich hohen Bereich. Der Versuch 5 von Janz zeigte, dass das gewonnene biocrude aus Chlorella Algen einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt (66,61%) hat als die Proben aus biogenen

Reststoffen. Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt waren größer (20,25% und 8,14%), der Stickstoffgehalt hingegen niedriger mit 5,00%.

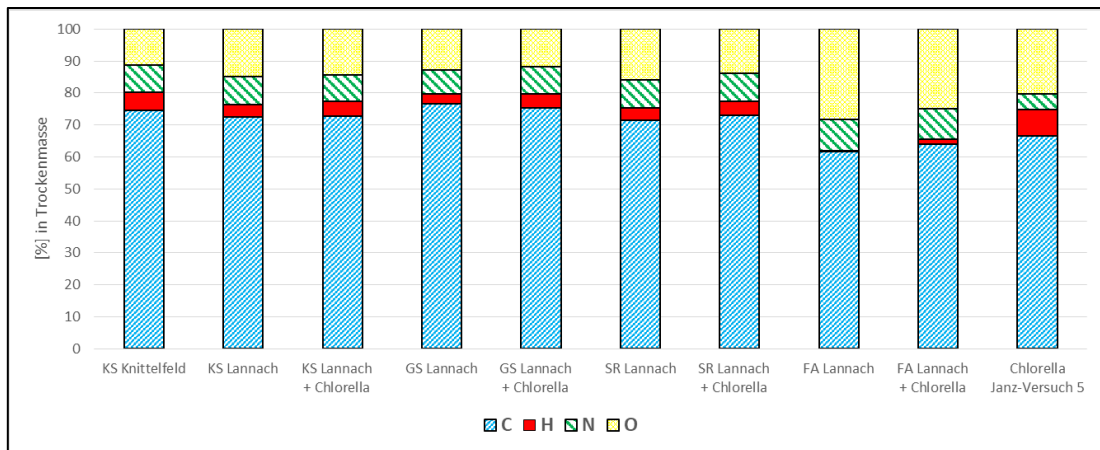


Abbildung 55: Elementaranalyse der Biocrude-Proben

Zur Beurteilung des biocrudes als Drop-In-Produkt in bestehenden Raffinerien wurde das H/C- und O/C-Verhältnis bestimmt und mit Referenzwerten von Biodiesel verglichen (siehe Tabelle 6). Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 und Abbildung 57 dargestellt

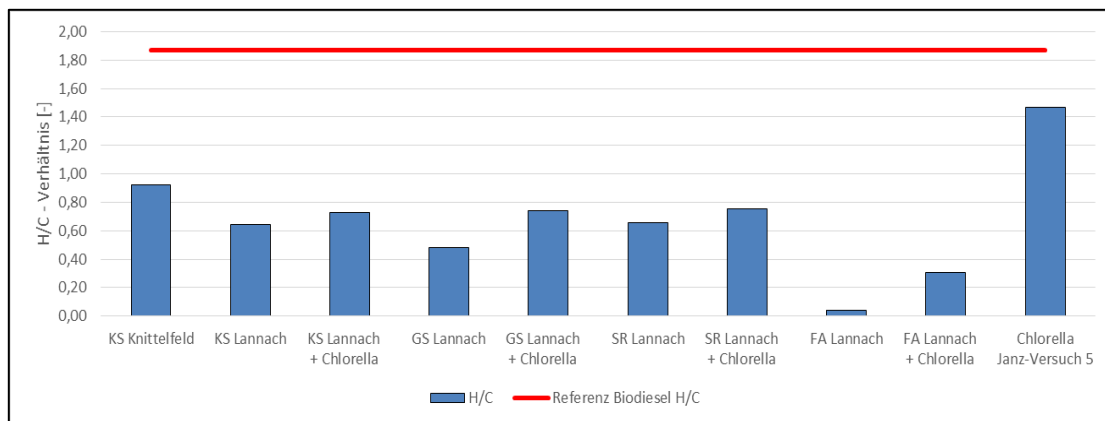


Abbildung 56: H/C Verhältnis der biocrude-Proben

Das H/C-Verhältnis von Biodiesel beträgt durchschnittlich 1,87 (siehe Tabelle 6). Dieser Wert wird in allen Versuchen mit biogenen Reststoffen deutlich unterschritten, aufgrund des niedrigeren Wasserstoffgehalts in den biocrudes. Durchschnittlich wurde ein H/C-Verhältnis von 0,59 erreicht. Das niedrigste Verhältnis wurde in den Einzelversuchen mit Fettabscheider erreicht, aufgrund des extrem geringen Wasserstoffgehalts im biocrude (0,22%). Das höchste Verhältnis wurde mit der Algenspezies Chlorella erreicht, welches von allen biocrude-Proben den höchsten Gehalt an Wasserstoff aufwies (8,14%). Dadurch wurde das H/C-Verhältnis in allen Mix-Versuchen im Vergleich zu den Einzelversuchen leicht erhöht.

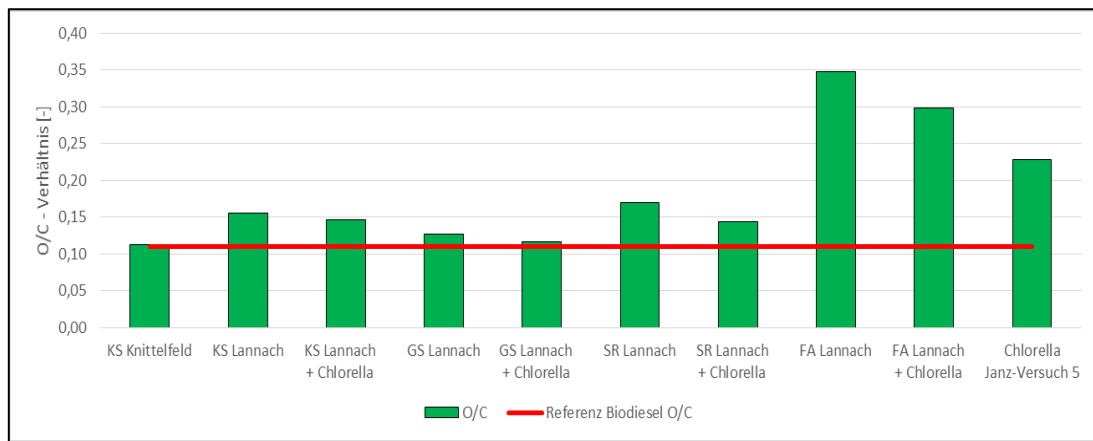


Abbildung 57: O/C-Verhältnis der biocrude-Proben

Das O/C Verhältnis von Biodiesel beträgt 0,11 (siehe Tabelle 6). Es wurde von allen Versuchen durchschnittlich ein Verhältnis von 0,18 erreicht, am besten angenähert durch die Versuche mit KS Knittelfeld und im Mix-Versuch mit Grünschnitt. Markante Abweichungen ergaben sich für die Einzel- und Mix-Versuche mit Fettabscheider aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts (28,35% und 24,87%) in den biocrude-Proben, welche sich jedoch durch die Zugabe von Algen verbesserte. Alle anderen Versuche zeigten eine gute Annäherung an den Wert von Biodiesel. Chlorella hat im Vergleich zu den biogenen Reststoffen einen höheren Sauerstoffgehalt im biocrude (20,25%). Trotzdem konnte in allen Mix-Versuchen ein etwas niedrigeres O/C-Verhältnis im Vergleich zu den Einzelversuchen erreicht werden.

5.4.3 Thermogravimetrische Analyse der biocrude-Proben

Die biocrude-Proben der Versuche wurden einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) unterzogen. Ziel war es zu bestimmen, ob die Proben sich aus leichter oder schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffen zusammensetzten und sich voneinander unterscheiden. Die TGA konnte aufgrund der geringen Probenmenge mancher biocrude-Proben nur für die Versuche in Tabelle 15 durchgeführt werden. Es wurden keine Analyse mit den biocrude-Proben der Klärschlämme (Lannach und Knittelfeld) und Grünschnitt durchgeführt.

Tabelle 15: Bezeichnungen der biocrude-Proben analysiert in der TGA

Analytierte biocrude-Probe	Bezeichnung in Abbildung 58
Fettabscheider Lannach	1.1
FA Lannach + Chlorella ecoduna	2.1
Speisereste Lannach	3.1
Fettabscheider Lannach	4.1
FA Lannach + Chlorella ecoduna	5.1
GS Lannach + Chlorella ecoduna	6.1
SR Lannach + Chlorella ecoduna	7.1
Speisereste Lannach	8.1
GS Lannach + Chlorella ecoduna	9.1
SR Lannach + Chlorella ecoduna	10.1

In Abbildung 58 sind die Ergebnisse der TGA über die Temperatur dargestellt. Auf der vertikalen Achse ist das Trockengewicht (TG) der biocrude-Probe gegen die Temperatur aufgetragen, welches bei 0°C 100% beträgt. Es ist ersichtlich, dass am Beginn der Aufheizkurve alle Proben den gleichen Kurvenverlauf aufweisen und sich ab 270°C in zwei separate Kurvenscharen aufteilen. Die Stoffe mit dem unteren Verlauf sind biocrude-Proben mit leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ab einer Temperatur von 600°C haben sich zirka 95% der Komponenten verflüchtigt. Die biocrude-Proben mit leichter flüchtigen Stoffen sind Fettabscheider im Mix (2.1, 5.1) und im Einzelversuch (1.1, 4.1). Die biocrude-Proben mit Fettabscheider im Mix-Versuch haben einen leicht höheren Kurvenverlauf und enthalten somit einen höheren Anteil schwerer flüchtiger Kohlenwasserstoffe. Die Stoffe mit dem oberen Verlauf haben sich bei 600°C durchschnittlich zu 80% verflüchtigt. Unter den biocrude-Proben mit schwerer-flüchtigen Komponenten fallen Speisereste und die jeweiligen Mix-Versuche mit Speisereste und Grünschnitt. Der Mix-Versuch mit Grünschnitt (9.1) besitzt die am schwersten flüchtigen Komponenten.

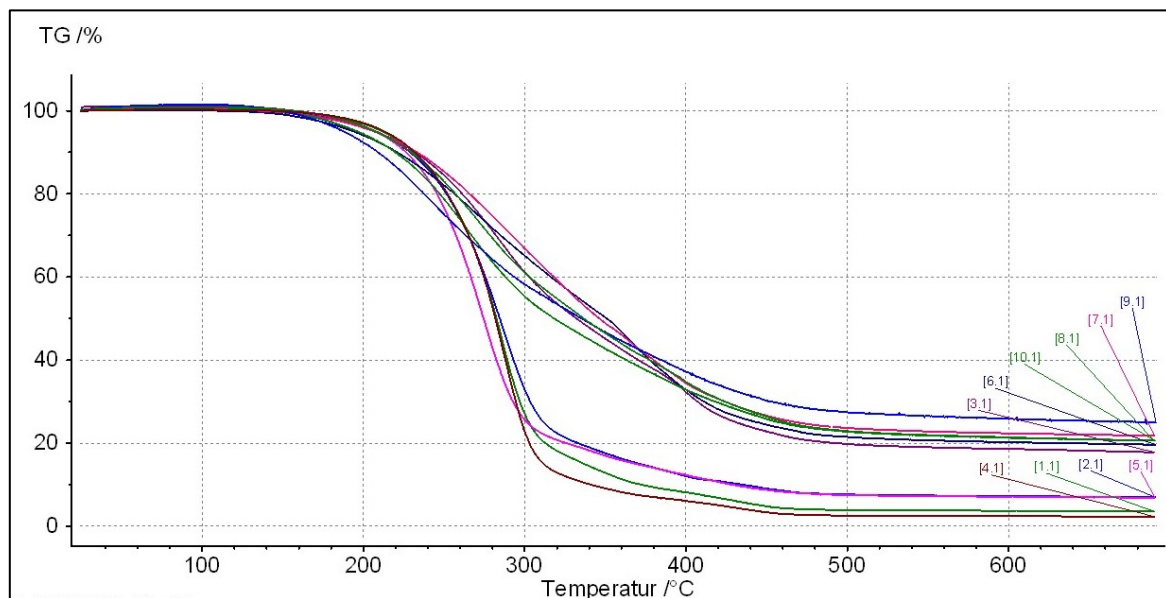


Abbildung 58: TGA-Ergebnisse der analysierten biocrude-Proben

6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die hydrothermale Verflüssigung (HTL) unterschiedlicher biogener Reststoffe. Auf Grundlage der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zur HTL von Mikroalgenbiomasse wurden in dieser Arbeit grundlegende Untersuchungen mit weiteren organischen Reststoffen durchgeführt. Dabei sollte gezeigt werden, ob sich neben Mikroalgenbiomasse auch biogene Reststoffe wie Klärschlamm oder Speisereste als Einzelrohstoffe oder im Mix mit Mikroalgen für eine hydrothermale Umsetzung eignen würden. Die gewählten Prozessbedingungen der hydrothermalen Verflüssigung lagen bei allen Versuchen bei 350°C, 15 min. Haltezeit und einer Stickstoffatmosphäre im Autoklaven. Für jeden Versuch wurde ein Wiederholungsversuch durchgeführt. Das produzierte biocrude in den Versuchen wurde qualitativ hinsichtlich seiner Eignung für den Einsatz als drop-in-Produkt in bestehenden Raffinerien untersucht.

Die verwendeten biogenen Reststoffe umfassten Baum- und Strauchschnitt, Küchen- und Speiseabfälle, Fettabscheider und zwei Klärschlammproben aus unterschiedlichen Kläranlagen. Es zeigte sich in den Einzelversuchen, dass Fettabscheider mit durchschnittlich 76,26% die höchste Ausbeute an biocrude besaß. Baum- und Strauchschnitt hatte den niedrigsten Ertrag mit durchschnittlich 4,45%. Die beiden Klärschlammproben erreichten unterschiedliche biocrude-Ausbeuten (Klärschlamm aus Knittelfeld \varnothing 6,11% und Klärschlamm aus Lannach \varnothing 11,96%). Die höhere Ausbeute des Klärschlammes von Lannach kann auf die unterschiedliche Art der Aufbereitung rückgeführt werden. Zudem zeigte sich in der Soxhlet-Extraktion mit Hexan zur Bestimmung des Lipidgehaltes der Ausgangsproben, dass der Lipidgehalt von Klärschlamm aus Lannach um 3,19%-Punkte höher lag als jener von Knittelfeld. Trotz identer Prozessbedingungen wurden in den beiden Versuchen mit Küchen- und Speiseabfällen unterschiedliche Ausbeuten an biocrude erzielt (20,91% und 13,39%). Diese signifikante Differenz weist auf eine inhomogene Probe hin. Küchen- und Speiseabfälle hatten einen hohen Lipidgehalt von 34,52%, den höchsten Lipidgehalt hingegen besaß die Fettabscheider-Probe mit 88,10%.

In den Mix-Versuchen mit der Algenspezies *Chlorella* wurden Mischungen in einem 50:50 Verhältnis mit den biogenen Reststoffen hydrothermal behandelt. Die Algenspezies *Chlorella* erreichte in den Einzelversuchen, bei gleichen Versuchsbedingungen, eine Ausbeute von 18,27%. Die höchste biocrude-Ausbeute konnte im Mix mit Fettabscheider (\varnothing 48,15%) erreicht werden, gefolgt von Küchen- und Speiseabfälle (\varnothing 17,15%), Klärschlamm aus Lannach (\varnothing 16,38%) und Baum- und Strauchschnitt (\varnothing 10,86%).

Es wurde eine theoretische Berechnung der einzelnen Phasen-Ausbeuten (biocrude, Gasphase, Ausbeuten an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase und bio-char) anhand der Ergebnisse der Einzelversuche bestimmt und mit den tatsächlichen Phasen-Ausbeuten aus den Mix-Versuchen verglichen. In den Mix-Versuchen mit Baum- und Strauchschnitt wurde tendenziell weniger biocrude gebildet als theoretisch berechnet, in jenen mit

Klärschlamm und Küchen- und Speiseabfälle ergaben sich hohe Abweichungen zwischen den Wiederholungsversuchen. Die biocrude-Ausbeute für Fettabscheider stimmte überwiegend mit den theoretisch, errechneten Werten überein. Für die anderen Phasen der einzelnen Mix-Versuche ergab sich keine eindeutige Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen.

Zur Beurteilung der Eignung der biocrude-Proben als Drop-In-Produkt für bestehende Raffinerien wurden eine Elementaranalyse (C, H, N, O) und eine Heizwertbestimmung durchgeführt. Der durchschnittliche Heizwert der Proben betrug 33,01 MJ/kg und schwankte in einem Bereich von 31,40-35,60 MJ/kg. Die höchsten Heizwerte konnten bei der HTL der Fettabscheider-Probe erreicht werden, jedoch ergab sich keine signifikante Erhöhung im Vergleich zur Ausgangsprobe (Fettabscheider-Öl-Anteil H_U 35,10 MJ/kg). In den Mix-Versuchen wurde der Heizwert um durchschnittlich 3,25%-Punkte gesteigert. Die Zusammensetzung der biocrude-Proben war für alle Versuche bis auf Fettabscheider (im Einzel und im Mix) sehr ähnlich. Die Proben hatten folgende durchschnittliche Gehalte: Kohlenstoff – 71,31%; Sauerstoff – 16,44%; Stickstoff – 8,68%; Wasserstoff – 3,57%. In den Versuchen mit Fettabscheider enthielt das biocrude geringere Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte (\varnothing 61,60% und \varnothing 0,22%) und höhere Anteile an Stickstoff und Sauerstoff (\varnothing 9,84% und \varnothing 28,35%). Zudem konnte in der thermogravimetrischen Analyse nachgewiesen werden, dass sich die Zusammensetzung der biocrude-Proben von den Fettabscheider-Versuchen von den übrigen Proben unterschieden (geringerer Anteil schwer flüchtiger Komponenten).

Es wurde das H/C- und O/C-Verhältnis der Proben bestimmt und mit den Werten von Biodiesel (H/C:0,18 und O/C:1,87) verglichen. Das O/C-Verhältnis wurde von allen biocrude-Proben überschritten, das H/C-Verhältnis hingegen von allen Proben aufgrund des niederen Wasserstoffgehalts unterschritten. Verglichen mit den biocrude-Proben der Einzelversuche zeigten sich in den Proben der Mix-Versuche eine Erhöhung des Wasserstoffgehaltes und ein geringerer Anteil an Sauerstoff.

Empfehlungen für weiterführende Forschungsarbeiten

Die Mix-Versuche verbesserten das biocrude in Bezug auf Heizwert, erniedrigten den Sauerstoffgehalt und erhöhten den Anteil an Wasserstoff. Es wäre im nächsten Schritt zu evaluieren, welche Einwirkung unterschiedliche Mischungsverhältnisse auf die Ausbeute und die Zusammensetzung des biocrudes haben. Weiters wären auch Mischungen mit mehreren Biomassen anzudenken, um einen stärkeren Bezug zu einer praktischen Auslegung zu ermöglichen (Vergleichmäßigung der Inputstoffe). Zudem sollten die Wege und der Verbleib potentieller Stör- und Schadstoffe (z.B. Schwermetalle) durch entsprechende Analysen genauer untersucht werden.

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

Literaturverzeichnis

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.

Alptekin, E.; Canakci, M. ((2008)): Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends., zuletzt geprüft am 06.11.2017.

American Society for Testing and Materials International ((2015)): Standard Specification for Diesel Fuel Oils.

Appell et al. ((1970)): Conversion of urban refuse to oil.

Bacher ((2016)): Hydrothermale Biomasseverflüssigung.

Behrendt, F.; Neubauer, Y.; Oevermann, M.; Wilmes, B.; Zobel, N. ((2008)): Direct Liquefaction of Biomass. In: *Chem. Eng. Technol.* 31 (5), S. 667–677. DOI: 10.1002/ceat.200800077.

Bertsche et al. ((2005)): Statistische Auswertung von Nähr- und Schadstoffgehalten sowie bodenverbessernden Inhaltsstoffen in niedersächsischen Klärschlämmen. In: *KA-Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall* (52(5)), S. 586–594.

Beyer, Walter ((2004)): Lehrbuch der organischen Chemie (24).

Biller, P.; Ross, A. B. ((2011)): Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. In: *Bioresource technology* 102 (1), S. 215–225. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.028.

Blaschek, Hans; Ezeji, Thaddeus; Scheffran, J. rgen ((2010)): Biofuels from Agricultural Wastes and Byproducts: John Wiley & Sons, zuletzt geprüft am 27.10.2017.

BP ((2017)): BP World Energy Review 2017. Online verfügbar unter <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>.

Brilman, D. W. F.; Drabik, N.; Wądrzyk, M. ((2017)): Hydrothermal co-liquefaction of microalgae, wood, and sugar beet pulp. In: *Biomass Conv. Bioref.* 53 (4), S. 113. DOI: 10.1007/s13399-017-0241-2.

Byrappa, K.; Yoshimura, Masahiro ((2001)): Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing. Park Ridge.

C. Vogt, E. T.; M. Weckhuysen, B. ((2015)): Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. In: *Chemical Society Reviews* 44 (20), S. 7342–7370. DOI: 10.1039/C5CS00376H.

Chen, W.; Luo, Z.; Yu, C.; Li, G.; Yang, Y.; Zhang, H. ((2014a)): Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol: Catalysts screening, solvent recovery and catalyst stability study. In: *Supercrit. Fluids*.

Chen, Wan-Ting; Zhang, Yuanhui; Zhang, Jixiang; Schideman, Lance; Yu, Guo; Zhang, Peng; Minarick, Mitchell ((2014b)): Co-liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil. In: *Applied Energy* 128, S. 209–216. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.04.068.

Christensen, Per Runge; Mørup, Anders Juul; Mamakhel, Aref; Glasius, Marianne; Becker, Jacob; Iversen, Bo Brummerstedt ((2014)): Effects of heterogeneous catalyst in hydrothermal liquefaction of dried distillers grains with solubles. In: *Fuel* 123, S. 158–166. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.037.

Demirbas, A.; Gullu, D.; Çağlar, A.; Akdeniz, F. ((1997)): Estimation of calorific values of fuels from lignocellulosics.

Demirbaş, Ayhan ((2005)): Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Products in the Aqueous Medium. In: *Energy Sources* 27 (13), S. 1235–1243. DOI: 10.1080/009083190519357.

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: *Bioresour. Technol.* 178, S. 147–156. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.132.

European Environment Agency: Nitrogen oxides (NOx) emissions. Online verfügbar unter <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1/assessment.2010-08-19.0140149032-3>.

Garcia Alba L et al ((2012)): Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept.

Goudriaan, Frans: THE SHELL HYDROTHERMAL UPGRADING PROCESS (HTU) FOR THE LIQUEFACTION OF BIOMASS, zuletzt geprüft am 23.10.2017.

He et al. ((2003)): Thermochemical conversion of swine manure: an alternative process for waste treatment and renewable energy production. In: *American Society of Agricultural Engineers*.

Hoffmann, Jessica; Jensen, Claus Uhrenholt; Rosendahl, Lasse A. ((2016)): Co-processing potential of HTL bio-crude at petroleum refineries – Part 1. Fractional distillation and characterization. In: *Fuel* 165, S. 526–535. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.094.

Hoon Kiat Ng; Gan Suyin; Jo-Han Ng ((2012)): Development of emissions predictor equations for a light-duty diesel engine using biodiesel fuel properties. In: *Fuel* 95, S. 544–552. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.049.

Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. ((2006)): Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. In: *ChemInform*.

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)* 46 (38), S. 7184–7201. DOI: 10.1002/anie.200604504.

Itoh et al. ((1994)): Production of heavy oil from sewage sludge by direct thermochemical liquefaction.

Janz ((2017)): Optimierung der Prozessbedingungen für die hydrothermale Umsetzung von Biomassesuspensionen.

- K&M E-Business GmbH: Gras und die darin enthaltenen Nährstoffe. Online verfügbar unter <https://www.pferdchen.org/Pferde/Ernaehrung/Pferdefutter/Strukturstoffe-Gras/Gras.html>.
- Lechner, M. D.; Ans, J.; Lax, E.; Synowietz, C. ((1992)): Taschenbuch für Chemiker und Physiker.
- Leonardis, I.; Chiaberge, S.; Fiorani, T.; Spera, S.; Battistel, E.; Bosetti, A. et al. ((2013)): Characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of organic waste by NMR spectroscopy and FTICR mass spectrometry. In: *ChemSusChem*.
- M. Yilgin, D. Pehlivan ((2004)). In: *Energy Convers. Manage.*
- Michael Charles Nelson ((2014)): Microbial Utilization of Aqueous Co-Products from Hydrothermal Liquefaction of Microalgae *Nannochloropsis oculata*. University of Michigan.
- Minowa et al. ((1995)): Phase changing of garbage from solid to liquid slurry by thermal liquidation.
- Minowa et al. ((1998)): Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues: Biomass and Bioenergy.
- Murakami et al. ((1990)): Direct liquefaction of activated sludge from aerobic treatment of effluents from the cornstarch industry.
- Ocefima et al. ((2006)): Hydrothermal process of swine manure into oil using a continuous reactor system.
- Ramirez, Jerome; Brown, Richard; Rainey, Thomas ((2015)): A Review of Hydrothermal Liquefaction Bio-Crude Properties and Prospects for Upgrading to Transportation Fuels. In: *Energies* 8 (7), S. 6765–6794. DOI: 10.3390/en8076765.
- Shi, W.; Gao, Y.; Song, S.; Zhao, Y. ((2014)): One-pot conversion of bio-oil to diesel- and jet-fuel-range hydrocarbons in supercritical cyclohexane.
- Shuping, Zou; Yulong, Wu; Mingde, Yang; Kaleem, Imdad; Chun, Li; Tong, Junmao ((2010)): Production and characterization of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* cake. In: *Energy* 35 (12), S. 5406–5411. DOI: 10.1016/j.energy.2010.07.013.
- Siskin, M.; Katritzky, A. R. ((1991)): Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications. In: *Science*, S. S. 231–237.
- Suzuki et al. ((1988)): Conversion of sewage sludge to heavy oil by direct thermochemical liquefaction.
- Tang, Z.; Lu, Q.; Zhang, Y.; Zhu, X.; Guo, Q. ((2009)): One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking.
- Toor, Saqib Sohail; Rosendahl, Lasse; Rudolf, Andreas ((2011)): Hydrothermal liquefaction of biomass. A review of subcritical water technologies. In: *Energy* 36 (5), S. 2328–2342. DOI: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- Welt.de ((2015)): Algen, der Superstoff des 21. Jahrhunderts. Online verfügbar unter <https://www.welt.de/wirtschaft/article144702768/Algen-der-Superstoff-des-21-Jahrhunderts.html>.
- Westbrook, S. R.; LaCren, R. ((2003)): Automotive Diesel and Non-Aviation Gas Turbine Fuels. In *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*;

Wikipedia: EN 590. Online verfügbar unter https://de.wikipedia.org/wiki/EN_590.

Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T. J.; Xu, Y. ((2006)): Upgrading bio-oil over different solid catalysts. In: *Energy Fuels*.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
a	Jahr
etc.	et cetera
v.a.	vor allem
z.Z.	zur Zeit
°C	Grad Celsius
K	Kelvin
a	Jahr
abh.	abhängig
J	Joule
V	Volumen
t	Zeit
T	Temperatur
c	Konzentration
Pa	Pascal
ml	Milliliter
cm ³	Kubikzentimeter
m ³	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
Δ	Differenz
Σ	Summe
DCM	Dichlormethan
HTL	Hydrothermale Verflüssigung
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CH ₄	Methan
NH ₃	Ammoniak
H ₂ O	Wasser

SO ₂	Schwefeldioxid
H, H ₂	Wasserstoff
N, N ₂	Stickstoff
O	Sauerstoff
S	Schwefel
C	Kohlenstoff
R	Rest
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
ha	Hektar
ppm	Parts per million
n	Stoffmenge, Anzahl
rpm	Umdrehungen pro Minute
AVAW	Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Eigenschaften von Wasser unter verschiedenen Bedingungen, adaptiert nach (Toor et al. (2011))	8
Tabelle 2: Übersicht über in der Literatur beschriebene HTL-Versuche mit Biomasse-Abfallströme und Mikroalgen	18
Tabelle 3: Analyse der verwendeten Biomassen, adaptiert nach Brillman et al. (2017)	20
Tabelle 4: Analyse der verwendeten Biomassen, adaptiert nach Chen et al. (2014b).....	23
Tabelle 5: Elementaranalyse und Heizwertbestimmung der biocrudes aus den Mixversuchen, adaptiert nach Chen et al. (2014b)	25
Tabelle 6: Eigenschaften von biocrude aus verschiedenen Biomassen, adaptiert nach Ramirez et al. (2015).....	26
Tabelle 7: Konzentrationen von organischen Komponenten in biocrude, adaptiert nach Ramirez et al. (2015).....	29
Tabelle 8: Einflüsse von chemischen Gruppen auf die Eigenschaften von Diesel, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)	29
Tabelle 9: Elementaranalyse und Heizwert der verwendeten Biomasse-Proben	40
Tabelle 10: Wassergehalte und Einwaagen der Proben sowie Versuchsbedingungen der durchgeführten HTL-Versuche	61
Tabelle 11: Ausbeuten an den einzelnen Phasen in den Versuchen	62
Tabelle 12: Ergebnisse der Soxhlet Extraktionen	64
Tabelle 13: Mittelwerte der analysierten Gas-Komponenten über alle Versuche	69
Tabelle 14: Ergebnisse aus der Analyse der Biocrude-Proben	76

7.4 Abbildungen

Abbildung 1: Prozessschema der hydrothermale Verflüssigung, adaptiert nach Bacher (2016)	4
Abbildung 2: Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Prozesse (Lechner et al. (1992)) ..	7
Abbildung 3: Abhängigkeit der Ölausbeute verschiedener Biomassen von der Temperatur während der HTL, adaptiert nach (Behrendt et al. (2008)).....	10
Abbildung 4: Abhängigkeit der Ölausbeute verschiedener Biomassesuspensionen vom Prozessdruck während der HTL, adaptiert nach (Behrendt et al. (2008))	11
Abbildung 5: Einfluss der Haltezeit auf die Ausbeute der einzelnen Produktphasen während der HTL, adaptiert nach (M. Yilgin (2004)).....	11
Abbildung 6: Einfluss der Feststoffkonzentration der Biomassesuspension auf die Ausbeute an HTL-Produkten, adaptiert nach (Michael Charles Nelson (2014)).....	12
Abbildung 7: Effekt der Gasatmosphäre auf die biocrude-Ausbeute während der HTL, adaptiert nach (Akhtar und Amin (2011)).....	13
Abbildung 8: Prozessschema des HTU-Prozesses, adaptiert nach Goudriaan	17
Abbildung 9: Produktausbeuten der einzelnen Biomassen, adaptiert nach Brillman et al. (2017).....	21
Abbildung 10: Produktausbeute aus den binären-Versuchen, adaptiert nach Brillman et al. (2017).....	22
Abbildung 11: Produktausbeute bei den ternären Versuchen, adaptiert nach Brillman et al. (2017).....	22
Abbildung 12: Effekt der Verhältnisse der Biomasse-Mischungen auf die Ausbeute, adaptiert nach Chen et al. (2014b).....	24
Abbildung 13: Prozessschema des Upgrading-Prozesses von biocrude in einer bestehenden Raffinerie, adaptiert nach Ramirez et al. (2015)	30
Abbildung 14: Hydrierungsprozess, adaptiert nach Janz (2017)	31
Abbildung 15: Katalytisches Cracken (C. Vogt und M. Weckhuysen (2015))	32
Abbildung 16: Veresterungsreaktion (Ramirez et al. (2015))	33
Abbildung 17: Konstruktionszeichnungen des Autoklaven (Estanit).....	35
Abbildung 18: Ausschnitt der Bombe mit Einbauten (links) und Grundriss des Autoklaven (rechts) (Estanit).....	36
Abbildung 19: Verwendeter Autoklav mit seinen Komponenten.....	37
Abbildung 20: FTIR und seine Komponenten	38

Abbildung 21: Zur Pulverform aufbereitete Proben: Klärschlamm aus Lannach (links) und Grünschnitt (rechts).....	41
Abbildung 22: Speisereste nach der Aufbereitung vom AVAW	42
Abbildung 23: Prozessschema der einzelnen Verfahrensschritte	43
Abbildung 24: Öl-freier Feststoff (links) und Öl-Anteil (rechts) der Fettabscheider-Probe	44
Abbildung 25: p-T-Diagramm und Darstellung der Isochoren von Wasser (Byrappa und Yoshimura (2001)).....	45
Abbildung 26: Stahleinsatz	45
Abbildung 27: Fertig aufgebauter Autoklav mit Kühlschläuche und Entnahmeventile	46
Abbildung 28: Temperatur und Druckverlauf während Versuch 9	47
Abbildung 29: Prozessaufbau der Gasanalytik	48
Abbildung 30: Beispielhafter Verlauf der Konzentration ausgewählter Gaskomponenten (FTIR-Messung) im Zuge eines Versuchs (Versuch 15)	48
Abbildung 31: Anbackungen an der Kühlspirale	49
Abbildung 32: Filtriervorrichtung	50
Abbildung 33: Scheidetrichter mit Phasentrennung	51
Abbildung 34: Destillation des Dichlormethans	51
Abbildung 35: Biocrude im Sumpfkolben nach der Destillation	52
Abbildung 36: Probenvials mit Dichlormethan-freiem biocrude	52
Abbildung 37: Soxhlet-Extraktion.....	53
Abbildung 38: Ausbeuten an den einzelnen Phasen in den Versuchen mit Standardabweichung.....	63
Abbildung 39: Biocrude-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung	65
Abbildung 40: Unterschiedliche Korngrößen der beiden Klärschlämme (links KS Knittelfeld, rechts KS Lannach).....	65
Abbildung 41: Biocrude nach dem Ausdampfen von Dichlormethan, links von Versuch 15, rechts von Versuch 16.....	66
Abbildung 42: Filtrerrückstand-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung	67
Abbildung 43: Gasphasen-Ausbeuten der einzelnen Versuche mit Standardabweichung	68
Abbildung 44: Gebildeter, mittlerer Überdruck bei den Versuchen.....	68
Abbildung 45: Gasphasenbildung ausgewählter Komponenten während Versuch 15.....	69

Abbildung 46: Durchschnittlichen Ausbeuten an gelösten HTL-Produkten in der Wasserphase der einzelnen Versuche mit Standardabweichung	71
Abbildung 47: pH-Wert der Wasserphasen.....	71
Abbildung 48: Wasserphasen der Versuche, von links nach rechts: Versuch 6 – KS Lannach, Versuch 9 – GS + Chlorella, Versuch 10 – GS + Chlorella, Versuch 5 – KS Lannach, Versuch 16 – FA Lannach	72
Abbildung 49: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von biocrude aus den Mix-Versuchen	73
Abbildung 50: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von Feststoffen aus den Mix-Versuchen.....	74
Abbildung 51: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von der Gasphase aus den Mix-Versuchen.....	74
Abbildung 52: Theoretische und tatsächliche Ausbeute von der Wasserphase aus den Mix-Versuchen.....	75
Abbildung 53: Heizwerte der biocrude-Proben	77
Abbildung 54: Theoretische und tatsächliche Heizwerte aus den Mix-Versuchen.....	78
Abbildung 55: Elementaranalyse der Biocrude-Proben.....	79
Abbildung 56: H/C Verhältnis der biocrude-Proben	79
Abbildung 57: O/C-Verhältnis der biocrude-Proben	80
Abbildung 58: TGA-Ergebnisse der analysierten biocrude-Proben	81

Anhang

Anhang A: Prüfbericht Baum- und Strauchschnitt



Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
 Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben
 Franz-Josef-Straße 18 (Umweltschutzgebäude) A-8700 Leoben
 Homepage: www.unileoben.ac.at

Prüfbericht

Probennummer: 1072-17-00
Auftraggeber: Montanuniversität Leoben
 LS für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
 Franz - Josef - Str. 18
 8700 Leoben
Kundenbezeichnung: Baum- und Strauchschnitt geshreddert; Fu.E Hr.
 Lichtenegger_06.07.17
Eingegangen von: Dr. Ellersdorfer
Probenzustand: 10 l, gefrorener, homogener, brauner, < 5 cm Strauchschnitt im
 Kunststoffkübel
Bemerkung: Für die pH Wert Bestimmungen wurde ein
 Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1:5 gewählt.

Probeneingangsdatum: 07.07.2017
Probenkonservierung: keine
Probennahme: durch Kunden
Probenvorbereitung: keine
Probenaufbereitung: lt. AA Probenaufbereitung;
Beurteilung nach: keine

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit	Analysendatum	Best. Grenze	Norm	
Trockenrückstand (105 °C)	TS	69,5	%	17.07.2017	-	DIN EN 14346 (Verfahren A)	nicht akkreditiertes Verfahren
Kohlenstoff	C	22,23	% TS	03.08.2017	0,04 %	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Wasserstoff	H	2,63	% TS	03.08.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff	N	1,17	% TS	03.08.2017	0,04 %	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
pH-Wert mit CaCl ₂ *	pH	6,3	-	31.07.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
Schwefel	S	0,18	% TS	03.08.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im Feststoff)	TOC	17,23	% TS	07.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Heizwert (unterer)	Hu	8100	kJ/kg TS	31.07.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert (unterer)	Hu	4900	kJ/kg OS	31.07.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O**	pH	6,5	-	31.07.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
Sauerstoff	O	73,79	% TS	03.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag

1072-17-00
 07.09.2017

Seite 1 / 2

Anhang B: Prüfbericht Fettabscheiderinhalte



Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
 Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben
 Franz-Josef-Straße 18 (Umweltschutzgebäude) A-8700 Leoben
 Homepage: avaiv.unileoben.ac.at

Prüfbericht

Probennummer: 1075-17-00
Auftraggeber: Montanuniversität Leoben
 LS für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
 Franz - Josef - Str. 18
 8700 Leoben

Kundenbezeichnung: Fettabscheiderinhalte; Fu.E Hr. Lichtenegger_06.07.17
Eingegangen von: Dr. Ellersdorfer
Probenzustand: 10 l, gefrorener, homogener, brauner, < 0,5 cm Fettabscheider
 im Kunststoffkübel

Probeneingangsdatum: 07.07.2017
Probenkonservierung: keine
Probennahme: durch Kunden
Probenvorbereitung: keine
Probenaufbereitung: lt. AA Probenaufbereitung;
Beurteilung nach: keine

Bemerkung: Die Probe enthielt große Mengen an Öl. Daher war eine herkömmliche Probenaufbereitung nicht möglich. In Absprache mit dem Kunden wurde daher wie folgt vorgegangen: Die Probe wurde getrocknet (Feststoff und Öl blieben zurück). Eine Teilmenge davon wurde für Analysen verwendet (Bezeichnung: "im Feststoff mit Ölrückstand"). Eine andere Teilmenge wurde einer Behandlung zur Ölabtrennung unterzogen, wodurch 2 Proben erhalten wurden ("Öl-Anteil" und "im ölfreie Feststoff"). Alle Proben wurden auf sämtliche Parameter analysiert.

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit	Analysendatum	Best. Grenze	Norm	
Kohlenstoff (im ölfreien Feststoff)	C	48,15	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Sauerstoff (im ölfreien Feststoff)	O	41,07	% TS	06.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Schwefel (im ölfreien Feststoff)	S	0,33	% TS	06.09.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff (im ölfreien Feststoff)	N	3,94	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Trockenrückstand (105 °C), Feststoff + Öl	TS	16,8	% OS	17.07.2017	-	DIN EN 14346 (Verfahren A)	nicht akkreditiertes Verfahren
Wasserstoff (im Feststoff mit Ölrückstand)	H	10,11	% TS	06.09.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im ölfreien Feststoff)	TOC	45,86	% TS	07.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Heizwert, unterer (im Feststoff mit Ölrückstand)	Hu	30500	kJ/kg TS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert, unterer (im Feststoff mit Ölrückstand)	Hu	24900	kJ/kg OS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren

1075-17-00
 07.09.2017

Seite 1 / 3

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit	Analysendatum	Best. Grenze	Norm	
pH-Wert mit CaCl ₂ (im Öl-Anteil)*	pH	4,5	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O (im Öl-Anteil)**	pH	4,7	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O (im Feststoff mit Ölrückstand)****	pH	4,8	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit CaCl ₂ (im Feststoff mit Ölrückstand)***	pH	4,4	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O (im ölfreien Feststoff)*****	pH	5,0	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit CaCl ₂ (im ölfreien Feststoff)*****	pH	4,9	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
Kohlenstoff (im Öl-Anteil)	C	65,73	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Kohlenstoff (im Feststoff mit Ölrückstand)	C	65,17	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff (im Öl-Anteil)	N	0,13	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff (im Feststoff mit Ölrückstand)	N	1,61	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Wassergehalt (105 °C)	WG	83,2	% OS	17.07.2017	-	DIN EN 14346 (Verfahren A)	nicht akkreditiertes Verfahren
Ölanteil	-	14,8	% OS	17.07.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren
Feststoffanteil von Trockenrückstand (105 °C)	-	2,0	% OS	17.07.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren
Ölgehalt	-	88,1	% TS	17.07.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren
Feststoffanteil	-	11,9	% TS	17.07.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert, unterer (im ölfreien Feststoff)	Hu	20700	kJ/kg TS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert, unterer (im Öl-Anteil)	Hu	35100	kJ/kg TS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im Feststoff mit Ölrückstand)	TOC	61,54	% TS	07.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im Öl-Anteil)	TOC	67,13	% TS	07.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Wasserstoff (im Öl-Anteil)	H	11,32	% TS	06.09.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Wasserstoff (im ölfreien Feststoff)	H	6,51	% TS	06.09.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Sauerstoff (im Feststoff mit Ölrückstand)	O	22,96	% TS	06.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Sauerstoff (im Öl-Anteil)	O	22,79	% TS	06.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Schwefel (im Feststoff mit Ölrückstand)	S	0,15	% TS	06.09.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Schwefel (im Öl-Anteil)	S	0,03	% TS	06.09.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag

1075-17-00
07.09.2017

Seite 2 / 3

Anhang C: Prüfbericht Küchen-und Speiseabfälle



Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
 Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben
 Franz-Josef-Straße 18 (Umweltschutzgebäude) A-8700 Leoben
 Homepage: avwv.unileoben.ac.at

Prüfbericht

Probennummer: 1074-17-00
Auftraggeber: Montanuniversität Leoben
 LS für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
 Franz - Josef - Str. 18
 8700 Leoben

Kundenbezeichnung: Küchen- und Speiseabfälle; Fu.E Hr. Lichtenegger_06.07.17
Eingegangen von: Dr. Ellersdorfer
Probenzustand: 10 l, gefrorener, homogener, brauner, < 5 cm Strauchschnitt im Kunststoffkübel

Probeneingangsdatum: 07.07.2017
Probenkonservierung: keine
Probennahme: durch Kunden
Probenvorbereitung: keine
Probenaufbereitung: lt. AA Probenaufbereitung;
Beurteilung nach: keine

Bemerkung:

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit	Analysendatum	Best. Grenze	Norm	
Kohlenstoff	C	48,12	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Sauerstoff	O	41,96	% TS	06.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Schwefel	S	0,18	% TS	06.09.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff	N	2,71	% TS	24.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Trockenrückstand (105 °C)	TS	43,2	%	17.07.2017	-	DIN EN 14346 (Verfahren A)	nicht akkreditiertes Verfahren
Wasserstoff	H	7,03	% TS	06.09.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im Feststoff)	TOC	43,30	% TS	07.09.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Heizwert (unterer)	Hu	19800	kJ/kg TS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert (unterer)	Hu	7200	kJ/kg OS	24.08.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit CaCl ₂ **	pH	5,1	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O**	pH	5,2	-	24.08.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren

1074-17-00
 07.09.2017

Seite 1 / 2

Anhang D: Prüfbericht Klärschlamm



Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
 Department für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben
 Franz-Josef-Straße 18 (Umweltschutzgebäude) A-8700 Leoben
 Homepage: avw.unileoben.ac.at

Prüfbericht

Probennummer: 1073-17-00
Auftraggeber: Montanuniversität Leoben
 LS für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes
 Franz - Josef - Str. 18
 8700 Leoben

Kundenbezeichnung: Klärschlamm; Fu.E Hr. Lichtenegger_06.07.17
Eingegangen von: Dr. Ellersdorfer
Probenzustand: 10 l, gefrorener, homogener, brauner, < 2 cm Klärschlamm im Kunststoffkübel
Bemerkung: Für die pH Wert Bestimmungen wurde ein Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 1:5 gewählt

Probeneingangsdatum: 07.07.2017
Probekonservierung: keine
Probennahme: durch Kunden
Probenvorbereitung: keine
Probenaufbereitung: lt. AA Probenaufbereitung;
Beurteilung nach: keine

Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit	Analysendatum	Best. Grenze	Norm	
Kohlenstoff	C	29,67	% TS	03.08.2017	0,04 %	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Sauerstoff	O	61,28	% TS	03.08.2017	-	-	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Schwefel	S	1,1	% TS	03.08.2017	-	DIN 51724-1	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Stickstoff	N	3,65	% TS	03.08.2017	0,04 %	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Trockenrückstand (105 °C)	TS	30,7	%	17.07.2017	-	DIN EN 14346 (Verfahren A)	nicht akkreditiertes Verfahren
Wasserstoff	H	4,30	% TS	03.08.2017	-	EN 15104	nicht akkreditiertes Verfahren, Unterauftrag
Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (im Feststoff)	TOC	29,5	% TS	07.08.2017	0,5 %	ÖNORM EN 13137 (direktes Verfahren)	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert (unterer)	Hu	12100	kJ/kg TS	31.07.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
Heizwert (unterer)	Hu	2000	kJ/kg OS	31.07.2017	-	DIN 51900-1, analog AQS-Richtlinie 2001	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit CaCl ₂ *	pH	5,9	-	31.07.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren
pH-Wert mit H ₂ O**	pH	6,0	-	31.07.2017	-	ÖNORM EN 15933	nicht akkreditiertes Verfahren

1073-17-00
 07.08.2017

Seite 1 / 2

Anhang E: Filtergewichte

Filter -Nr.	Filtergewicht [g]	Filter + Rückstand [g]
284	1,41	5,31
285	1,34	4,17
286	1,42	4,37
287	1,36	1,37
288	1,4	3,43
289	1,39	4,55
290	1,41	1,69
291	1,37	1,94
292	1,42	2,98
293	1,38	2,76
294	1,43	1,35
295	0,99	1,92
296	0,99	1,69
297	1,01	3,11
298	1,36	1,92
299	1,37	4,86
300	1,34	2,07
301	1,36	2,17
302	1,35	5,17
303	1,36	2,52
304	1,33	5,32
305	1,39	1,56
306	1,31	1,53
307	1,36	2,85
308	1,3	3,12
309	1,36	3,00
310	1,39	2,53
311	1,33	3,26
312	1,34	2,27
313	1,32	2,47
314	1,34	1,98
315	1,34	5,02
316	1,34	3,17
317	1,38	1,53
318	1,32	2,32
319	1,33	1,48
320	1,36	3,09
321	1,38	1,81
322	1,32	2,3
323	1,4	1,95

324	1,34	2,11
325	1,38	2,5
326	1,39	1,75
327	1,43	2,06
328	1,36	3,56
329	1,33	2,65
330	1,33	1,74
331	1,36	1,79
332	1,34	2,57
333	1,32	2,27
334	1,36	2,24
335	1,35	2,28
336	1,41	2,06
337	1,35	2,14
338	1,34	2,79
339	1,34	2,06
340	1,42	2,4
341	1,42	2,27
342	1,52	2,27
343	1,43	2,37
344	1,46	2,01
345	1,43	2,14
346	1,4	2,5
347	1,45	2,46
348	1,42	1,95
349	1,39	3,41
350	1,4	1,99
351	1,42	2,82
352	1,44	2,28
353	1,45	3,11
354	1,46	2,09
355	1,41	2,56
356	1,4	2,87
357	1,46	2,5
358	1,42	2,09
359	1,48	1,88
360	1,4	2,08
361	1,39	1,88
362	1,43	2,03
363	1,45	1,8
364	1,46	1,71
365	1,35	1,48
366	1,42	1,54
367	1,36	2,88

368	1,36	1,48
369	1,34	2,08
370	1,38	2
371	1,33	2,14
372	1,43	1,94
373	1,3	2,15
374	1,39	2,09
375	1,36	1,44
376	1,33	2,52
377	1,36	1,97
378	1,34	2,47
379	1,34	1,62
380	1,31	2,29
381	1,36	2,21
382	1,34	2,6
383	1,33	2,05
384	1,32	2,13
385	1,35	2,11
386	1,37	1,51
387	1,35	1,52
388	1,36	1,48
389	1,33	1,47
390	1,4	1,5
391	1,32	1,54
392	1,31	1,5
393	1,35	1,5
394	1,32	2,44
395	1,43	2,46
396	1,36	2,22
397	1,37	2,11
398	0,99	1,3
399	0,94	1,43
400	1,01	1,37
401	0,95	1,38
402	0,95	1,66