

Masterarbeit

Hydrothermale Biomasseverflüssigung

erstellt für

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

in Zusammenarbeit mit



Vorgelegt von:

Stefan Wolfgang Bacher, BSc
0935006

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Dr. mont. Markus Ellersdorfer
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Markus Lehner

Leoben, 01.03.2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit 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

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die es mir ermöglicht haben zu studieren. Ich bedanke mich herzlichst bei meinem Betreuer und Vorbild in menschlicher und wissenschaftlicher Hinsicht, Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer. Danke Elli, dass du Stärken gesehen und gefördert hast, mich motiviert und gefordert hast und meine Schwächen angenommen hast. Ich danke meinem Freund seit Jugend an, Stefan Wallinger, für die Treue und Unterstützung. Du hast mich indirekt oft daran erinnert, wofür ich arbeite und mir geholfen das Ziel nicht aus den Augen zu verlieren. Ich bedanke mich bei allen an der Probenanalyse Beteiligten und den Lehrstühlen für Erdölgeologie und Thermoprozesstechnik. Insbesondere möchte ich folgende Herren hervorheben: Ass.Prof. Dr.phil. Reinhard Gratzer, Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Achim Bechtel, Dipl.-Ing. Dr.mont. Hannes Kern und Thomas Ehgartner. Vielen Dank für die durchgeführten Analysen und interessanten sowie aufschlussreichen Gespräche und Diskussionen.

Kurzfassung

Hydrothermale Biomasseverflüssigung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der hydrothermalen Verflüssigung von Biomasse, im Speziellen von Mikroalgensuspensionen. Durch dieses Verfahren soll ein Ölprodukt („bio-crude“) für den Einsatz an konventionellen Raffinerien hergestellt werden. Zunächst erfolgt eine Literaturrecherche zum Stand der Technik im Bereich hydrothermalen Verflüssigung von Mikroalgen. Es wird dabei thematisch näher auf die verwendeten Verfahren mit Unterscheidung der Prozessführung in kontinuierliche und diskontinuierliche Betriebsweise eingegangen. Eine Betrachtung von bisher in der Literatur untersuchten Katalysatoren und deren Wirkung in Zusammenhang mit hydrothermalen Verflüssigung ergänzt diese Recherche. Besonderes Augenmerk wird in dieser Arbeit auf mögliche Querverbindungen zur natürlichen Genese von Erdöllagerstätten sowie den bei der Entstehung von natürlichem Rohöl vorherrschenden physikochemischen Umwandlungs- und Transportprozessen gelegt. Informationen über Prozessparameter, Mineralogie und Reaktionsabläufe der natürlichen Rohölbildung im Vergleich zu einem technischen Hydrothermal-Prozess werden anschließend zusammengeführt.

In zwei Versuchsreihen erfolgt die Untersuchung von prozesstechnischen Parametern und verschiedenen Katalysatoren. Dabei wird ein 600 ml Autoklav im Batchbetrieb verwendet. Temperaturen von 275 bis 350 °C werden untersucht. Darüber hinaus werden die Algenstämme *Spirulina* und *Scenedesmus* verglichen. Als heterogene Katalysatoren werden Montmorillonit und ZSM-5 Zeolith eingesetzt. Das erhaltene „bio-crude“ sowie die im HTL-Prozess gebildeten Gase werden quantitativ und qualitativ untersucht (Elementaranalysen, Brennwerte, GC-MS, Gasanalyse mittels FTIR, Massenbilanzen). Es konnten Ausbeuten bis maximal 45 % der eingesetzten, getrockneten Algenbiomasse und ein maximaler Brennwert des erhaltenen bio-crude von 44,5 MJ kg⁻¹ festgestellt werden.

Abstract

Hydrothermal liquefaction of biomass

This work deals with the hydrothermal liquefaction of biomass, especially suspensions of microalgae. The goal of this approach is to produce a "bio-crude", which can be utilized in conventional crude-oil refineries. At the beginning, a literature review of the state-of-the-art in the field of hydrothermal liquefaction of microalgae was conducted, at which continuous and discontinuous processes are distinguished. A consideration of catalysts and their effects related to hydrothermal liquefaction supplemented this research. Special attention is paid on natural genesis of crude oil deposits and the examination of potential cross-links to the technical process of hydrothermal liquefaction by investigating physicochemical conversion and transport processes during the formation of natural crude oil. Information about process parameters, mineralogy and conversion reactions are combined and discussed.

In two series of experiments technical process parameters and catalysts are investigated. Therefore, a 600 ml autoclave in batch mode is used. Temperatures from 275 to 350 °C were examined. Moreover, different strains of algae (*Spirulina* and *Scenedesmus*) are compared. Montmorillonite and ZSM-5 zeolites are used as heterogeneous catalysts. The resulting "bio-crude" as well as the produced gases during HTL are characterized by quantitative and qualitative analyses (elemental composition, heating values, GC-MS, gas analysis by FTIR, mass balances). The determined bio-crude yield was up to 45 % of the dried algal biomass and maximum heating values of up to 44.5 MJ/kg were obtained.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
2 AUFGABENSTELLUNG.....	7
2.1 Problemstellung	7
2.2 Zielsetzung	7
3 GRUNDLAGEN UND THEORETISCHE BETRACHTUNGEN	8
3.1 Stand der Technik HTL	8
3.1.1 Hydrothermale Behandlung	8
3.1.2 Betriebsweisen der hydrothermalen Verflüssigung.....	10
3.1.2.1 Diskontinuierliche Verfahren	12
3.1.2.2 Kontinuierliche Verfahren	17
3.1.3 Katalysatoren und Reaktionsatmosphären.....	23
3.1.3.1 Atmosphären.....	25
3.1.3.2 Heterogene Katalysatoren.....	26
3.1.3.3 Homogene Katalysatoren.....	32
3.2 Natürliche Lagerstättengeneese der Kohlenwasserstoffe	36
3.2.1 Entstehung und Ansammlung von organischem Material.....	36
3.2.2 Umwandlung von organischer Materie in Ablagerungen	38
3.2.2.1 Diagenese.....	39
3.2.2.2 Katagenese.....	41
3.2.2.3 Metagenese und Metamorphose.....	51
3.2.3 Die Wanderung und Ansammlung von Öl	51
3.2.4 Zusammensetzung und Klassifizierung von Öl und die Einflüsse von geologischen Faktoren.....	54
3.2.5 Anwendung der Prinzipien der Erdölentstehung und Wanderung bei der Erkundung	56
3.3 Querverbindungen von natürlicher Erdölentstehung und technischem HTL- Prozess.....	59
3.4 Analytik-Verfahren zur Erdöl- und bio-crude-Charakterisierung.....	63
3.4.1 Elementaranalyse	63
3.4.2 Brennwertbestimmung	63
3.4.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)	65
3.4.4 Fourier Transform Infrarot Messung (FTIR).....	66
3.4.5 Ausbeute an bio-crude.....	67

4	HYDROTHERMALE BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG	68
4.1	Bestimmung des Wassergehaltes in den Algenproben	71
4.1.1	Aufbau und Durchführung	71
4.1.2	Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung	72
4.1.3	Auswertung der Ergebnisse	73
4.1.4	Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse	74
4.2	Durchgeführte Autoklavenversuche	74
4.3	Variation der Prozessbedingungen (p, T, TS-Gehalt, Spezies) der hydrothermalen Verflüssigung	75
4.3.1	Aufbau und Durchführung	75
4.3.1.1	Versuchsvorbereitung	75
4.3.1.2	Versuch mit dem Autoklav	77
4.3.1.3	Probengewinnung und Phasentrennung	83
4.3.1.4	Destillation und Analyse	86
4.3.2	Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung	88
4.3.3	Auswertung der Ergebnisse	95
4.3.3.1	Quantitative Ergebnisse betreffend Prozessbedingungen	95
4.3.3.2	Qualitative Ergebnisse betreffend Prozessbedingungen	97
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse	99
4.4	Variation der Gasatmosphäre und Einsatz von heterogenen Katalysatoren	105
4.4.1	Versuchsziel	105
4.4.2	Aufbau und Durchführung	105
4.4.3	Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung	107
4.4.4	Auswertung der Ergebnisse	107
4.4.4.1	Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren	107
4.4.4.2	Quantitative Ergebnisse der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren	109
4.4.4.3	Qualitative Ergebnisse der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren	111
4.4.5	Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse	112
5	ERGEBNISSE / DISKUSSION	116
6	EMPFEHLUNGEN FÜR KÜNFTIGE FORSCHUNGSARBEITEN	124
7	ZUSAMMENFASSUNG	125
8	VERZEICHNISSE	128
8.1	Literatur	128
8.2	Abkürzungsverzeichnis	131

8.3 Tabellen.....	132
8.4 Abbildungen.....	134
ANHANG.....	I
Daten der Trocknungsversuche:	II
Versuchsprotokoll Vorlage:	III
Ergebnisse der GC-MS-Analysen:	VI

1 Einleitung

Der stetig wachsende Energiebedarf unserer Gesellschaft vor dem Hintergrund einer überwiegenden Deckung dieses Bedarfes aus fossilen Quellen stellt eine große ökologische und ökonomische Herausforderung dar. Um auf diese Herausforderungen angemessen reagieren zu können werden derzeit Lösungen zur Bereitstellung erneuerbarer Energiequellen gesucht. Dabei wurden bis zum heutigen Zeitpunkt viele Wege eröffnet Energie bereitzustellen ohne dabei zusätzliches CO₂ in die Atmosphäre freizusetzen.

Ein Lösungsansatz besteht darin, Energieträger aus Biomasse zu produzieren, die Kohlenstoff in Form von CO₂ aus der Atmosphäre durch Photosynthese aufgenommen hat. Bei der Verbrennung von chemischen Energieträgern, welche aus dieser Biomasse hergestellt wurden, wird also kein zusätzliches CO₂ in die Atmosphäre freigesetzt. Die Herausforderung besteht darin, die Produktion dieser chemischen Energieträger dahingehend optimal zu gestalten, dass die Technologie sowohl in energetischer als auch in ökonomischer Hinsicht rentabel wird. Um dies zu schaffen, werden Forschungen angestellt, um durch schrittweise Optimierung und Verbesserung diese beiden Ziele zu erreichen.

Nach Garcia Alba et al. (2012) stellt die Produktion von Energieträgern aus Biomasse die einzige Möglichkeit dar, direkt Kohlenwasserstoffe aus Biomasse zu produzieren. Diese Möglichkeit ist somit auch die derzeit einzige um Kohlenwasserstoffe CO₂ neutral herzustellen. Mikroalgen wurden als die Biomassequelle mit dem höchsten Potential identifiziert. Begründet ist diese auf Grund folgender Fakten (Garcia Alba et al. 2012):

1. Mikroalgen weisen eine höhere Biomassezuwachsrate auf als terrestrische Organismen, die Photosynthese betreiben.
2. Mikroalgen können in einem sehr breiten klimatischen und geografischen Raum kultiviert werden (abhängig vom Kultivierungsverfahren).
3. Es besteht kein direktes Konkurrenzverhältnis zu Kulturpflanze, welche der Nahrungsmittelproduktion dienen.
4. Mikroalgen sind in der Lage die Energie der Sonneneinstrahlung zu speichern, indem sie sehr energiereiche chemische Verbindungen (z.B.: Fette) herstellen.

Des Weiteren werden von Ellersdorfer (2013) zusätzlich produktionstechnische Vorteile angeführt.

5. Algenbiomasse enthält neben energiereichen chemischen Verbindungen auch hochwertige Biomoleküle wie Lipide und Farbstoffe.
6. Auf Grund der geringen Anforderungen an die Umgebungsbedingungen kommen verschiedenste Kultivierungsmedien in Frage. (Brack-, Süß-, Salz- oder Abwasser)
7. Eine geringe Empfindlichkeit gegen Komponenten von Abgasen macht es möglich, das Abgas von industriellen Prozessen direkt als CO₂ Quelle zu nutzen.
8. Mikroalgen weisen eine enorme Artenvielfalt auf, woraus sich durch geschickte Auswahl der Spezies prozesstechnische Vorteile ergeben könnten.

Betrachtet man Mikroalgen als Eingangsprodukt so stellt man fest, dass es sich dabei um eine komplexe Zusammensetzung von biochemischen Substanzen handelt. Diese variieren nicht nur qualitativ und quantitativ von Spezies zu Spezies sondern auch von Produktionscharge zu Produktionscharge. Elliott et al. (2013) verwenden beispielsweise bei ihren Untersuchungen vier verschiedenen Algenproben von drei verschiedenen Herstellern derselben Spezies *Nannochloropsis sp.*. Ihre Analyse der Feedströme zeigt, dass sich die elementare Zusammensetzung teilweise bemerkenswert unterscheidet. Der Massenanteil an Schwefel ist in manchen Proben doppelt so hoch wie in anderen. Der Sauerstoff-Massenanteil unterscheidet sich teilweise um bis zu 5 Prozentpunkte. Tissot und Welte (1984) beschreiben, dass Mikroalgen, wie alle Organismen, aus den gleichen biochemischen Hauptgruppen aufgebaut sind. Diese sind Lipide, Proteine und Kohlenhydrate. Für die Umformung zu Öl sind ihrer Ansicht nach Lipide die wichtigste Gruppe von Verbindungen.

Zu den Lipiden zählen sie genauer Fette, wachsartige Stoffe und fettähnliche Stoffe, wie öllösliche Pigmente, Terpenoide, Steroide und andere komplexe Fette. Definiert werden diese über die Eigenschaft, in Wasser unlöslich und nur von Fettlösern (z.B.: Chloroform, Aceton) extrahierbar zu sein. Natürlich vorkommende Fette sind eine Vielzahl von verschiedenen Triglyceriden, welche zur Klasse der Ester gehören. Die am häufigsten vorkommenden Fettsäuren sind Palmitinsäure (16 Kohlenstoffatome) und Stearinsäure (18 Kohlenstoffatome). Größere Anteile an Lipiden in den Algen sind das Resultat von Kultivierung unter Stickstoffmangel und unter niedrigen Temperaturen.

Proteine, also komplexe Verbindungen aus Aminosäuren, können unter Beisein von Wasser und mit Enzymen in ihre wasserlöslichen Monomere zerlegt werden (Hydrolyse-Reaktion). Tissot und Welte (1984) geben Beispiele für neutrale, saure und basische Aminosäuren.

Als Kohlenhydrate werden individuelle Zucker und ihre Polymere bezeichnet. Diese beinhalten Monosaccharide, Di-, Tri- und Polysaccharide. Polysaccharide, die als weitgehend wasserunlösliche Substanzen gelten, können durch Hydrolyse-Reaktion in wasserlösliche C₆- und C₅-Zucker umgewandelt werden.

Der Prozess der hydrothermalen Verflüssigung stellt laut Biller und Ross (2012) eine Unterkategorie der hydrothermalen Behandlung dar. Neben der hydrothermalen Verkohlung und hydrothermalen Vergasung ist sie der dritte hydrothermale Behandlungsprozess. Im englischen Sprachgebrauch wird der Prozess der hydrothermalen Verflüssigung als „Hydrothermal Liquefaction“ (HTL) bezeichnet. Weitere Ausführungen zur Abgrenzung dieses Prozesses werden im Kapitel 3.1.1 Hydrothermale Behandlung gegeben.

Abbildung 1 zeigt den Prozess der hydrothermalen Verflüssigung im betrachteten Gesamtverfahren. Das Ausgangsprodukt, eine Biomassesuspension aus Mikroalgen, wird zunächst mittels CO₂, Nährstoffen (Phosphate, Stickstoffverbindungen und Spurenelementen wie Metallen) und unter Nutzung der Energie von Sonnenlicht kultiviert, wobei Trockensubstanzgehalte (TS) von etwa 0,5 bis 1 % als typische Endkonzentrationen einer erntereifen Mikroalgensuspension gelten. Anschließend kann eine Extraktion von

Wertstoffen (beispielsweise mittels geeigneten Lösungsmitteln) vorgenommen werden. In jedem Fall muss vor der Behandlung im Zuge einer hydrothermalen Verflüssigung eine Aufkonzentration bis zu einem Trockensubstanzgehalt (TS) von etwa 10 bis 20 % erfolgen. Dies kann beispielsweise durch eine mechanische Entwässerung erreicht werden (z.B. Flokkulation und (Querstrom-)Filtration). Die abgetrennte Nährlösung kann wieder zur Kultivierung verwendet werden. Anschließend findet der Prozess der hydrothermalen Verflüssigung statt. Als Prozessprodukte entstehen typischerweise eine Gasphase, eine Flüssigphase und feste Rückstände. Die Flüssigphase besteht aus dem „bio-crude“ (Ölphase) und einer wässrigen Phase. Nährstoffe aus der wässrigen Phase können recycelt werden und wieder bei der Kultivierung von Algen eingesetzt werden. Das bio-crude kann anschließend noch in einem Nachbehandlungsprozess aufbereitet werden. Als anzustrebendes Produkt soll ein biogenes Öl entstehen, das in den herkömmlichen Raffinationsprozess von fossilem Rohöl eingeschleust werden kann.

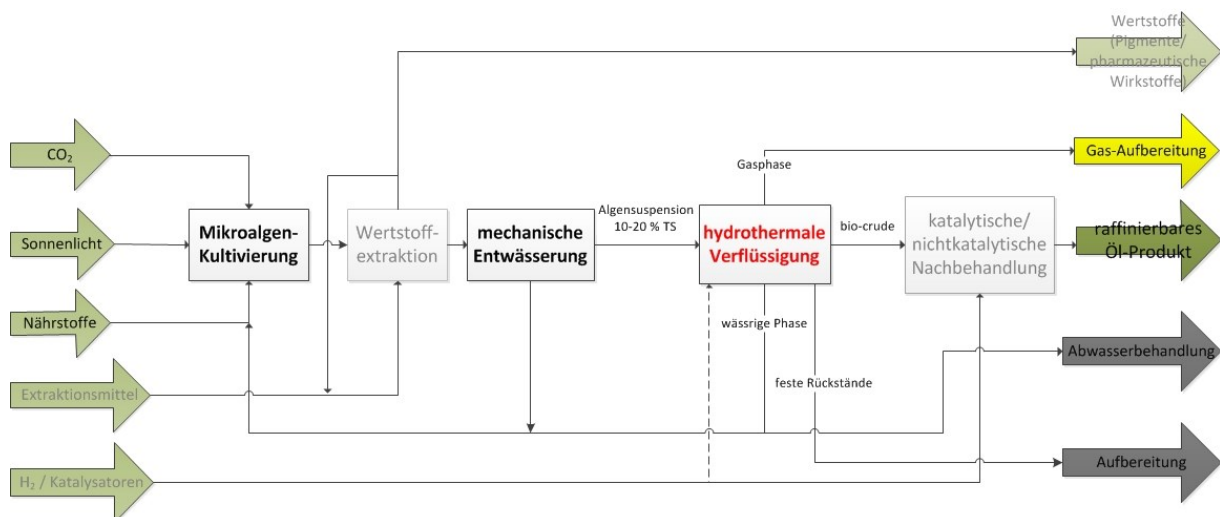


Abbildung 1: Die hydrothermale Verflüssigung im Gesamtprozess; Blockfließbild

2 Aufgabenstellung

2.1 Problemstellung

Vorangegangene wissenschaftliche Arbeiten am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes (Montanuniversität Leoben) und Informationen aus der wissenschaftlichen Fachliteratur halten fest, dass die hydrothermale Verflüssigung von Biomasse einen vielversprechenden Down-Stream-Prozess zur Gewinnung von biogenem Öl aus Mikroalgen darstellt. Die Natur kann hierbei als Vorbild gesehen werden, da bei der natürlichen Genese von Erdöllagerstätten unter hohem geodätischem Druck, erhöhten Temperaturen im Erdmantel und langen Zeitperioden ebenfalls aus Biomasse Erdöl entsteht. Es scheint so, als würde es ein neue Betrachtungsweise darstellen, sich sowohl mit dem technischen Prozess der hydrothermalen Verflüssigung als auch dem natürlichen Prozess der Erdölgenese auseinander zu setzen, um mögliche Querverknüpfungen bzw. Optimierungspotentiale herauszufinden. Die spärliche Literaturlage im Bereich dieses Lösungsansatzes bestätigt diese Vermutung und macht eine Betrachtung mit Augenmerk auf die Untersuchung von möglichen Querverbindungen interessant.

2.2 Zielsetzung

Um der Problemstellung dieser Arbeit nachzukommen stellt sich folgender Arbeitsablauf dar: Zu Beginn sollen in dieser wissenschaftlichen Arbeit grundlegende Informationen zum Stand der Technik im Bereich hydrothermale Verflüssigung recherchiert und aufbereitet werden. Durch Betrachtung der natürlichen Genese von Erdöllagerstätten sollen des Weiteren Informationen herausgefiltert werden, die eine Verknüpfung des natürlichen Prozesses mit der technischen Herangehensweise darstellen könnten. Vorhandene Minerale, Zwischenprodukte (gasförmiger oder flüssiger Natur), sowie Prozessparameter und Bedingungen können solche Verknüpfungen darstellen. Der Einfluss des Einsatzes von Katalysatoren oder die Anwendung von verschiedenen Prozessparametern sollen anschließend durch praktische Versuche überprüft werden. Mittels Interpretation der Versuchsdaten wird anschließend eine Abschätzung über die Umsetzbarkeit in einem technischen Prozess gegeben. Als letztes Ziel, steht die Erarbeitung eines Verfahrenskonzeptes, das die gewonnenen Daten nutzt. Voraussetzung dafür ist die Feststellung von vielversprechenden Ergebnissen unter der Anwendung herausgefundener Querverbindungen zwischen natürlichem Geneseprozess und dem Stand der Technik im Bereich hydrothermale Verflüssigung.

3 Grundlagen und theoretische Betrachtungen

In diesem Kapitel werden Informationen dargestellt auf deren Grundlage die praktischen Untersuchungen geplant und durchgeführt werden.

3.1 Stand der Technik HTL

Folgend werden Informationen betrachtet, die den Stand der Technik bei der Durchführung von HTL darstellen. Es wird eine Strukturierung des Kapitels folgendermaßen durchgeführt: Ein allgemeines Kapitel steht am Beginn. Eine Betrachtung des Prozesses nach Art der Prozessführung folgt darauf abschließende. Die Betrachtung der Anwendung von Katalysatoren folgt schließlich in diesem Zusammenhang.

3.1.1 Hydrothermale Behandlung

Die hydrothermale Behandlung von Mikroalgenbiomasse stellt einen Prozess dar, der die natürlich ablaufenden Vorgänge bei der Entstehung von fossilen Erdöllagerstätten simuliert. Dabei werden Biomassensuspensionen in heißem, unter Druck stehendem Wasser verarbeitet. Laut Biller und Ross (2012) wurden erste frühe Studien über die hydrothermale Behandlung von Biomasse in den 1970er und 1980er Jahren durchgeführt. Alle frühen Studien beschäftigten sich dabei ausschließlich mit der Behandlung von terrestrischer Biomasse. In den 1990er Jahren wurden erste Untersuchungen durchgeführt Algenbiomasse hydrothermal zu behandeln. Vorrangig handelte es sich dabei um Makroalgen und erst später ging man dazu über Mikroalgen zu untersuchen.

Je nach erwartetem Produkt und Prozessbedingungen unterscheidet man drei verschiedene Prozesse (Biller und Ross 2012): Bei der **hydrothermalen Verkohlung** entstehen vorrangig feste, kohleartige Produkte. Sie findet bei Temperaturen unter 200 °C statt. Als **hydrothermale Verflüssigung** bezeichnet man den Prozess bei 200 bis 375 °C Temperatur. Dabei entstehen vorrangig flüssige, ölarartige Produkte. Oberhalb des kritischen Punktes von Wasser, also bei Temperaturen über 375 °C bezeichnet man den Prozess als **hydrothermale Vergasung**. Dabei werden vorrangig gasförmige Produkte gebildet.

Generell entstehen bei allen drei Prozessen feste, flüssige und gasförmige Umwandlungsprodukte. Die Menge ist jedoch temperaturspezifisch. Laut Biller und Ross (2012) werden die Produkte in der Literatur als „green coal“, „biocoal“, „biocrude“ und „syngas“ bezeichnet. Als Synonym für das Produkt aus der hydrothermalen Verkohlung wird oft auch der Begriff „biochar“ verwendet.

Wird Wasser unter Druck erhitzt (so wie dies bei der hydrothermalen Verflüssigung der Fall ist) ändern sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ändert man die Temperatur von Wasser von 25 °C auf 300 °C so ändert sich die Dichte von 0,997 auf 0,713 g cm⁻³, die Dielektrizitätskonstante von 78,85 auf 19,66 A·s·V⁻¹·m⁻¹ und seine Löslichkeitsparameter von 23,4 auf 14,5 (cal cm⁻³)^{1/2}. Bei der gleichen Temperaturveränderung ändert sich auch die Dissoziationskonstante über drei

Größenordnungen, von $10^{13,99}$ auf $10^{11,30}$. Diese Veränderungen machen das bei Umgebungsbedingungen polare Wasser unter hydrothermalen Bedingungen 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)

Um Wasser bei hydrothermalen Bedingungen flüssig zu halten, muss der Druck über dem der jeweiligen Temperatur entsprechenden Dampfdruck gehalten werden. In Abbildung 2 ist die Dampfdruckkurve als schwarze Linie bis zum kritischen Punkt eingezeichnet. Die Prozessbedingungen für die verschiedenen hydrothermalen Prozesse sind in schwarz, grün und gelb dargestellt.

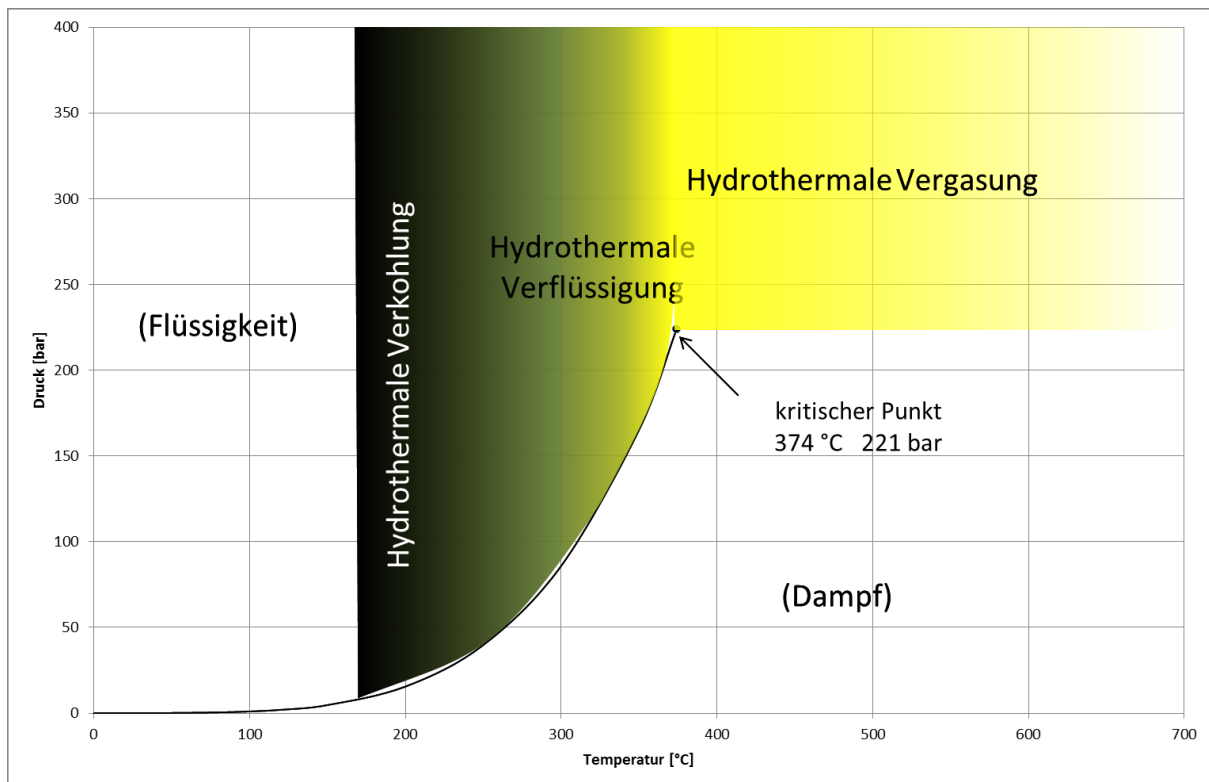


Abbildung 2: Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Prozesse; Daten entnommen aus Lechner et al. (1992)

Billar und Ross (2012) sind der Ansicht, dass während der hydrothermalen Verflüssigung die Biomoleküle in kleinere Moleküle zersetzt werden, welche wiederum reaktiv sind und einerseits selbst zu ölartigen Stoffen depolymerisieren oder die Depolymerisation anderer Substanzen beschleunigen. Garcia Alba et al. (2012) fassen die stattfindenden Reaktionen wie folgt zusammen:

Es finden Hydrierungsreaktionen statt, durch die Makromoleküle (wie Lipide, Proteine und Kohlenhydrate) in kleinere Fragmente zersetzt werden. Umwandlungsreaktionen, wie beispielsweise Dehydratation, zersetzen diese Fragmente wiederum in kleinere Moleküle. Anschließend finden durch Kondensationsreaktionen, Cyclisierungsreaktionen und Polymerisationsreaktionen wieder Aufbauvorgänge zu ölartigen Stoffen statt.

Die Prozessprodukte der hydrothermalen Verflüssigung sind laut Biller und Ross (2012) das bio-crude, eine Wasserphase (in der polare organische Substanzen gelöst sind), eine Gasphase und feste Rückstände. Eine Verschiebung der Reaktionsbedingungen in den Bereich der hydrothermalen Verkohlung erhöht die Ausbeute an festen Rückständen und verringert die Ausbeute an bio-crude und Gas. Eine Verschiebung der Reaktionsbedingungen in den Bereich der hydrothermalen Vergasung erhöht die Ausbeute an gasförmigen Produkten und verringert die bio-crude- beziehungsweise Feststoff-Ausbeute.

3.1.2 Betriebsweisen der hydrothermalen Verflüssigung

In Tabelle 1 ist eine Reihe von Untersuchungen zum Thema hydrothermale Verflüssigung dargestellt. Diese Untersuchungen wurden ohne die Anwendung von Katalysatoren durchgeführt. Deutlich ist zu sehen, dass eine Vielzahl von Algenspezies untersucht wurde (Spalte 1) und dabei unterschiedliche Prozessbedingungen zu den jeweils optimalen Ergebnissen führten (Spalte 6). Dies ist einerseits auf die unterschiedliche biochemische Zusammensetzung der verwendeten Algenspezies zurück zu führen als auch auf die vermutlich unterschiedliche biochemische Zusammensetzung der einzelnen Chargen. Es lässt sich des Weiteren festhalten, dass ein Maximum der Ausbeute immer erst ab mindestens 280 °C erzielt wurde. Die Temperaturhaltezeit schwankt zwischen 5 und 120 Minuten für die optimale Öl-Ausbeute. Biomassekonzentrationen von 2 bis 50 Massenprozent wurden untersucht. Meist stellten sich Konzentrationen von 10 bis 20 Massenprozent als optimal heraus (Jena et al. 2011, Jazrawi et al. 2013, Biller et al. 2015). Als übliche Öl-Ausbeuten können 30 bis 40 % der eingesetzten Algenbiomasse angesehen werden. Höchstwerte von 57 % konnten in einzelnen Untersuchungen erzielt werden.

Garcia Alba et al. (2012) untersuchten in ihrer Arbeit hydrothermale Verflüssigung über ein weites Temperaturspektrum bei zwei verschiedenen Haltezeiten. Sie untersuchten die Ausbeute der unterschiedlichen Produktfraktionen in einem Temperaturbereich von 175 bis 450 °C, jeweils bei 5 und 60 Minuten Haltezeit. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 3 dargestellt. Es ist festzustellen, dass bei der Behandlung von *Desmodesmus sp.* die höchsten Öl-Ausbeuten (als weißer Balken dargestellt) im Bereich von 350 bis 375 °C erzielt werden. Dies gilt für beide Haltezeiten. Sie stellten weiteres fest, dass eine Erhöhung der Algenkonzentration auf 17,4 Massenprozent keinen feststellbaren Unterschied der Ergebnisse liefert. Weiters wurde auch der Einfluss der Haltezeit auf die Öl-Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Es zeigt sich, dass die Öl-Ausbeute mit zunehmender Haltezeit von 5 auf 60 Minuten ansteigt. Bei 200 °C zeigt sich ein Anstieg um 13 Prozentpunkte von 10 % Öl-Ausbeute auf 23 % also mehr als eine Verdoppelung. Bei 300 °C ist dieser Effekt ebenfalls zu beobachten, ist jedoch weniger deutlich ausgeprägt. So steigert sich die Öl-Ausbeute um 6,1 Prozentpunkte von 40,5 auf 46,6 Massenprozent. Die maximale Öl-Ausbeute wurde jedoch bei 375 °C und 5 Minuten Haltezeit erzielt, was der geringsten Haltezeit bei dieser Temperatur entspricht. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass der Einfluss der Haltezeit auf die Öl-Ausbeute sich mit steigender Temperatur verändert. Während bei niedrigeren Temperaturen eine längere Haltezeit zu einer größeren

Öl-Ausbeute führt, schwächt sich dieser Umstand mit zunehmender Temperatur ab, bis es zu einer Umkehr kommt. Ab einer bestimmten Temperatur dürften die Reaktionen für die Öl-Bildung so rasch ablaufen, dass eine längere Haltezeit nicht zu einer Erhöhung der Öl-Ausbeute sondern der Gas-Ausbeute führt. Vergleicht man die Öl- und Gas-Ausbeuten für Temperaturen höher als 375 °C in Abbildung 3 so ist deutlich zu erkennen, dass die Öl-Ausbeuten sinken und die Gas-Ausbeuten steigen. Bei 60 Minuten ist dieser Effekt ausgeprägter als bei 5 Minuten Haltezeit.

Tabelle 1: Zusammenstellung von Informationen über hydrothermale Verflüssigung ohne Einsatz von Katalysatoren aus der Arbeit von Biller und Ross (2012)

Algenspezies	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Biomasse- konzentration [%]	maximale Öl- Ausbeute [%]	Kommentar
Chlorella vulgaris, Spirulina sp., Porphyridium cruentum, Nannochloropsis oculata, Chlorogloeopsis fritschii und Scenedesmus dimorphus	300–350	60	10	35	Der Effekt der biochemischen Zusammensetzung auf das Produkt wird untersucht; die Reihung Fette>Proteine>Kohlenhydrate ist anzustreben
Nannochloropsis sp.	200–500	60	5.5	43	Maximale Öl-Ausbeute bei 350°C; 75% C im Biocrude und 90% Energierückgewinnung
Spirulina platensis	100–380	0– 120	10–50	40	maximale Öl-Ausbeute bei 350°C und 60 Minuten Haltezeit
Spirulina sp. und Scenedesmus sp.	300	30	20	45	Hauptaugenmerk auf die Zusammensetzung von Biocrude, Vergleich mit Klärschlamm, Schweinedung und fettarme Algen, Algen stellten sich als bestes Ausgangsmaterial heraus
Chlorella pyrenoidosa	200–300	0– 120	20	39	maximale Öl-Ausbeute bei 280°C und 120 Minuten Haltezeit
Laminaria saccharina	250–375	15– 120	2–20	19	maximale Öl-Ausbeute bei 350°C und 15 Minuten Haltezeit
Enteromorpha prolifera	220–320	5–60	13	20	maximale Öl-Ausbeute bei 300°C und 30 Minuten Haltezeit
Botryococcus braunii und Dunaliella tertiolecta	250–340	5–60	20	57	Öl-Ausbeute von 57% bei B. braunii und 37% bei D. tertiolecta
Microcystis viridis	300–340	30– 60	5	28	30 min und 340°C stellten sich als optimale Prozessbedingungen heraus
Sargassum patens	320–380	5–90	3–17	32	maximale Öl-Ausbeute bei 340°C und 15 Minuten Haltezeit; Brennwert von 27MJ/kg
C. pyrenoidosa	200–300	0– 120	20	39	maximale Öl-Ausbeute bei 280°C und 120 Minuten Haltezeit
Desmodesmus sp.	175–450	5–60	7–8	49	375°C, 5 min ergeben maximale Ausbeute; detaillierte Analyse und Diskussion des Zellwandaufbruches, Bioraffineriekonzept und Öl-Charakterisierung
D. tertiolecta	280–380	10– 90	10	25	Härteste Prozessbedingungen ergaben die meiste Ausbeute an Öl
Chlorella sorokiniana	220–300	5–60	8–33	31	Schrittweise, sequenzielle HTL mit Extraktion von Polysacchariden, vielversprechende Resultate

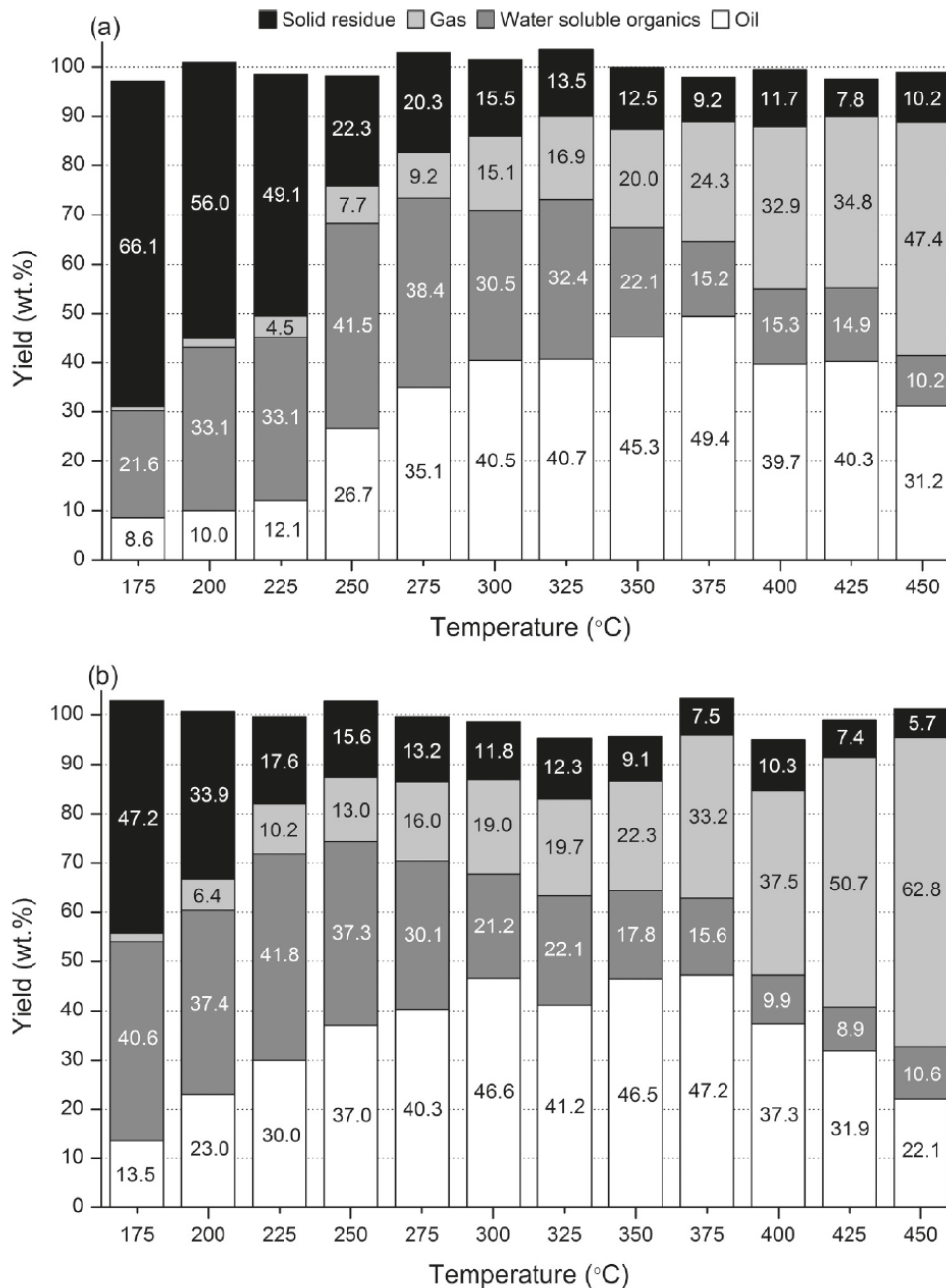


Abbildung 3: Auswirkungen der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit auf die Produktausbeute der hydrothermalen Verflüssigung, (a) 5 min Reaktionszeit (b) 60 min Reaktionszeit (Garcia Alba et al. 2012)

3.1.2.1 Diskontinuierliche Verfahren

Tabelle 2 zeigt unterschiedliche Untersuchungen im Bereich der hydrothermalen Verflüssigung, die mit diskontinuierlichen Systemen und unterschiedlichen Algenspezies durchgeführt wurden. Die untersuchten Versuchstemperaturen liegen im Bereich zwischen 200 und 375 °C, also im Temperaturfenster der hydrothermalen Verflüssigung. In einigen Arbeiten wurden die Proben vor Versuchsbeginn mit Überdruck beaufschlagt. Dabei kommen Inertgase oder Wasserstoff zum Einsatz. Bei den Versuchsreihen stellt sich der

Prozessdruck durch den Dampfdruck des Wassers in der Probe, sowie die zusätzlich entstehenden Gase und den Gasdruck des eingeschlossenen Gases über der Probe mit steigender Temperatur ein. Versuche, bei denen keine Angaben über eine spezielle Anwendung von Gasen angeführt werden, weisen den Kommentar „Dampfdruck“ in der Tabelle auf. Es finden sich Artikel, die die Auswirkungen von unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen mituntersuchen, so wie dies bei Anastasakis und Ross (2011), Jena et al. (2011) und Torri et al. (2012) der Fall ist und Untersuchungen, die mit einer einzigen, fixen Ausgangskonzentration durchgeführt wurden. Meist sind dies Untersuchungen, die vorrangig katalytische Effekte untersuchen, wie bei Duan und Savage (2011) oder Le Yang et al. (2014). Ausbeuten von bis zu 49 Massenprozent der eingesetzten Algenbiomasse und mehr wurden in diskontinuierlichen Versuchen erzielt. Der Brennwert, oder „higher heating value“ (HHV), ist eine wichtige Kenngröße im Bereich dieser Untersuchungen, zusammen mit der Ausbeute kann so die gewonnene Gesamtenergie pro Masse Algen berechnet werden. Der Brennwert von natürlichem Rohöl liegt laut der Aussage von Anastasakis und Ross (2011) im Bereich von $42,7 \text{ MJ kg}^{-1}$. Brennwerte von $39,9 \text{ MJ kg}^{-1}$ werden in einzelnen Untersuchungen für das bio-crude aus Mikroalgen erreicht. Die Größe der Reaktoren umfasst ein breites Spektrum. Es kann hervorgehoben werden, dass einerseits sehr kleine Reaktoren mit Volumina im Bereich von 20-50 ml verwendet werden, andererseits auch größere Reaktoren im Bereich um 1000 ml. Aus verfahrenstechnischer Sicht bedeutete dies, dass es sich dabei um Laborreaktoren handelt und keine Versuchsanlagen.

Tabelle 2: Prozessparameter der Untersuchungen zur hydrothermalen Verflüssigung in diskontinuierlichen Systemen

Algenspezies	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Druck	Biomasse- konzentration [%]	Maximale Ausbeute [%]	Maximale HHV [MJ kg ⁻¹]	Reaktorgröße [ml]	Quelle
Laminaria saccharina	250-370	15- 120	Dampfdruck	5-20	19,3	36,5	75	Anastasakis und Ross (2011)
Spirulina platensis	200-380	0-120	Dampfdruck	10-50	39,9	39,9	1800	Jena et al. (2011)
Enteromorpha prolifera	220-320	5-60	2000 kPa N ₂	~15	23	29,89	250	Zhou et al. (2010)
Chlorella vulgaris, Spirulina	300-350	60	Dampfdruck	~10	23	39,9	75	Ross et al. (2010)
Nannochloropsis sp.	350	60	70 kPa He 3500 kPa H ₂	~5	35-57	40,1	31	Duan und Savage (2011)
Nannochloropsis sp.	350	60	101 kPa He 101-3000 kPa H ₂	~10	48,1	n.a.	~25	Le Yang et al. (2014)
Desmodesmus sp.	200-375	0-60	Dampfdruck	7,87-17,43	7,1-49	n.a.	n.a.	Torri et al. (2012)
Desmodesmus sp.	175-450	5-60	Dampfdruck	7-8	8,6-49,4	30,1-36,6	45	Garcia Alba et al. (2012)

Drei Arbeiten aus Tabelle 2 werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Schwerpunkte und der unterschiedlichen Reaktor-Typen, die zur Durchführung der jeweiligen Versuchsreihen heran gezogen werden, folgend hervorgehoben.

Duan und Savage (2011) untersuchen in ihrer Arbeit den Einfluss von heterogenen Katalysatoren. (Weitere Ausführung über die katalytischen Ergebnisse werden im Kapitel 3.1.3.2 Heterogene Katalysatoren gegeben.) Dabei verwenden sie einen 31 ml fassenden, rohrförmigen Reaktor (Abbildung 4). Er besteht aus einem 316-Edelstahlrohr mit 8 Inch Länge sowie $\frac{3}{4}$ Inch äußerem Durchmesser und einer Wandstärke von 0,065 Inch. An einem Ende ist eine Verschlusskappe mit Swagelok-System angebracht und am anderen ein 8,8 Inch langes $\frac{1}{4}$ Inch O.D. Rohr mit einer Wandstärke von 0,035 Inch. Dieses Rohr verbindet den Reaktorraum mit einem HiP Hochdruckventil.



Abbildung 4: Ein 31ml Batch-Reaktor aus Edelstahl mit Swagelok-System (Duan und Savage 2011)

Vor der eigentlichen Versuchsserie wird der Reaktor zu Reinigungszwecken mit Wasser befüllt und für 60 Minuten auf 350 °C erhitzt. Die Beschickung für einen Versuchsdurchgang erfolgte durch Füllen mit 4,27 g Algenpaste, was einer aschefreien Algenmasse von $\sim 0,77$ g entspricht und 13,5 ml deionisiertem Wasser. Die Mengen wurden so gewählt, dass bei Reaktionsbedingungen 95 % des Reaktorvolumens mit Flüssigkeit gefüllt sind. Die rechnerische Algenkonzentration beträgt ~ 5 Massenprozent. Anschließend wird die Verschlusskappe montiert und die restliche Luft über das Ventil mit Helium ausgetauscht. Dies ist durch abwechselndes Evakuieren und Befüllen mit Helium unter 70 kPa Druck sichergestellt. Zur Einleitung der hydrothermalen Verflüssigung wird der Reaktor senkrecht in ein fluidisiertes Sandbad eingeführt, wobei die Temperatur auf 350 ± 2 °C eingestellt ist. Die Aufheizzeit schätzen Duan und Savage (2011) mit 3 Minuten ein. Nach einer gesamten Haltezeit von 60 Minuten wird der Reaktor in einem Wasserbad abgekühlt und anschließend für 30 Minuten im Kühlschranks verwahrt. Es folgt eine Lagerung bei Umgebungsbedingungen über 15 Stunden, um eine vollständige Reaktion bis zum Gleichgewicht zu gewährleisten. Nach der Entnahme einer 1 ml Gas-Probe über das Ventil wird die Kappe geöffnet und die Flüssigprobe gesichert. Der Reaktor wird dreimal mit je 10 ml Dichlormethan gereinigt und das Produkt aufgefangen. Feste Rückstände und etwaige Katalysatoren werden durch Filtration abgetrennt. Nach Verdampfen des Dichlormethan wurde das Öl den Analysen zugeführt.

Mittels dieser hydrothermale Verflüssigung erhielten Duan und Savage (2011) eine Öl-Ausbeute von 35 Massenprozent der eingesetzten, aschefreien Algenbiomasse. Sie weist einen Brennwert von $38,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ auf, ein H/C-Verhältnis von 1,63 sowie ein O/C-Verhältnis von 0,091. Vergleicht man dies mit den Ausgangsdaten der trockenen Algen so stellt dies eine Verdoppelung des Brennwertes von $18,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ und eine deutliche Reduktion des O/C-Verhältnisses von ursprünglich 0,45 dar.

Jena et al. (2011) untersuchen in ihrer Versuchsreihe die optimalen Prozessbedingungen einer thermochemische Verflüssigung für die Produktion von bio-crude aus *Spirulina platensis*. Sie verwenden dafür einen Batch-Reaktor der Firma Parr Instruments Company. Dieser hat ein Volumen von 1800 ml. Der Reaktor wird beheizt über einen elektrischen Heizmantel und verfügt über eine Rührvorrichtung in der Form eines Impellerrührers. Eine Kühlschleife ermöglicht das Abkühlen mittels Wasser nach der Reaktion. Für einen typischen Versuchsdurchgang wird der Reaktor mit 500-750 ml vorbereiteter Suspension befüllt. Für das Herstellen der Suspension mischen Jena et al. (2011) eine definierte Menge Algenpulver mit deionisiertem Wasser. Anschließend wird der Reaktor verschlossen und mit Stickstoff bis zu einem Druck von 2 MPa befüllt. Es werden Temperaturen von 200, 250, 300, 350 und 380 °C sowie Haltezeiten von 0, 30, 60, 90 und 120 Minuten untersucht. Algenfeststoffkonzentrationen von 10, 20, 30, 40 und 50 Massenprozent wurden untersucht. Nach der Reaktion wird eine Gas-Probe in einem Probenbeutel für die Analyse entnommen. Die verbleibenden Produkte werden in einer Reihe von Filtrations- und Separationsschritten in eine bio-crude-Leichtfraktion, eine bio-crude-Schwerfraktion, eine wässrige Phase und feste Rückstände aufgetrennt und der Analyse zugeführt.

Die Untersuchungen von Jena et al. (2011) ergeben, dass bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C die größte Ausbeute an bio-crude erzielt wird. Sie gewinnen 39,9 % der eingesetzten Algenbiomasse als bio-crude. Basierend auf dieser Information wurde die Haltezeit variiert und ein Anstieg der Ausbeute bis zu einer Haltezeit von 60 Minuten festgestellt. Bei weiterer Erhöhung der Haltezeit wird eine geringere Ausbeute an bio-crude festgestellt. Die Erhöhung der Algenkonzentration von 10 auf 20 Massenprozent bewirkt eine Erhöhung der Ausbeute von 32,5 auf 39,9 Prozent der eingesetzten Algenbiomasse. Eine weitere Erhöhung der Eingangskonzentration führte zu keiner signifikanten Verbesserung. (Wenn man bedenkt, dass eine Entwässerung der Algen Suspension mit höherem Trockensubstanzgehalt auch mehr Energie und Kosten beansprucht, so ist nach den Versuchsdaten von Jena et al. (2011) eine höhere Eingangskonzentration als 20 % TS aus prozesstechnischer Sicht nicht von Vorteil.) Die Untersuchungen der eingesetzten Biomasse ergeben folgende chemischen Daten: der Brennwert der eingesetzten Mikroalgen (*Spirulina platensis*) liegt bei 20,52 MJ kg⁻¹, die Atomverhältnisse sind 1,77 für H/C und 0,56 für O/C. Die größte Ausbeute wird bei Prozessbedingungen von 350 °C, einer Konzentration von 20 Massenprozent Algenbiomasse und einer Haltezeit von 60 Minuten erzielt. Der Brennwert dieses bio-crude beträgt 35,3 MJ kg⁻¹, die Atomverhältnisse wurden mit 1,44 für H/C und 0,10 für O/C gemessen. Der größte Brennwert in dieser Untersuchung von bio-crude ist feststellbar bei 380 °C mit 20 Massenprozent Algenbiomasse und 60 Minuten Reaktionszeit. Es weist einen Brennwert von mit 39,89 MJ kg⁻¹ auf.

Anastasakis und Ross (2011) untersuchen in ihrer Arbeit die hydrothermale Verflüssigung der Alge *Laminaria saccharina*, einer Makroalge. Dabei werden Biomassekonzentrationen von 5 bis 20 Massenprozent, Haltezeiten von 15 bis 120 Minuten und Temperaturen von 250 bis 370 °C untersucht. Darüber hinaus untersuchen sie die katalytische Wirkung von Kaliumhydroxid, wobei darauf näher im Kapitel 3.1.3.3 Homogene Katalysatoren

eingegangen wird. Sie verwenden für ihre Untersuchungen einen Batch-Reaktor mit 75 ml Fassungsvermögen der Firma Parr aus den USA. Dieser Bombentypreaktor ist aus Edelstahl gefertigt und mit keiner Rührereinrichtung ausgestattet. In Abbildung 5 ist ein aktuelles Model der Firma Parr mit ebenfalls 75 ml Fassungsvermögen dargestellt.



Abbildung 5: Model 4740, 75 ml Vessel, mit Gage Block Assembly der Firma Parr Instrument Company (2015)

Der Reaktor wird mit einer Algensuspension entsprechender Konzentration befüllt und auf die zu untersuchende Temperatur erhitzt. Die Haltezeiten werden ebenso variiert. Anschließend erfolgt die Kühlung mittels Druckluft. Nach der hydrothermalen Verflüssigung werden 100 ml einer Dichlormethan (DCM) / Wasser Mischung im Verhältnis 1:1 hinzugefügt und die Probe gewonnen. Es folgt eine Abtrennung der DCM-Phase. Diese wird gefiltert und das DCM anschließend durch Verdampfen abgetrennt. Der Rückstand wird als bio-crude den chemischen Analysen zugeführt.

Als erstes wird der Einfluss der Ausgangskonzentration auf die Ausbeute an bio-crude untersucht. Unterschiedliche Konzentrationen wurden jeweils bei 350 °C und 60 Minuten Haltezeit verflüssigt. Dabei stellt sich heraus, dass bei einer Konzentration von 3 g Algenbiomasse in 30 ml Wasser, also einer Konzentration von ~9 Massenprozent, die größte Ausbeute mit 17,5 % der Ausgangsbiomasse erzielt wird. Eine weitere Erhöhung der Konzentration auf ~14 Massenprozent ergibt keine signifikante Ausbeutesteigerung. Trotzdem wurde diese Konzentration als Ausgangsbasis genommen, um den Einfluss der Reaktionszeit zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, dass eine Verweilzeit von 15 Minuten die maximale Ausbeute von 19,3 % ergibt. Eine längere Verweilzeit führt lediglich zu einer Verminderung der Ausbeute. Für die Untersuchung des Einflusses der Prozesstemperatur werden Versuche mit optimaler Biomassekonzentration (~9 %) und optimaler Verweilzeit (15

Minuten) für die Temperaturen 250, 275, 300, 325, 350 und 370 °C durchgeführt. Dabei stellt sich heraus, dass die maximale Ausbeute bei 350 °C erzielt werden kann. Anastasakis und Ross (2011) kommen zu dem Schluss, dass offensichtlich die wichtigsten Variablen die Temperatur und die Beladung des Reaktors sind. Aus diesen beiden Parametern ergibt sich der maximale Prozessdruck, der sich bei gleicher Temperatur durch Variation der Beladung unterschiedlich einstellt. Grundsätzlich stellen sie fest, dass höhere Temperaturen und höhere Drücke die hydrothermale Verflüssigung begünstigen. Die maximale Ausbeute wurde bei einer Prozesstemperatur von 350 °C, einer Konzentration von ~9 Massenprozent und einer Verweilzeit von 15 Minuten erzielt. Der Brennwert dieses bio-crude liegt bei 36,5 MJ kg⁻¹. Den höchsten Brennwert erzielte das bio-crude, welches mit einer Konzentration von ~12 Massenprozent bei 350 °C und 60 Minuten Haltezeit hergestellt wurde (38,5 MJ kg⁻¹).

3.1.2.2 Kontinuierliche Verfahren

Tabelle 3 zeigt unterschiedliche Untersuchungen im Bereich hydrothermale Verflüssigung, die mit kontinuierlichen Systemen durchgeführt wurden. Nachdem in diskontinuierlichen Verfahren Prozessparameter eingehend untersucht wurden, geht auf Grund der besseren ökonomischen Performance eines kontinuierlichen Verfahrens der Trend in diese Richtung, wobei seit kurzem intensiv erforscht wird, wie sich eine kontinuierliche Gestaltung der hydrothermalen Verflüssigung experimentell umsetzen lässt. Damit einher geht eine Schwerpunktveränderung der untersuchten Parameter. Während bei den diskontinuierlichen Verfahren vornehmlich Temperatur und Konzentrationen sowie Verweilzeiten untersucht werden, wird bei Untersuchungen mit kontinuierlichem Aufbau mehr auf die Einflüsse von Eingangskonzentration sowie technischer Gestaltung und Zusammenwirken des Equipments wie z.B. der notwendigen Pumpen und Regelungstechnik für Prozessparameter (Durchfluss, Temperatur, Druck) Bezug genommen. Auch energetische Gesichtspunkte finden im Hinblick auf eine Optimierung des Verfahrens Einfluss (z.B. Verwendung von Wärmetauschern zur Energierückgewinnung). Wie bei den diskontinuierlichen Verfahren werden auch in den Studien zu kontinuierlichen Verfahren unterschiedliche Mikroalgenspezies untersucht. Die Verweilzeit ist meist systemabhängig und kann nur in geringem Ausmaß variiert werden. Der Druck ist nicht mehr durch den Dampfdruck des Wassers vorgegeben, sondern wird durch ein Regelungssystem eingestellt. Es muss gleichzeitig eine Förderung mit geringer Geschwindigkeit durch den Reaktionsraum sowie ausreichend hoher Druck sichergestellt werden, damit das Prozessmedium im flüssigen Zustand bleibt. Die Eingangskonzentration ist ein gut zu variierender Parameter für kontinuierliche Versuche. Es werden Konzentrationen von 1 bis 32,93 Massenprozent Eingangskonzentration untersucht. Die Ausbeuten liegen relativ hoch bei 39,7 bis 63,6 Massenprozent der eingesetzten Algenbiomasse. Der Brennwert liegt im Vergleich zu diskontinuierlichen Prozessen etwas darunter mit 33,8 bis 39,3 MJ kg⁻¹.

Folgend wird auf die drei angeführten Untersuchungen (Tabelle 3) näher eingegangen und die technische Umsetzung der kontinuierlichen Versuche erläutert.

Tabelle 3: Prozessparameter der Untersuchungen zur hydrothermalen Verflüssigung in kontinuierlichen Systemen

Algenspezies	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Druck [bar]	Biomasse- Konzentration [%]	maximale Ausbeute [%]	maximale HHV [MJ kg ⁻¹]	Reaktorgröße [ml]	Quelle
Chlorella, Spirulina	250-350	3-5	150- 200	1-10	41,7	33,8	~2000	Jazrawi et al. (2013)
Nannochloropsis sp. (Solix LEA NB238 Cellana LL Cellana HL)	344-362	~15	~200	17-32,93	53,2-63,6	39,3	1000 400	Elliott et al. (2013)
Chlorella sp.	350	1,4- 5,8	206	10	39,7	36,1	98	Biller et al. (2015)

Jazrawi et al. (2013) untersuchen in ihrer Arbeit eine Pilotanlage für die kontinuierliche hydrothermale Verflüssigung von Biomasse. Sie untersuchen dabei die Mikroalgenspezies *Chlorella* und *Spirulina*. Als Vorbild werden hydrothermale Behandlungsversuche in kontinuierlichen Systemen von Essensabfällen, Hemicellulose-Fractionen von Maiskolben und Schweinedung angeführt. Ziel war es, die technische Machbarkeit einer kontinuierlichen hydrothermalen Verflüssigung im Pilotmaßstab zu demonstrieren. Dazu wird der Betrieb mit 1 bis 10 Massenprozent Eingangskonzentration, mit einer Temperatur von 250, 300 und 350 °C und konstantem Druck über den Reaktorraum (150 und 200 bar) untersucht. Die Anlage wird bis zu 120 Minuten kontinuierlich betrieben, wobei vor einer Probenahme mindestens 20 Minuten stabile Betriebspunkte eingestellt werden. Die Anlage wurde an der Universität von Sydney gebaut und weist eine maximale Betriebstemperatur von 350 °C und 250 bar maximalen Betriebsdruck auf. Durchflussraten von 15 bis 30 Liter pro Stunde wurden getestet.

Abbildung 6 zeigt das Flussdiagramm der Pilotanlage. Die Biomassesuspension wird über ein zweistufiges Pumpensystem in die Anlage gefördert (Pump1 und Pump2). Die Pumpe 1 ist eine Niederdruck-Schneckenpumpe, die den nötigen Vordruck von 2 bis 6 bar für die nachgeschaltete Hochdruckkolbenpumpe (Pumpe 2) liefert. Mit letzterer können Drücke von bis zu 600 bar bei einem Durchfluss von 15-90 l h⁻¹ realisiert werden. Nach den beiden Pumpen ist ein Durchflussmesser angebracht. Zwei Wärmetauscher (HX1 und HX2), die als Spirale in einem Kühlmantel ausgeführt sind, heizen die unter Druck stehende Suspension vor bzw. dienen der Wärmerückgewinnung aus dem Rücklauf. Nur die innere Spirale ist für den Betriebsdruck von 250 bar ausgelegt, da das Produkt nach dem Verlassen des Reaktors über ein Druckregulierventil geführt wird und sich dabei der Druck auf ~10 bar verringert. Ein dem Druckregulierventil vorgeschalteter Wärmetauscher (HX3) kühlt das HTL Produkt auf ~170 °C ab um zu verhindern, dass es beim Entspannen auf ~10 bar in den dampfförmigen Zustand übergeht. Dieser Wärmetauscher (HX3) bezieht sein Kühlwasser aus einem geschlossenen Kreislauf, der unter Druck steht, um ein Verdampfen im Wärmetauscher zu

verhindern. Über einen zweiten Wärmetauscher (HX4) im Kühlwasserkreislauf wird die Energie stufenweise an einen zweiten Kühlkreislauf abgegeben. Ein Gegendruckreguliertventil (BPRV) entspannt das noch unter ~ 10 bar stehende Produkt auf Atmosphärendruck. Nach dem Gegendruckreguliertventil trennt sich die Gas- und Flüssigphase. Ein Aktivkohlefilter (ACF) trennt jeweils den Ausgang des Prozessgases und die Belüftung des Sammelbehälters von der Umgebung.

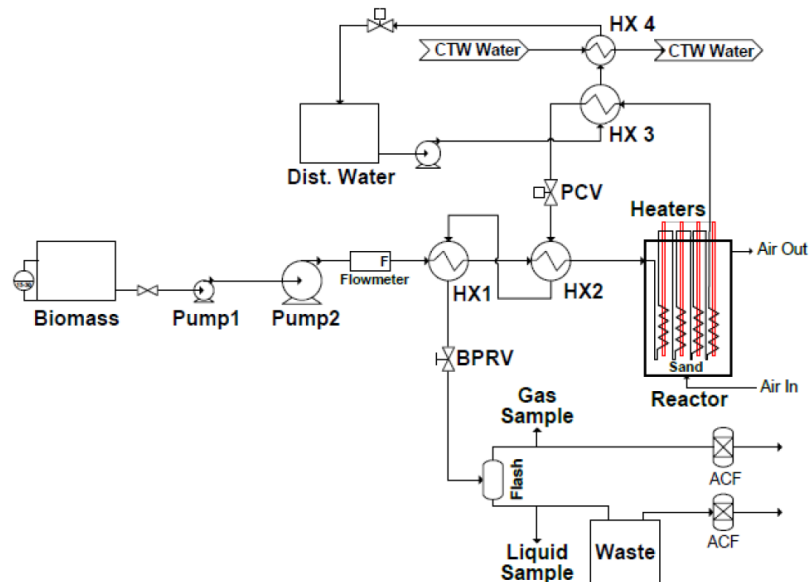


Abbildung 6: Prozessflussdiagramm der kontinuierlichen HTL-Pilotanlage (Jazrawi et al. 2013)

Der Reaktor ist in Abbildung 7 dargestellt. Er besteht aus vier 316-Edelstahl Spiralen die in ein fluidisiertes Sandbad getaucht sind. Die Spiralen weisen eine Länge von je 16 m auf mit einem Außendurchmesser von 9,3 mm. Die Wandstärke beträgt 1,65 mm. Das gesamte Reaktionsvolumen wird von Jazrawi et al. (2013) auf ~ 2000 ml geschätzt. Das Sandbad ist gefüllt mit ca. 200 kg Aluminiumpulver, das mit Luft fluidisiert wird. Vier 6 kW elektrische Heizelemente, die in das Aluminium eintauchen, halten das System auf Betriebstemperatur.

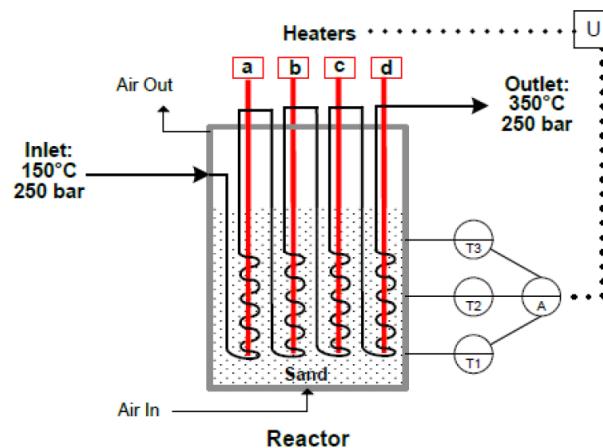


Abbildung 7: Schematische Darstellung des HTL-Reaktor mit Steuerung (Jazrawi et al. 2013)

Jazrawi et al. (2013) weisen darauf hin, dass Hochdrucksysteme zur Umsetzung partikulärer Medien wie Algensuspensionen generell Schwierigkeiten aufweisen, je kleiner das System gebaut wird. Die Öffnung des Druckregulierventils hat beispielsweise eine maximale Größe von $\sim 20 \mu\text{m}$ im Betrieb, um den Druck aufrechterhalten zu können. Dieser Durchmesser liegt im Größenbereich so, dass Algenteile oder feste Rückstände zu Durchgangsblockaden und Fehlfunktionen des Regulierventiles führen können. Um dies zu untersuchen, wurden Durchgänge bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken, sowie Verweilzeiten mit sehr geringen Konzentrationen von 1 Massenprozent Algensuspension durchgeführt. Bessere Druckregulierbarkeit wurde durch längere Verweilzeiten und höhere Temperaturen erreicht. Um jedoch nicht selbstreinigende Blockaden bei Konzentrationen bis 10 Massenprozent Eingangskonzentration zu vermeiden, ersetzen Jazrawi et al. (2013) das Ventil gegen eines mit maximaler Öffnungsweite von $\sim 90 \mu\text{m}$.

Der Brennwert der verwendeten Algenausgangsmaterialien beträgt für *Chlorella* $24,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ und für *Spirulina* $24,9 \text{ MJ kg}^{-1}$. Das H/C-Verhältnis wurde berechnet mit 1,64 für *Chlorella* und 1,71 für *Spirulina*. Das O/C-Verhältnis beträgt 0,39 bei *Chlorella* und 0,36 bei *Spirulina*. Der mediane Algendurchmesser der Proben beträgt bei *Chloralla* $48,4 \mu\text{m}$ und bei *Spirulina* $62,2 \mu\text{m}$, was die Problematik bei der Funktion der Druckregulierung veranschaulicht.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Batchversuchen zeigt sich folgendes Bild: höhere Temperaturen bei der Behandlung und längere Verweilzeiten erhöhten die Ausbeute an bio-crude. Oberhalb einer Biomassekonzentration von 5 Massenprozent in der Eingangssuspension zeigen sich keine signifikanten Veränderungen der bio-crude-Ausbeute. Darunter war die Ausbeute jedoch geringer. Die größte Ausbeute von 41,7 % wurde bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Eingangskonzentration von 10%, drei Minuten Verweilzeit, 200 bar und mit dem Algenstamm *Chlorella* erzielt. Jazrawi et al. (2013) stellen fest, dass in anderen Untersuchungen gezeigt werden konnte, dass es mit raschen Aufheizvorgängen zu größeren Ausbeuten bei geringeren Verweilzeiten kommt. Der größte Brennwert des bio-crude bei maximaler Ausbeute liegt bei $33,8 \text{ MJ kg}^{-1}$, das H/C-Verhältnis wurde mit 1,48 und das O/C-Verhältnis mit 0,13 berechnet.

Elliott et al. (2013) berichten über Versuche, bei denen mit einem kontinuierlichen Verfahren Algenbiomasse verarbeitet wird. Sie untersuchen dabei die kontinuierliche, hydrothermale Verflüssigung gefolgt von einer katalytischen Hydrierung des bio-crude-Produktes und einer hydrothermalen Vergasung der organischen Stoffe aus dem wässrigen Nebenprodukt des HTL-Prozesses. Mittels katalytischer Hydrierung soll eine Hydrodeoxygenation, Hydrodenitrifikation und eine Hydrodesulfurisation verwirklicht werden. Dabei wird unter Anbindung von Wasserstoffmolekülen an die chemische Struktur der Produktmoleküle eine Abspaltung und Abtrennung von Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel bewirkt. Diese wiederum bilden gasförmige Produkte mit Wasserstoff oder Sauerstoff. Die für den Prozessschritt der HTL verwendete Versuchsanlage ist in Abbildung 8 dargestellt. Aus den unter Druck stehenden Kolben-Vorlage-Tanks wird die Biomassesuspension zu einer Spritzenpumpe vom Typ Isco 500D gefördert. Mittels dieser Pumpe wird auch der Durchfluss überwacht. Anschließend wird die Suspension durch einen Wärmetauscher in einen kontinuierlichen

Rührkesselreaktor (CSTR), mit einem Fassungsvermögen von 1000 ml gefördert. Die Eintrittstemperatur in den CSTR von 133°C stellt ein vorgeschalteter Wärmetauscher sicher. Der restliche Aufheizvorgang wird im CSTR bewerkstelligt, wobei das Reaktionsvolumen durch einen Einsatz auf 400 ml reduziert wird. Ein mit einem Ölmantel beheizter Rohrreaktor ist dem Rührkesselreaktor nachgeschaltet. Dieser Aufbau wurde gewählt, um einerseits die Verweilzeit bei Reaktionstemperatur zu erhöhen, andererseits um Verschlusseffekten im Rohrreaktor (aus Probeversuchen bekannt) vorzubeugen. Anschließend erfolgt eine Abtrennung der Feststoffe mittels einer Kombination aus einer Sedimentations- und Filtereinheit. Die Feststoffe können vom Sumpf dieser Einheit chargenweise abgezogen werden.

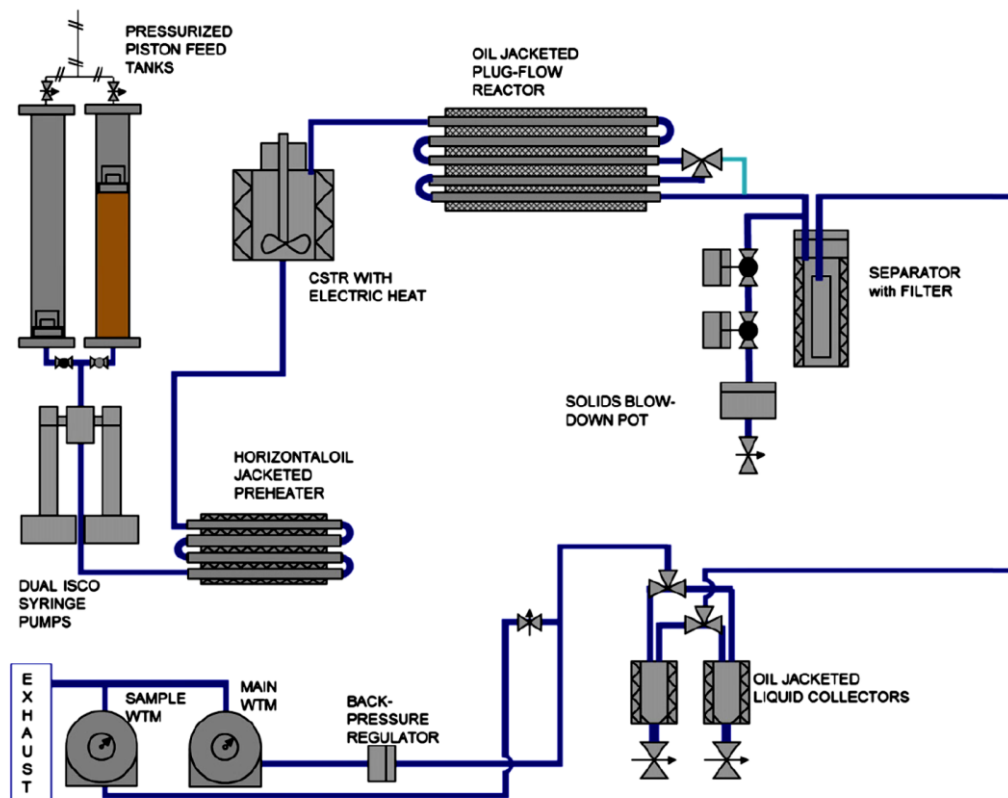


Abbildung 8: Prozessflussdiagramm der Versuchsanlage von Elliott et al. (2013)

Die filtrierte, flüssigen HTL-Produkte werden in zwei beheizten Sammelbehältern aufgefangen. Abwechselnd kann dort eine Flüssigprobe aus dem Sumpf gezogen werden, wobei die Gasphase am Kopf abgezogen wird und über ein Druckreguliertventil der Analyse zugeführt wird. Elliott et al. (2013) berichten, dass das Anfahren der Anlage zwei bis vier Stunden in Anspruch nimmt, bis sich ein stationärer Betrieb einstellt. Im Normalbetrieb wird die HTL bei einem Druck von 20 Mpa, 350 °C Temperatur und Eingangsmassenkonzentrationen von 17 bis 35 % durchgeführt. Durchflussraten von 1,5 bis 2,2 l h⁻¹ werden gemessen. Vier Algensorten wurden untersucht, wobei alle vom Stamm *Nannochloropsis sp.* sind. Bei der ersten Probe (Solix LEA) handelt es sich um eine lipidextrahierte Alge der Firma Solixbiofuels. Die zweite Probe (NB238) stammt aus einer

Aufzucht der Texas A&M Universität. Probe drei und vier stammen von der Firma Cellana. Sie wurden mit dem patentierten ALDUO™ System kultiviert, wobei eine Probe unter Bedingungen für rasches Algenwachstum mit weniger Lipidanteil hergestellt wurde (LL) und eine Probe unter langsamen Wachstumsbedingungen mit hohem Lipidgehalt (HL). Die Ergebnisse der HTL-Versuche sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Ergebnisse der HTL-Versuche von Elliott et al. (2013)

Algenprobe	Brennwert (HHV) [MJ kg ⁻¹]		H/C [mol mol ⁻¹]		O/C [mol mol ⁻¹]		bio-crude-Ausbeute [%] auf Basis der aschefreien, trockenen Biomasse	Ausgangskonzentration [%]
	vorher	nachher	vorher	nachher	vorher	nachher		
HTL								
Solix LEA	22,73	38,97	1,70	1,50	0,40	0,05	53,2	17,00
NB238	21,94	39,28	1,65	1,57	0,34	0,05	38,0	19,94
Cellana LL	24,49	38,58	1,72	1,61	0,32	0,08	60,8	34,42
Cellana HL	24,10	39,11	1,69	1,62	0,33	0,07	63,6	32,93

Es ist zu erkennen, dass die größte Ausbeute mit der Probe vier erzielt wird. Diese weist auch eine hohe Ausgangskonzentration auf. Probe eins hingegen erzielt einen sehr hohen Ausbeutegrad, bei fast gleichem Brennwert und der halben Ausgangskonzentration. Vor dem Hintergrund des höheren Energie- und Kostenaufwandes der Entwässerung auf 32 % TS-Gehalt, ist die Probe eins hier zu bevorzugen, da die Entwässerung nur auf 17 % TS-Gehalt erfolgen muss.

Die dritte Untersuchung, auf die näher eingegangen wird, ist jene von Biller et al. (2015). Sie untersuchen in ihrer Arbeit die Produktion von Erdölprodukten (Benzin, Diesel, Schweröl) durch ein kontinuierliches Verfahren, bei dem auf eine hydrothermale Verflüssigung eine katalytische Hydrierung folgt. Der Aufbau für den Prozess der hydrothermalen Verflüssigung ist in Abbildung 9 dargestellt. Er ähnelt dem von Jazrawi et al. (2013) und setzt sich wie folgt zusammen: aus einem mittels Magnetrührer durchmischten Vorlagegefäß wird die Suspension über eine vorgeschaltete Niederdruckpumpe zu einer hydraulischen Membrandosierpumpe der Firma Aquaflo gefördert. Diese ist in der Lage bei Drücken bis zu 206 bar eine Förderleistung von 24,6 l h⁻¹ zu gewährleisten. Eine Druckreguliereinrichtung in Form einer Swagelok KPB stellt sicher, dass der Druck in diesem Abschnitt über der Siedelinie bleibt. Vor dem Regulierventil befindet sich ein Wärmetauscher. Dieser ist als 1,5 m Spirale in einem selbst gefertigten Kühlwassertank ausgeführt. Der Reaktor selbst ist als Rohrreaktor ausgeführt. Vier 1,5 m lange Spiralen mit einem Außendurchmesser von 0,6335 mm und einer Wandstärke von 0,0899 mm bilden laut Aussage von Biller et al. (2015) zusammen einen Reaktionsraum von 98 ml. Diese Spiralen wurden aus 316 SS Swagelok-Rohren gebogen. Die Heizung der Spiralen wird über ein fluidisiertes Sandbad realisiert.

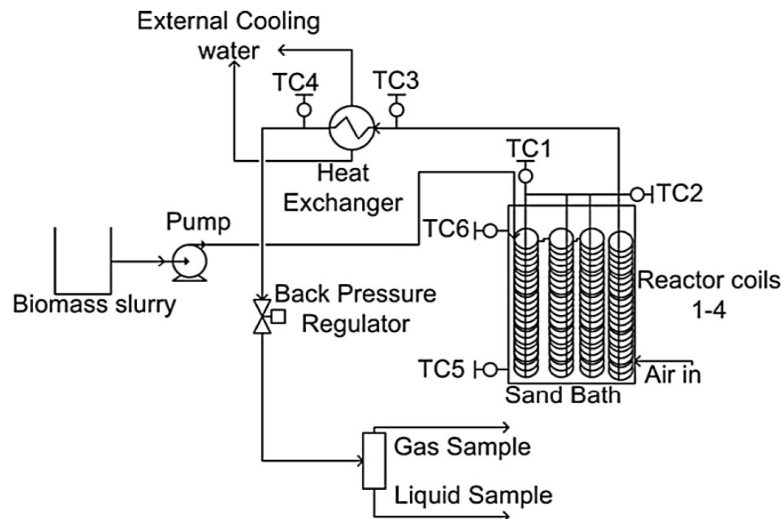


Abbildung 9: Prozessflussdiagramm des HTL Reaktors von Biller et al. (2015)

Für die Versuche wird eine Eingangskonzentration von 10 Massenprozent der Mikroalge *Chlorella* hergestellt. Die Reaktionstemperatur ist mit 350 °C eingestellt, bei einem Durchfluss von 10 ml min⁻¹ bzw. 40 ml min⁻¹. Im Gegensatz zu den Versuchen von Jazrawi et al. (2013) und Elliott et al. (2013) messen Biller et al. (2015) den Durchfluss anhand des Ausgangsstromes. Im Zusammenhang mit dem Reaktorvolumen ergeben sich so Verweilzeiten von 1,4 und 5,8 Minuten. Weiteres ergeben sich vergleichsweise hohe Aufheizraten von 915 bzw. 230 °C min⁻¹ und Abkühlraten von 470 bzw. 112 °C min⁻¹. Die Analyse der Ausgangsstoffe ergab einen Brennwert von 19,9 MJ kg⁻¹ und ein H/C-Verhältnis von 1,46. Das O/C-Verhältnis wurde mit 0,38 berechnet. Zu Beginn eines Versuchsdurchganges wird der Reaktor ca. zwei Stunden mit destilliertem Wasser betrieben, bis sich stationäre Betriebszustände einstellen. Bei einem stationären Betrieb von 185±10 bar und einer Temperatur von 350±5 °C wird die Suspension aufgegeben. Jeder Durchgang erfolgt bei einem Betrieb über 50 Stunden, wobei sich Abweichungen von nur ~1 Massenprozent im Vergleich der Ergebnisse verschiedener Durchgänge ergeben. Die maximale bio-crude-Ausbeute ist feststellbar bei einer Verweilzeit von 1,4 Minuten mit 39,7 Massenprozent der eingesetzten Algenbiomasse. Sie weist einen Brennwert von 32,9 MJ kg⁻¹ auf. Das H/C-Verhältnis liegt bei 1,56 und das O/C-Verhältnis bei 0,18, was einen relativ hohen Wert darstellt. Der relativ hohe Anteil an Sauerstoff ist unter anderem ein Grund für den niedrigen Brennwert. Eine geringere Ausbeute von 36,8 % mit jedoch höherem Brennwert von 36,1 MJ kg⁻¹ wurden bei der niedrigeren Durchflussrate und einer Verweilzeit von 5,8 Minuten erzielt. Das H/C-Verhältnis ergibt sich mit 1,54 und das O/C-Verhältnis mit 0,11. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Qualität des produzierten bio-crude mit längerer Verweilzeit zu Lasten der Ausbeute steigt.

3.1.3 Katalysatoren und Reaktionsatmosphären

In diesem Kapitel werden Untersuchungen und Informationen über die Verwendung von Katalysatoren im Prozess der hydrothermalen Verflüssigung dargestellt. Biller und Ross (2012) teilen die Katalysatoren in homogene und heterogene Katalysatoren ein. Als Kriterium

wird die Löslichkeit in Wasser, dem Prozess- und Reaktionsmedium der hydrothermalen Verflüssigung, angegeben. So sind homogene Katalysatoren in Wasser löslich und heterogene nicht. Tabelle 5 gibt einen Überblick der gefundenen Literatur zum Thema katalytische hydrothermale Verflüssigung. Ein breites Spektrum an Algenspezies wird untersucht, da ein und derselbe Katalysator unterschiedlich auf die verschiedenen biochemischen Zusammensetzungen der Ausgangsmaterialien wirkt. Le Yang et al. (2014) zählen zu den hier angeführten heterogenen Katalysatoren (Pd/C, Pt/C, Pt/Al, Ru/C, Ni/SiO₂-Al₂O₃, NiO, Ca₃(PO₄)₂, NiSO₄, CaSO₄, CoMo/γ-Al₂O₃, und Zeolith) auch die genauer spezifizierten Zeolith-Katalysatoren HZSM-5, FE/ZSM-5 und Ni/ZSM-5. Als homogene Katalysatoren wird von Le Yang et al. (2014) Na₂CO₃ angeführt. Darüber hinaus zählen organische Säuren (wie HCOOH, CH₃COOH) sowie KOH ebenfalls zu den homogenen Katalysatoren. Diese werden von Ross et al. (2010) untersucht.

Tabelle 5: Zusammenfassung von Biller und Ross (2012) über veröffentlichte Literatur zur katalytischen hydrothermalen Verflüssigung

Algenspezies	Katalysatoren	Konzentration der Katalysatoren [%]	Atmosphäre	Öl-Ausbeute [%]	Kommentar
Botryococcus braunii und Dunaliella tertiolecta	Na ₂ CO ₃	0–5	N ₂	22–64	Ausbeute wird größer mit steigender Katalysatorkonzentration
Microcystis viridis	Na ₂ CO ₃	5	N ₂	25–34	Beste Ergebnisse bei 340°C, 30 min Reaktionszeit und 5% alkalischen Katalysatoren
Enteromorpha prolifera	Na ₂ CO ₃	5	N ₂	25	Größte Ausbeute bei 300°C, 5% Konz. Und 30 min Reaktionszeit; 25% Ausbeute
D. tertiolecta	Na ₂ CO ₃	0–10	Luft	26	26% Ausbeute bei 360°C, 50 min Reaktionszeit und 5% Na ₂ CO ₃
Chlorella vulgaris, Spirulina sp., Nannochloropsis oculata und Porphyridium cruentum	HCOOH, CH ₃ COOH, KOH und Na ₂ CO ₃	1 Molar	Luft	~20	Größere Ausbeuten mit organischen Säuren, jedoch höhere Brennwerte durch zusätzlichen C-Eintrag, organische Säuren ergeben Öl mit höherer Qualität
N. oculata und C. vulgaris	Pt/Al, CoMo/Al und Ni/Al	20	Luft	18–40	Ausbeuten erhöhen sich ein wenig, die Brennwerte steigen um 10%, Unterschiedliche Katalysatoren, beeinflussen Proteine, Lipide und Kohlenhydrate unterschiedlich
Laminaria saccharina	KOH	0–100	Luft	4–19	Sehr kleiner Effekt von KOH, geringer Anstieg der wasserlöslichen Fraktion
Nannochloropsis sp.	Pd/C, Pt/C, Ru/C, Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , CoMo/γ-Al ₂ O ₃ und Zeolit	50	He/H ₂	35–58	Keine Hydrierung durch Hochdruck H ₂ Atmosphäre, größte Ausbeute mit Pd > CoMo > Ni > Ru > Zeolite > H ₂ O
Spirulina platensis	Na ₂ CO ₃ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ und NiO	5	N ₂	30–52	Na ₂ CO ₃ erhöhte die Ausbeute um 10%, Ni und Ca ₃ (PO ₄) ₂ erhöhte die Vergasung

Bei allen in Tabelle 5 angeführten Publikationen wurden die Katalysatoren direkt während der hydrothermalen Verflüssigung eingesetzt. Bei den Versuchen von Le Yang et al. (2014) und Biller et al. (2015) werden Katalysatoren zur nachfolgenden Aufbereitung des bio-crude eingesetzt. In diesem Kapitel wird eine Abgrenzung dahingehend gezogen, dass nur

Untersuchungen und Ergebnisse behandelt werden, bei denen Katalysatoren direkt im Prozessschritt der hydrothermalen Verflüssigung Anwendung finden.

3.1.3.1 Atmosphären

Bei Versuchen in Batch-Reaktoren besteht die Möglichkeit das Gas-Volumen oberhalb der Biomassesuspension im Reaktionsraum nach Verschließen mit einer speziellen Atmosphäre zu befüllen. Dafür können in der Literatur beispielsweise Luft, Stickstoff, verschiedene Edelgase wie Argon und Helium, sowie Wasserstoff gefunden werden. Es wurden auch Versuche mit Variation des Vordruckes durchgeführt (Le Yang et al. 2014).

Die Verwendung von Luft als Reaktionsatmosphäre bedeutet einen Eintrag von Sauerstoff in die Reaktionskammer. Sauerstoff und Stickstoff könnten bei HTL-Bedingungen in organische Bestandteile eingebunden werden und den Anteil an elementarem Sauerstoff und elementarem Stickstoff im bio-crude erhöhen, was jedoch eine Verschlechterung der Produktqualität und eine Verringerung des Brennwertes bedeuten würde. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass Korrosionserscheinungen durch den vorhandenen Sauerstoff begünstigt werden und dies einen prozesstechnischen Nachteil darstellt. Nicht außer Acht zu lassen ist zudem die mögliche Bildung von explosionsfähigen Atmosphären. Als Vorteil ist zu erwähnen, dass eine energieaufwendige und kostenerhöhende Herstellung von speziellen Reingasen entfällt.

Wird Stickstoff als Kopf-Gas eingesetzt, so kann dieser für Reaktionen zur Verfügung stehen und eine Erhöhung des Stickstoffanteiles bzw. der stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wäre die Folge. Es ist jedoch ein sehr einfach herzustellendes Prozessgas, das Korrosionseffekten und explosiven Atmosphären vorbeugt.

Edelgase wie Helium und Argon bieten die prozesstechnischen Vorteile von Korrosionsschutz und Vorbeugung der Bildung explosiver Atmosphären. Sie sind jedoch teurer und komplizierter herzustellen als Stickstoff. Sie nehmen an den HTL-Reaktionen nicht teil und gewährleisten, dass Hydrierungsreaktionen nur mit dem organischen Wasserstoff und dem Wasserstoff aus dem Prozesswasser stattfinden. Oxidationen finden nur mit dem Sauerstoff des Wassers oder organischem Sauerstoff statt. Somit ist ein Eintrag von Sauerstoff und Stickstoff aus der Prozessatmosphäre nicht möglich, was sich positiv auf die Sauerstoffanteile und Stickstoffanteile im bio-crude auswirken könnte.

Wasserstoff ist ein Mittel des externen Eintrages eines Reaktionspartners für die Hydrierung. Meist erfolgt dieser unter simultanem Einsatz von Katalysatoren. Abbildung 10 zeigt die Ausbeuten von HTL-Versuchen unter Inert-Atmosphäre (He) und Wasserstoff-Atmosphäre. Die Erhöhung der bio-crude-Ausbeute ist bei Versuchen ohne Katalysatoren und mit Pt/C Katalysator festzustellen. Werden andere Katalysatoren verwendet führt die Wasserstoff-Atmosphäre jedoch zu einer Verringerung der Ausbeute. Prozesstechnisch ergeben sich auf Grund der Flüchtigkeit des Wasserstoffes, dem Auftreten von Wasserstoffkorrosion und der Reaktivität mit Luft-Sauerstoff einige Herausforderungen. Im Gegensatz zu Helium und

Argon ist Wasserstoff allerdings z.B. durch Elektrolyse oder Erdgasreformierung herstellbar und ein gängiges Industriegas.

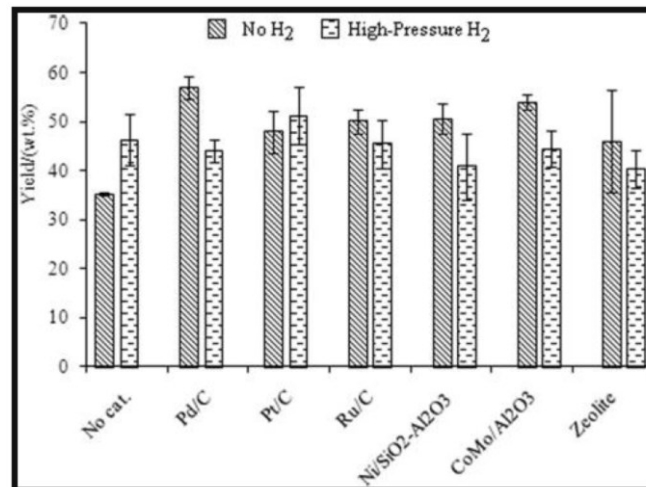


Abbildung 10: Ausbeute an bio-crude aus den Versuchen von Duan und Savage (2011) für Inert-Atmosphäre und Hochdruck-Wasserstoff-Atmosphäre

Le Yang et al. (2014) führen Versuche mit Wasserstoffatmosphäre bei unterschiedlichen Vordrücken durch. In Abbildung 12 ist zu erkennen, dass vor allem für die HTL ohne Katalysatoren ein Unterschied zu erkennen ist. Die Ausbeute an bio-crude wird mit zunehmendem Wasserstoffvordruck gesteigert. Werden Katalysatoren verwendet, ändert sich der Anteil hexanlöslicher bio-crude-Bestandteile von 60 bis 65 % auf 80 %, was ein Hinweis auf eine qualitative Verbesserung ist (Le Yang et al. 2014). Auf die Produktgas-Zusammensetzung hat die Verwendung von H₂ als Prozessgas unter der Verwendung von Katalysatoren einen großen Einfluss, denn es werden zunehmend mehr Kohlenwasserstoffe gebildet. Je höher der Vordruck ist, desto deutlicher ist dieser Effekt ausgeprägt. Bei 30 bar Vordruck enthalten die Produktgase drei Mal so viele gasförmige Kohlenwasserstoffe wie bei 1 oder 10 bar (Le Yang et al. 2014).

3.1.3.2 Heterogene Katalysatoren

Duan und Savage (2011) beschäftigen sich in ihrer Arbeit mit den Effekten, die die Verwendung von heterogenen Katalysatoren auf Zusammensetzung und Ausbeute des bio-crude haben. Sie führen ihre Untersuchungen unter der Verwendung der Algenspezies *Nannochloropsis sp.* durch. Die verwendeten Katalysatoren sind ihrer Ansicht nach gebräuchlich für diese Anwendung. Sie wählen die drei Edelmetall-Katalysatoren Pd/C, Pt/C und Ru/C aus, da diese eine hohe Aktivität für die Reduktion einer Vielzahl von organischen Oxiden zu Kohlenwasserstoffen besitzen. Typische Katalysatoren für die Wasserstoffbehandlung, CoMo/ γ -Al₂O₃ und Ni/SiO₂-Al₂O₃, werden untersucht. Ni wird als Katalysator zur Hydrierung eingesetzt. CoMo ist bekannt für den Einsatz als Katalysator, um Heteroatome aus Erdöl zu entfernen. Die Autoren versprechen sich davon eine Reduktion von N, S, und O im bio-crude. Zeolith wird untersucht, da er bekannt dafür sei, dass Aluminiumsilikate Cracking-Reaktionen begünstigen. Langkettige und hochmolekulare

Kohlenwasserstoffe würden so zu kürzeren und kleineren Molekülen der Benzin- und Leichtfraktion zersetzt werden. Duan und Savage (2011) führen aus, dass sie trotz der Notwendigkeit einer prozesstechnischen Betrachtung des Langzeitverhaltens von Katalysatoren, dieses Kriterium bei ihrer Auswahl bewusst hinten angestellt haben. Ihr Ziel ist es mehr über die Effekte zu lernen, welche auch von eher ungeeigneten Katalysatoren aus prozesstechnischer Sicht und Sicht einer Recyclingung hervorgerufen werden können.

Der verwendete Reaktor und der Versuchshergang wurde bereits in Kapitel 3.1.2.1 Diskontinuierliche Verfahren beschrieben. Ergänzend werden bei der Untersuchung von Katalysatoren dem Reaktionsgemisch neben der Algenpaste und deionisiertem Wasser je 0,384 g Katalysator beigegeben. Dies entspricht 50 % der trockenen und aschefreien Algenbiomasse. Bei der Probenaufbereitung wurde der Katalysator durch Filtern der Dichlormethan-Phase gemeinsam mit den festen Reaktionsprodukten abgetrennt. Er ist Bestandteil der Feststofffraktion und müsste hieraus wieder rückgewonnen werden.

Abbildung 10 zeigt mittels Balkendiagramm die Ausbeute an bio-crude unter Verwendung der untersuchten Katalysatoren. Es ist zu sehen, dass Ausbeuten von 35 bis 57 % erzielt werden konnten. Es zeigt sich, dass die Produktion von bio-crude aus Mikroalgen durch die Zugabe von Katalysatoren unter Inert-Atmosphäre gesteigert werden kann. Tabelle 6 gibt einen Überblick über die gemessenen Daten. Hervorzuheben ist hierbei das Ergebnis mit Pd/C Katalysator im Vergleich mit den Daten ohne Katalysator: die Ausbeute konnte auf 57 % gesteigert werden. Weiters weist das Öl-Produkt einen ähnlichen Brennwert auf, bei gleichzeitiger Reduktion des Schwefel- und Stickstoffgehalts. Das Verhältnis von H/C kann von 1,63 auf 1,76 gesteigert werden. Generell ist ein Anstieg des H/C-Verhältnisses bei allen Edelmetall-Katalysatoren zu erkennen, genauso wie eine Reduktion des Schwefel- und Stickstoffgehaltes. Der Brennwert ist bei allen Versuchen in etwa gleich, genauso wie das O/C-Verhältnis. Ni- und CoMo-Katalysatoren bewirken eine Reduktion des O/C-Verhältnisses bei der HTL. Die Autoren schließen daraus, dass diese Katalysatoren die Desoxygenierung und Hydrodesoxygenierung fördern. Beide Katalysatoren bewirken eine Verringerung des Schwefel-Gehaltes. Unter der Verwendung von Ni als Katalysator konnten die Autoren keinen messbaren Schwefelanteil in der Probe messen. Das H/C-Verhältnis entspricht dem des bio-crude, das ohne Katalysator hergestellt wurde, genauso wie der berechnete Brennwert. Zeolith bewirkt eine Erhöhung des O/C-Verhältnisses, was einhergeht mit einer Verringerung des Brennwertes. Mit $35,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ weist dieses Öl den niedrigsten Brennwert auf. Der Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff ist niedriger im bio-crude, jedoch steht im selben H/C-Verhältnis wie beim Vergleichsprodukt ohne Katalysator. Bemerkenswert ist auch die hohe Schwankungsbreite der Versuchsergebnisse bei Zeolith-Katalysatoren. Im Schnitt führt die Verwendung von Zeolith als Katalysator zu höheren Ausbeuten von 46 %.

Tabelle 6: Elementare Zusammensetzung, atomare Verhältnisse und berechnete Brennwerte des bio-crude, produziert unter Inert-Atmosphäre (Duan und Savage 2011)

	dry algae	no cat.	Pd/C	Pt/C	Ru/C	Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	CoMo/Al ₂ O ₃	zeolite
C (wt %)	43.0	75.3	73.4	75.9	72.6	75.0	75.7	69.6
H (wt %)	5.97	10.2	10.8	10.8	10.3	10.2	10.3	9.44
O (wt %)	25.8	9.18	9.01	8.48	9.34	8.59	8.50	9.46
N (wt %)	6.32	4.18	3.88	4.04	3.49	3.74	4.31	4.33
S (wt %)	0.58	0.84	0.52	0.72	0.31		0.58	0.74
H/C	1.67	1.63	1.76	1.71	1.70	1.62	1.63	1.63
O/C	0.45	0.091	0.092	0.084	0.097	0.086	0.084	0.100
HHV (MJ/kg)	18.5	38.5	38.6	39.6	37.5	38.3	38.8	35.4

Duan und Savage (2011) führen eine molekulare Charakterisierung für das bio-crude mit Pd/C-Katalysator durch. Aus der GC-MS Analyse ist ersichtlich, dass mehr als 100 Peaks auftreten. Mit Hilfe einer Spektren-Datenbank können sie einige Stoffe identifizieren. Mehr als ein Drittel der Peak-Flächen kann den Fettsäuren Palmitinsäure und Palmitoleinsäure zugeordnet werden. Diese entstehen aus Triglyceriden durch Hydrierungsreaktionen. Mehr als 10 langkettige Alkane wurden identifiziert. Darunter Pentadecan, Heptadecan, Nonadecan und substituierte Hexadecane. Diese Stoffgruppe macht etwa 20 % der Peak-Fläche aus.

Auch Phenole konnten gefunden werden. Darunter 4-Methyl-Phenol und 4-Ethyl-Phenol. Ein Vergleich mit den GC-MS Spektren des ohne Katalysatorzusatz hergestellten bio-crude mit dem unter Verwendung von Pd/C hergestellten zeigt, dass die Desoxygenierung begünstigt wird. Pd/C-bio-crude weist mehr Alkane und weniger Fettsäuren auf. Dies führt laut Duan und Savage (2011) zu einer höheren Stabilität des bio-crude und einer höheren Energiedichte.

Duan und Savage (2011) und Le Yang et al. (2014) verwenden bei ihren Untersuchungen sehr ähnliche Reaktoren. Des Weiteren werden die gleiche Algenspezies (*Nannochloropsis* sp.) unter den gleichen Prozessbedingungen getestet. Auch der Pt/C-Katalysator wird wieder verwendet. Unterschiedlich ist die Untersuchung der Anwendung eines Zweikammern-Reaktors, in dem die Algensuspension vom Katalysator durch eine poröse Metall-Membran getrennt wird. Der Apparat ist in Abbildung 11 dargestellt. Es wurde eine Anpassung des Reaktors für den neuen Versuchsaufbau durchgeführt. Ziel dieser Untersuchung ist es, durch Trennung des Katalysators von der Algensuspension eine Verbesserung der katalytischen Wirkung auf die membrangängigen bio-crude-Bestandteile zu erforschen. Entstanden ist diese Idee aus der Beobachtung, dass nachgeschaltete katalytische Behandlungen von bio-crude vergleichsweise bessere Effekte erzielten, als der direkte Einsatz von Katalysatoren im HTL-Prozess. Die Aufgabe der Membran ist es, die Biomasse und den Katalysator in den beiden Kammern zu trennen und den Stoffaustausch für Wasser und bio-crude-Bestandteile zu ermöglichen.

Für einen Versuchsdurchgang wird die Kammer A mit 0,6 g einer Algenpaste (32,5 % TS) und 0,4 ml dionisiertem Wasser beladen. Kammer B wird mit 0,015 g Katalysator (Pt/C, 5 % Pt) und 1,6 ml beladen. Diese Füllmenge soll bei 350 °C ein Volumen von 87,5 % des

Reaktor-Gesamtvolumens einnehmen. Es folgt ein Austausch der Kopfatmosphäre durch He oder die gewünschte Menge an H_2 durch abwechselndes Evakuieren und Befüllen. Der weitere Versuchshergang ist dem von Duan und Savage (2011) gleich und in Kapitel 3.1.2.1 Diskontinuierliche Verfahren beschrieben. Um zu vergleichen welche Auswirkungen die Nutzung der Membran zeigt, wurden diese bei den Kontrollversuchen einfach entfernt.

Um die Durchlässigkeit der Membran für bio-crude-Bestandteile zu überprüfen wurden Kontrollversuche mit Palmitinsäure durchgeführt, die zu Beginn in Kammer A aufgegeben wird und deren Vorhandensein nach dem Versuch in Kammer B gemessen wird. Auch die Bildung des Alkans (Pentadecan) durch Hydrierung wird gemessen. Bei der Analyse stellt sich heraus, dass in beiden Kammern sowohl Palmitinsäure als auch Pentadecan gefunden werden können.

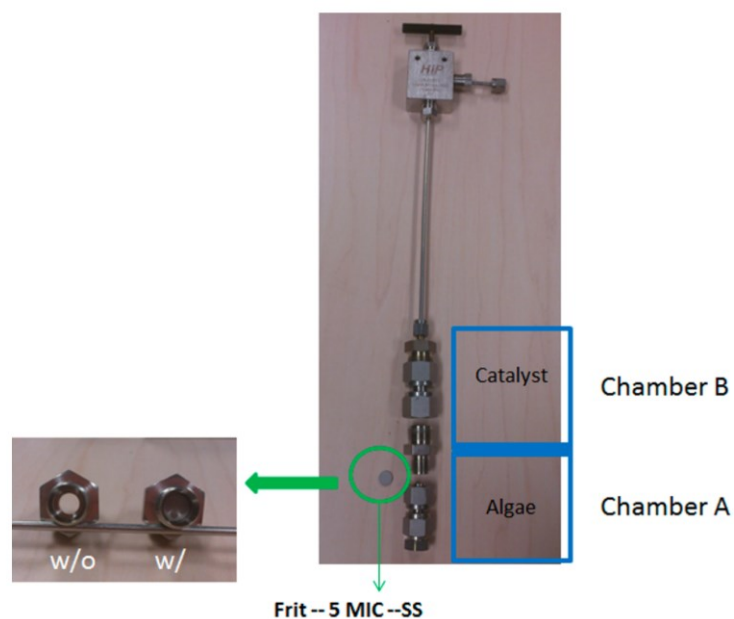


Abbildung 11: Zwei-Kammern-Batch-Reaktor und Membran (Le Yang et al. 2014)

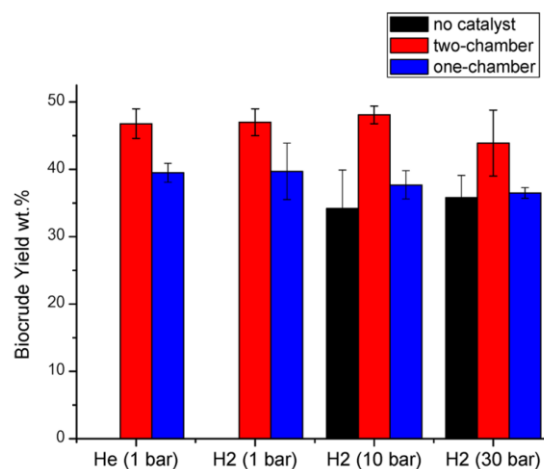


Abbildung 12: bio-crude-Ausbeute der HTL Versuche bei 350 °C und einer Stunde Haltezeit für unterschiedliche Atmosphären (Le Yang et al. 2014)

Die erzielte bio-crude-Ausbeute ist in Abbildung 12 dargestellt. Die roten Balken stellen die Ausbeute unter der Verwendung der Membran dar. Die blauen Balken zeigen die Ausbeute der katalytischen HTL im Einkammersystem. Als schwarze Balken ist die Ausbeute ohne Verwendung von Katalysatoren dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass die Ausbeute unter Verwendung des Zweikammersystems für alle Atmosphären etwa gleich hoch ist im Vergleich zum Einkammersystem aber in jedem Versuch eine Verbesserung der Ausbeute um 5 bis 10 Prozentpunkte erreicht wird. Die Autoren spekulieren, dass die Verbesserung durch Trennung der Biomasse vom Katalysator daher rührt, dass porenverschließende Effekte und Anbackungen am Katalysator vermieden werden. Dies führt zu einer größeren Katalysator-Oberfläche und besseren Reaktionsbedingungen.

Le Yang et al. (2014) betrachten auch die Zusammensetzung des produzierten bio-crude. Eine Einteilung in eine Leichtfraktion, die aus hexanlöslichen Stoffen besteht und eine Schwerfraktion wird getroffen. Die Daten zeigen einen Anteil von 60 bis 65 % Leichtfraktion im bio-crude. Nur bei Versuchen bei 30 bar H₂-Atmosphäre zeigt sich ein Anstieg dieser Fraktion auf 70 bis 80 % für Versuche mit Zweikammerreaktoren und Versuche ohne Katalysator. Lässt man die Membran weg, ist der Anteil an leichten bio-crude-Bestandteilen unter diesen Atmosphären-Bedingungen geringer als ohne Katalysator (ca. 62 %). Die Autoren schließen daraus, dass sowohl die größere Verfügbarkeit an H₂ als auch die bessere Zugänglichkeit zum Katalysator die Hydrierung und Hydrodesoxygenierung begünstigen. Ein qualitativ höherwertiges Produkt ist die Folge.

Eine genauere Betrachtung der katalytischen Wirkung verschiedener Zeolith-Typen führen Li et al. (2013) durch. Sie verwenden dabei drei unterschiedliche Zeolithe zur Desoxy-Verflüssigung der maritimen Braunalge *Laminaria japonica*, um hoch qualitatives bio-crude herzustellen. Der dabei verwendete Katalysator ist ZSM-5 Zeolith und metallmodifizierte Typen davon. Die Autoren begründen die Verwendung des ZSM-5 Zeolith mit zwei Argumenten: erstens soll die molekulare Siebstruktur des Zeolith Desoxygenierung begünstigen und gleichzeitig die Anteile an aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhöhen. Zweitens besteht die Möglichkeit des Einbaues von Metallatomen in die Zeolith-Struktur, welche wiederum Einfluss auf die säure- und textuellen Eigenschaften haben. Die Folge wäre ein starker Einfluss auf die katalytische Wirkung. Aufgrund dieser Vermutungen wurden der Katalysator HZSM-5 und je einer mit Fe³⁺ und Ni²⁺ modifizierter (Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5) untersucht.

ZSM-5 Zeolith weist ein Verhältnis von SiO₂ zu Al₂O₃ von 50 auf. HZSM-5 wird durch die Behandlung mit 1,0 molarer NH₄NO₃-Lösung hergestellt. Die weitere Modifikation von Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5 erfolgt mittels 0,5 molarer Fe(NO₃)₃-Lösung und Ni(NO₃)₂-Lösung. Für alle drei Katalysatoren wird anschließend eine genauere Charakterisierung hinsichtlich spezifischer Oberfläche, Mikro-Porosität und Säurebeschaffenheit durchgeführt. Die HTL-Versuche werden in einem 31ml Batch-Reaktor durchgeführt, wobei für einen Versuch 25 g Probe mit einer Algen-Biomassekonzentration von 15 % und einer Katalysatormenge von 5 % eingefüllt werden. 350 °C und 20 Minuten Haltezeit stellen die Prozessparameter der HTL dar und ergeben einen maximalen Versuchsdruck von 10 bis 15

MPa. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird eine Gas-Probe mittels Sammel-Behälter entnommen. Um die festen Rückständen von der verbleibenden Probe zu trennen werden die Wasserphase und die bio-crude-Bestandteile mittels Destillation bei bis zu 500 °C von den festen Bestandteilen getrennt. Anschließend erfolgt eine mechanische Trennung der Wasserphase vom bio-crude. Das Produkt wird mittels Elementaranalyse und GC-MS untersucht, um es genauer charakterisieren zu können.

Abbildung 13 zeigt die erhöhte Ausbeute an bio-crude unter Verwendung von Zeolith-Katalysatoren. Es ist ersichtlich, dass ohne Verwendung 8,54 % bio-crude-Ausbeute erzielt werden können. Mit HZSM-5, Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5 können 10,42 %, 13,28 % und 15,32 % erzielt werden. In gleicher Weise steigt auch die Gas-Ausbeute an. Die Elementarzusammensetzung und die daraus berechneten Brennwerte sind in Tabelle 7 gezeigt. Zeolith bewirkt einen Anstieg des H/C-Verhältnisses und eine Verringerung des O/C-Verhältnisses. Dies bewirkt eine Steigerung des berechneten Brennwertes von 41,02 MJ kg⁻¹ auf 42,70 bis 44,58 MJ kg⁻¹. Diese Werte liegen über dem Literaturwert von natürlichem Rohöl. Auch eine Entstickung ist unter der Verwendung von Zeolith-Katalysatoren zu beobachten (von 4,53 % Anteil auf 3,57 bis 2,71%). Wenn man die Wirkungsweise der modifizierten Zeolithe und des HZSM-5 vergleicht so lässt sich beobachten, dass Zeolithe ohne Metallatome zu einer besseren Entstickung führen, wohingegen modifizierte Zeolithe zu einer größeren Ausbeute an Gas und bio-crude mit höherem Brennwert führen.

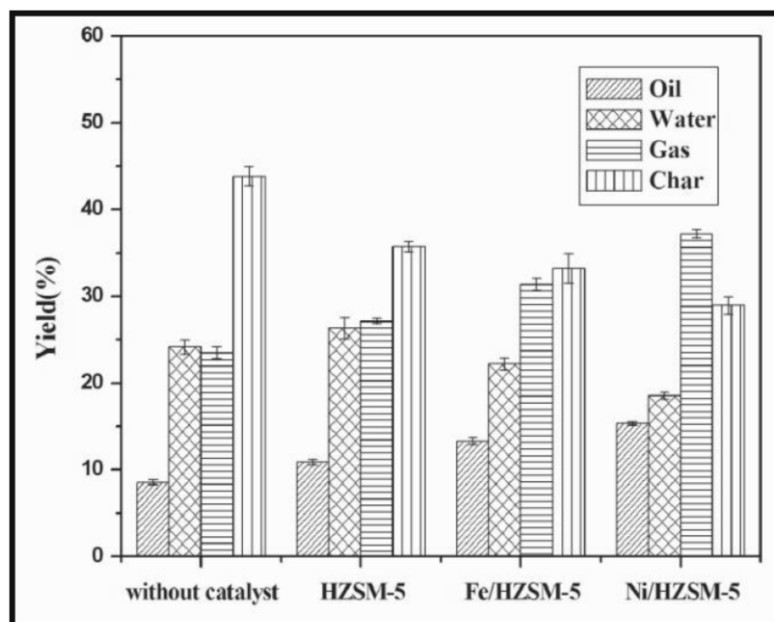


Abbildung 13: Ausbeute der Versuche für bio-crude (Oil), Wasserphase (Water), Gas und feste Rückstände (Char) aus der Arbeit von Li et al. (2013)

Die Identifizierung einzelner Stoffe und Stoffgruppen wurde mittels GC-MS durchgeführt. Alkane wurden in allen Proben festgestellt. Langkettige Alkane wurden in Probe ohne Katalysator von C₁₃ bis C₂₀ gefunden. Die Peak-Fläche betrug 16,97 % mit Katalysatoren

konnten Alkane mit einer Länge von C₁₂ bis C₂₁ detektiert werden. Die Peak-Flächen betragen 22,68 %, 18,92 % und 22,86 % (HZSM-5, Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5). Aromatische Verbindungen, also monocyclische und polycyclische Kohlenwasserstoffe wurden ebenfalls gemessen. Es ist ein Anstieg der Peak-Fläche unter Verwendung der Katalysatoren zu erkennen. 5,86 %, 7,43 % und 9,15 % (HZSM-5, Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5) ergaben sich gegenüber 4,29 % (Versuch ohne Katalysator). Im Gegensatz zu den Alkanen und aromatischen Verbindungen ist eine Verminderung der phenolischen Verbindungen festzustellen. Während ohne Katalysatoren die Peak-Fläche 32,48 % ausmacht, verringert sich diese auf 26,76 %, 24,67 % und 22,95% bei HZSM-5, Fe/HZSM-5 und Ni/HZSM-5. Die Autoren schließen daraus, dass die metallmodifizierten Katalysatoren zu einer selektiven Desoxygenierung im Stande sind.

Tabelle 7: Elementarzusammensetzung und Brennwerte des bio-crude (Li et al. 2013)

Ultimate analysis	Without catalyst	HZSM-5	Fe/HZSM-5	Ni/HZSM-5
C (%)	78.98	80.78	81.25	81.63
H (%)	10.65	11.31	11.60	12.23
O (%)	5.85	5.18	4.97	3.74
N (%)	4.53	2.71	3.57	3.40
Empirical formula	CH _{1.62} O _{0.055} N _{0.049}	CH _{1.68} O _{0.048} N _{0.029}	CH _{1.71} O _{0.046} N _{0.038}	CH _{1.8} O _{0.034} N _{0.036}
H/C molar ratio	1.62	1.68	1.71	1.80
O/C molar ratio	0.055	0.048	0.046	0.034
HHV (MJ kg ⁻¹)	41.02	42.70	43.32	44.58

3.1.3.3 Homogene Katalysatoren

Ross et al. (2010) untersuchen in ihrer Arbeit Prozessbedingungen und Katalysatoren, um hoch qualitatives bio-crude mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen. Die untersuchten Algenstämme sind *Chlorella vulgaris* und *Spirulina*. Sie vergleichen Protonen-Donatoren oder hydrierende Katalysatoren wie die organischen Säuren Ameisensäure und Essigsäure mit konventionellen alkalischen Katalysatoren (Na₂CO₃ und KOH). Sie verwenden für ihre Untersuchungen einen Batch-Reaktor mit 75 ml Fassungsvermögen der Firma Parr aus den USA. Dieser ohne Rührereinrichtung ausgestattete Bombentypreaktor ist aus Edelstahl gefertigt. In Abbildung 5 ist ein aktuelles Modell der Firma Parr ebenfalls mit 75 ml Fassungsvermögen dargestellt. Die Versuche werden bei einer Temperatur von 300 und 350 °C durchgeführt. Die Befüllung erfolgt mit 27 ml einer 1-molaren Lösung des jeweils zu untersuchenden Katalysators und 3 g Mikroalgen. Dies entspricht einer Massenkonzentration von ~ 10 %. Der Reaktor wird erhitzt und 60 Minuten auf der zu untersuchenden Temperatur gehalten. Nach der hydrothermalen Verflüssigung erfolgt die Sicherstellung der Probe, wozu 100 ml einer Dichlormethan (DCM) / Wasser Mischung im Verhältnis 1:1 hinzugefügt werden. Es folgte eine Abtrennung der DCM-Phase. Diese wird gefiltert und das DCM anschließend durch Verdampfen abgetrennt. Der Rückstand wird als bio-crude den chemischen Analysen zugeführt. Die Wasserphase wird ebenfalls filtriert und mit destilliertem

Wasser auf einen Liter verdünnt. Anschließend werden die chemischen Analysen und Bestimmungen durchgeführt. Die Menge an erzeugtem Gas wird mittels der ermittelten Drücke und der Gasbestandteile berechnet. Zur Analyse der Gasphase kommt ein tragbares FTIR zum Einsatz.

Betrachtet man den Einfluss der Katalysatoren auf die Ausbeute muss festgehalten werden, dass organische Säuren zusätzliche biochemische Stoffe in die Reaktion einbringen. Sie wirken demnach nicht nur als Katalysatoren sondern auch als an der Reaktion beteiligte Stoffe. Ross et al. (2010) kommen unter der Beachtung dieser Tatsache zu dem Ergebnis, dass - bezogen auf die organische Basis - Na_2CO_3 die größte Ausbeute mit 27,3 % für *Chlorella* und 20,0 % für *Spirulina* ergibt. Der Trend stellt sich so dar, dass die Ausbeute unter der Verwendung der Katalysatoren für Na_2CO_3 gefolgt von CH_3COOH gefolgt von KOH gefolgt von HCOOH abfällt. Bei der Versuchsreihe mit 350 °C schneidet jedoch KOH bei der Ausbeute vor CH_3COOH besser ab. Je nach Temperatur und Versuch liegen die Ausbeuten zwischen 11,6 und 27,3 Massenprozent der eingesetzten Biomasse. Die bio-crude-Zusammensetzung stellt sich wie folgt dar: die Verwendung von organischen Säuren führt zu einem hohen Anteil an Sauerstoff im bio-crude. Damit sinkt auch der Brennwert des erzeugten Produktes. Der Schwefelanteil ist unter Verwendung von organischen Säuren ebenfalls höher. Die Verwendung von alkalischen Katalysatoren führt im Gegensatz dazu zu Schwefelkonzentrationen unter der Nachweisgrenze. Ein genereller Trend ist laut Ross et al. (2010) dahingehend zu beobachten, dass der Brennwert mit steigender Temperatur zunimmt und für alkalische Katalysatoren höher ist als für organische Säuren. Die Verwendung von Na_2CO_3 und KOH führte zur Produktion eines bio-crude mit Brennwerten von $47,7 \text{ MJ kg}^{-1}$ und $42,1 \text{ MJ kg}^{-1}$. Bei Verwendung von HCOOH und CH_3COOH lagen die Brennwerte zwischen $37,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ und $29,6 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Die GC-MS Analyse des bio-crude ergab einen größeren Anteil an Pyrrolen und Idolen in den Proben, der im Vergleich zu *Chlorella* deutlich proteinhaltigeren Alge *Spirulina*. Weiteres zeigen die Analysen ähnliche Zusammensetzungen der Produkt, die mit KOH und Na_2CO_3 katalysiert wurden. Eine Häufung von leichten molekularen Fraktionen ist für Na_2CO_3 festzustellen. Die Chromatogramme der Proben mit organischen Säuren zeigen einen deutlichen Anstieg der Phenole, Fettsäuren wie Palmitinsäure und Fettsäureamide. Eine Analyse der Siedefractionen ergibt, dass die Verwendung von organischen Säuren zu Produkten mit größeren Fraktionen an leichtsiedenden Produkten führt. Dieser Effekt ist besonders bei der Alge *Spirulina* erkennbar. Auch eine Reduktion der Substanzen mit Siedepunkt über 370 °C ist bei der Verwendung von organischen Säuren im Gegensatz zu alkalischen Katalysatoren festzustellen. Die Analyse der wässrigen Phase ergab eine bemerkenswerte Reduktion der Ammonium-Konzentration um mehr als die Hälfte bei Verwendung von HCOOH als Katalysator. Dieser Effekt ist für CH_3COOH nicht festzustellen. Der pH-Wert der wässrigen Phase liegt erwartungsgemäß bei Verwendung von alkalischen Katalysatoren deutlich im alkalischen Bereich zwischen 9,4 und 11,3, bei der Verwendung von organischen Säuren niedriger (6,5 bis 9,0). Betrachtet man den Einfluss der Katalysatoren auf die Stickstoffbilanz, so ist ersichtlich, dass Na_2CO_3 das bio-crude mit dem

niedrigsten Stickstoffanteil produziert. Ross et al. (2010) stellen fest, dass die Wahl der Katalysatoren auch Einfluss auf die Konzentration der stickstoffhaltenden Gasverbindungen hat. Unter Verwendung von alkalischen Katalysatoren konnten die Verbindungen NO_2 und NH_3 gemessen werden. Werden organische Säuren als Katalysator verwendet, so kann ebensoviel NH_3 festgestellt werden, es treten jedoch auch NO und HCN auf.

Laut Ross et al. (2010) zersetzen sich die organischen Säuren während der HTL und Wasserstoff, CO_2 und CO werden gebildet. Diese Verbindungen stehen wiederum für weitere Reaktionen zur Verfügung. Gestützt wird diese Aussage durch die Messung von nur mehr geringen Konzentrationen der eingesetzten organischen Säuren in den Produkten. Die Rückrechnung ergibt, dass 90% der eingesetzten organischen Säuren zersetzt werden, wobei Essigsäure im Vergleich zu Ameisensäure von Ross et al. (2010) unter hydrothermalen Bedingungen als stabiler angeführt wird. Ein Vergleich der Gasanalyse zeigt einen geringeren Gehalt an CO und CO_2 bei der Verwendung von Essigsäure im Vergleich zur Verwendung von Ameisensäure. Die Menge an produziertem Methan ist jedoch größer. Werden alkalische Katalysatoren verwendet, ist festzustellen, dass vornehmlich CO_2 produziert wird. Gasförmige Kohlenwasserstoffe und CO werden weniger produziert.

Jena et al. (2012) untersuchen in ihrer Arbeit drei verschiedene Katalysatoren, wobei sie homogene und heterogene Katalysatoren verwenden. Ihre Absicht ist, einen alkalischen Katalysator, einen erdalkalischen Katalysator und einen Katalysator der Übergangsmetalle einzusetzen und die Ergebnisse zu vergleichen. Sie verwenden als Vertreter der alkalischen Katalysatoren Na_2CO_3 , ein wasserlösliches Salz, das somit als homogener Katalysator bezeichnet werden kann. Als Erdalkaliekatalysator kommt $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zum Einsatz. Dieser Katalysator ist praktisch unlöslich, was ihn zu einem heterogenen Katalysator macht. Als dritter Katalysator untersuchen Jena et al. (2012) NiO . Dieser ist ebenfalls unlöslich, also heterogen. Zum Vergleich führen die Autoren auch einen Referenzversuch ohne Katalysatoren durch. Ross et al. (2010) verzichten auf einen Versuch ohne Katalysator für die Vergleichbarkeit. Die verwendete Algenpezies in den Versuchen von Jena et al. (2012) ist *Spirulina platensis*. 350 °C und eine Haltezeit von 60 Minuten werden von Jena et al. (2012) als optimal beschrieben. Für die Durchführung der HTL-Versuche kommt ein 1,8 Liter Batch-Reaktor zur Anwendung. Dieser ist in Abbildung 14 [A] dargestellt. Die Untersuchungen werden bei 300 bis 350 °C, 30 bis 60 Minuten Haltezeit und Konzentrationen von 10 bis 20 Massenprozent durchgeführt. Die Beladung des Reaktors wird mit 100 g Algenbiomasse aufgelöst in 400 g Wasser vorgenommen. Werden Katalysatoren untersucht, so fügen die Autoren zusätzlich 5 % der Algenbiomasse als Katalysatorpulver dem Gemisch bei. Nach Verschließen des Reaktors wird die Gasatmosphäre mit Stickstoff gespült und ein Vordruck von ~2 MPa eingestellt.

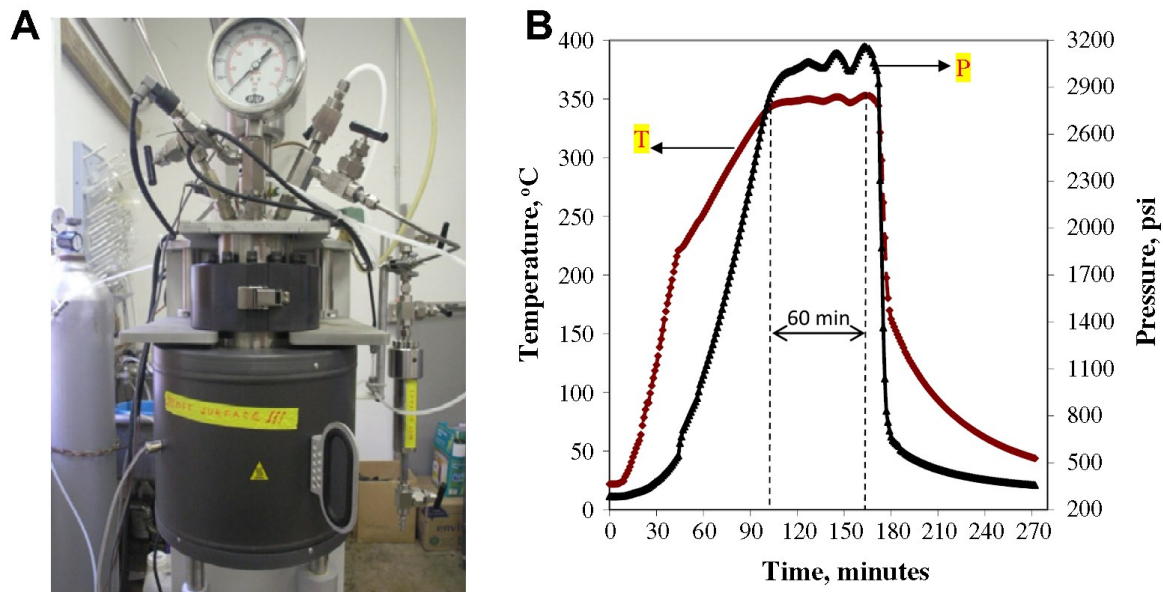


Abbildung 14: [A] 1,8 Liter Batch-Reaktor der für die Versuche von Jena et al. (2012) verwendet wird; [B] Typischer Verlauf der Prozessbedingungen während eines Versuchsdurchganges bei der HTL (Jena et al. 2012)

Ein Impellerrührer durchmischt mit 300 Umdrehungen pro Minute den Reaktorinhalt. Nach der HTL wird der Reaktorinhalt mittels wasserdurchströmter Kühlspirale auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Entnahme einer Gas-Probe erfolgt anschließend mit einem Gasproben-Sack aus Polyethylen. Das Reaktionsprodukt wird filtriert, um die festen Bestandteile abzutrennen. Es ergibt sich eine Wasserphase und wasserunlösliche Stoffe. Diese wasserunlöslichen Stoffe werden in Aceton gelöst und wiederum filtriert. Hieraus ergeben sich eine Aceton-Phase mit in acetonlöslichen Stoffen, dem späteren bio-crude und feste Rückstände. Die Aceton-Phase wird bei 55 °C vakuumdestilliert, um das Aceton vom bio-crude zu trennen. Weiters werden Elementaranalysen und eine Bestimmung des Brennwertes mittels Bombenkalorimeter vorgenommen. Messungen mittels GC-MS und FTIR liefern weiter qualitative Informationen über die Produktphasen.

Es stellt sich heraus, dass die bio-crude-Ausbeute unter Verwendung von Na_2CO_3 signifikant höher ist. Während ohne Katalysatoren die Ausbeute bei 39,9 % liegt, werden mit Na_2CO_3 51,6 % Ausbeute erzielt. Die Reaktionsmechanismen, auf denen die katalytische Wirkung von Na_2CO_3 beruht, beschreiben Jena et al. (2012) folgendermaßen: unter Beisein von CO bei HTL-Bedingungen reagiert der Katalysator zu $\text{CH}_3\text{-CO-Na}$. Eine Summe von nachfolgenden Reaktionen (Dehydrierung, Isomerisierungsreaktionen, Decarbonylationen und Hydroxylationen) führen zur Bildung von OH^- - und HCOO^- -Ionen, welche wiederum die Zersetzung organischer Makromoleküle beschleunigen. Im Gegensatz dazu wurde bei der Untersuchung der beiden anderen Katalysatoren festgestellt, dass diese die Produktion von bio-crude mindern und mehr Gas produzieren. (30,5 % Gas bei NiO und 25,0 % bei $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ zu 18,3 % ohne Katalysator) Die Anteile an produzierten organischen Stoffen in der Wasserphase und die festen Rückstände waren bei allen Versuchen etwa gleich groß

(30 bis 36 % wasserlösliche Stoffe und 5,5 bis 6,4 % Feststoffe). Der Brennwert wird durch die Verwendung von Katalysatoren im Vergleich zur HTL ohne Katalysatoren verbessert. Während bio-crude ohne Katalysatoren eine HHV von $35,27 \text{ MJ kg}^{-1}$ aufweist konnte der Brennwert mit NiO auf $38,41 \text{ MJ kg}^{-1}$ erhöht werden. Der Brennwert des Ausgangsproduktes beträgt $20,52 \text{ MJ kg}^{-1}$. Betrachtet man die Elementaranalyse ist festzustellen, dass das bio-crude unter Verwendung von NiO und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eine höhere Schwefelkonzentration aufweist als bio-crude ohne Katalysator und mit Na_2CO_3 . Der Anteil an Stickstoff in der Ölphase lässt sich durch die Verwendung von Na_2CO_3 und $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ leicht verringern. Die GC-MS-Analyse zeigt, dass monoaromatische Verbindungen unter Verwendung von NiO und Na_2CO_3 häufiger vorkommen, hingegen aliphatische, oxidierte und polyaromatische Verbindungen weniger häufig sind als im bio-crude ohne Katalysator und mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Stickstoffhaltige Verbindungen werden durch die Verwendung von Na_2CO_3 reduziert, sind jedoch häufiger unter der Verwendung von Ni-Katalysatoren und Calciumphosphat. Die Analyse des produzierten Gases zeigt, dass NiO als Katalysator bedeutend weniger CO_2 produziert, jedoch signifikant mehr Methan und $\text{C}_2\text{-C}_5$ Verbindungen. Weiteres ist hervorzuheben, dass das Prozessgas unter Verwendung von Natriumcarbonat höhere Wasserstoffkonzentrationen aufweist.

3.2 Natürliche Lagerstättengeneese der Kohlenwasserstoffe

Im Kapitel 3.1 Stand der Technik HTL wurde der Prozess der hydrothermalen Verflüssigung besprochen. An das Produkt (bio-crude) werden die Anforderungen gestellt, die chemischen und physikalischen Eigenschaften des natürlichen Rohöles zu erfüllen. Dadurch soll eine Verwendbarkeit als Substitut möglich werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Entstehung und den Eigenschaften des natürlichen Vorbildes von bio-crude. Dazu werden Schritt für Schritt alle betreffenden Zusammenhänge und Einflüsse bis zur Entstehung des natürlichen Öles diskutiert. Eine Verwendung dieser Informationen als natürliches Vorbild für Weiterentwicklungen und Verbesserungen am technischen Prozess wird im Kapitel 3.3 Querverbindungen von natürlicher Erdölentstehung und technischem HTL-Prozess fortgeführt.

Um diese umfassende Materie strukturiert zu beleuchten, wird eine Unterteilung des Kapitels in der Form getroffen, wie sie auch von Tissot und Welte (1984) in ihrem Buch vorgenommen wurde.

3.2.1 Entstehung und Ansammlung von organischem Material

Alle chemischen Substanzen, die man als natürliches Rohöl bezeichnet und aus der Erdkruste fördert, um sie einer Verarbeitung zu Rohölprodukten zuzuführen, haben ihren Ursprung in organischer Materie. Basisreaktionen dieser Generierung von organischer Materie sind die Photosynthese und der Stoffwechsel von Organismen. Tissot und Welte (1984) führen einleitend aus, dass man beachten muss, dass lediglich ein Teil dieser in der Weltgeschichte produzierten organischen Materie abgelagert wird und auch wiederum nur ein Bruchteil „vielleicht“ beginnt sich in das umzuwandeln, was wir als Rohöl heute aus der

Erdkruste fördern. Die Autoren geben eine Schätzung ab, wonach die Menge des weltweiten, in Sedimenten gebundenen, organischen Kohlenstoffes und Graphites bei $6,4 \cdot 10^{15}$ t liegt. Dabei sind 18 % als organischer Kohlenstoff und 82 % als Karbonat gebunden. Um die Aussage der Ablagerung zu präzisieren, geben sie anhand verschiedener Quellen an, dass 0,01 bis 0,1 % der jährlich produzierten organischen Masse in Oberflächensedimenten eingelagert wird, was eine Ausschleusung aus dem atmosphärischen Kohlenstoffkreislauf ($2,7$ bis $3,0 \cdot 10^{12}$ t; Halbwertszeit: Jahrzehnte) darstellt. Selbst unter besten Bedingungen wurden nur Beispiele für eine maximale Ausschleusung von 4 % gefunden (schwarzes Meer). Der geogene Kohlenstoffkreislauf wird auf $6,4 \cdot 10^{15}$ t geschätzt und hat im Gegensatz zum atmosphärischen Kreislauf eine Halbwertszeit von mehreren Millionen Jahren.

Auch heute noch wird geschätzt, dass 50 bis 60 % der weltweit produzierten organischen Masse von Phytoplankton und Bakterien stammt. Dieser Anteil war zu erdgeschichtlichen Zeiten, in denen noch keine höherentwickelten Lebewesen die Erde bewohnten, noch wesentlich höher. Damals waren die Hauptproduzenten Blau- und Grün-Algen sowie Photosynthese betreibende Bakterien (Tissot und Welte 1984). Es lässt sich zusammenfassen, dass die biochemische Zusammensetzung der organischen Ausgangsmaterie für die Entstehung von natürlichem Rohöl mit der historischen Entwicklung der Biosphäre zusammenhängt. Die Änderung der biochemischen Zusammensetzung des ausgehenden organischen Materials für das natürliche Rohöl hat damit auch Einfluss auf dessen chemische Zusammensetzung (elementar und strukturell).

Eingangs wurde bereits erwähnt, dass Organismen aus diversen organischen Stoffgruppen aufgebaut sind. Tissot und Welte (1984) gehen davon aus, dass Fette und fettähnliche organische Stoffe die Hauptrolle bei der Umwandlung von organischer Materie zu natürlichem Rohöl spielen. Weiters teilen die Autoren noch Proteine, Kohlenhydrate und Lignine als chemische Hauptgruppen von Organismen ein. Fette kommen als Triglyceride, wachsartige Stoffe oder fettähnliche Stoffe vor. Dazu zählen öllösliche Pigmente, Terpenoide, Steroide und komplexe Fette. Es besteht ein deutlicher Unterschied bei der chemischen Zusammensetzung zwischen maritimen Organismen und terrestrischen, höherentwickelten Pflanzen. Maritime Organismen bestehen aus bis zu 50 % Proteinen, die für den Haupteintrag von Stickstoff verantwortlich sind. Der Anteil an Kohlenhydraten ist normalerweise nicht größer als 40 %. Der Fettanteil bewegt sich zwischen 5 und 25 % wobei die Wachstumsbedingungen dabei maßgeblich sind. Unter Stickstoffmangel oder niedrigeren Temperaturen steigt der Fettanteil. Höherentwickelte terrestrische Pflanzen weisen einen Anteil von 30 bis 50 % an Zellulose auf und einen Anteil von 15 bis 25 % an Lignin, wobei Lignin als primäre Quelle für aromatische Strukturen in organischen Sedimenten angesehen werden kann. Beide Stoffe sind für aquatische Organismen nicht notwendig, da sie keine Stützfunktionen benötigen. Aus diesem Grund unterscheiden sich die chemischen Parameter folgendermaßen: Landpflanzen weisen ein Atomverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff von 1,0 bis 1,5 auf, wohingegen maritime Materie ein höheres H/C-Verhältnis von 1,7 bis 1,9 aufweist.

Betrachtet man nun den Sedimentationsprozess ist festzustellen, dass es offenbar einen Zusammenhang zwischen der Menge an eingelagerter organischer Masse mit der Partikelgröße des Sedimentes gibt. Tissot und Welte (1984) geben dazu mehrere Quellen und Zahlenbeispiele an. Sie führen an, dass ein hoher Anteil an organischer Materie in Sedimentgesteinen mit einer hohen Konzentration von subkolloidalen Partikeln korreliert (Partikel unter 1 μm Durchmesser). Darüber hinaus scheint es eine Korrelation mit der Verteilung des Minerals Illit und Montmorillonit zu geben. In grob verteilten Sedimenten gibt es eine hohe Zugänglichkeit für gelösten Sauerstoff an abgelagerte organische Materie. Dadurch wird die Zerstörung der organischen Stoffe (oS) durch chemische und mikrobielle Oxidation begünstigt. Fein partikuläres Tongestein beispielsweise, das mit oS bedeckt ist, kann durch die geringere Dichte von Regionen hoher biologischer Aktivität und hoher Sauerstoffzufuhr in ruhigere Regionen verfrachtet werden und sich ablagern. In Kombination mit der feinen Sedimentstruktur wird die Zugänglichkeit für gelösten Sauerstoff erschwert, was die Zerstörung der oS verringert. Diese Argumente werden von Tissot und Welte (1984) als Grund angeführt, dass in Regionen beruhigter Gewässer, wie Lagunen oder tiefen Becken sich Ansammlungen von Sedimenten mit hohem Anteil an oS bilden. Offensichtlich gibt es ein unterschiedliches Verhalten bei der Sedimentation von oS die den lipophilen Stoffen angehören und wasserlöslichen oS. Die Fettfraktionen scheinen in der partikulären organischen Materie stabiler zu sein als die in Wasser gelöste organische Materie.

3.2.2 Umwandlung von organischer Materie in Ablagerungen

Die physikochemische Transformation der organischen Materie kann nach Tissot und Welte (1984) nicht als ein abgeschlossener Prozess betrachtet werden. Viele Faktoren spielen eine Rolle: biologische Aktivität in den frühen Umwandlungsphasen, Temperatur und Druck sowie Interaktionen von organischem und anorganischem Material. Um sich zu Recht zu finden wird die folgende Strukturierung und Nomenklatur der Phasen des Umwandlungsprozesses festgelegt:

- Diagenese
- Katagenese
- Metagenese und Metamorphose

Abbildung 15 zeigt in der zweiten Spalte die Evolution von organischem Material vom frisch abgelagerten Material bis hin zu in Zonen der Metamorphose. Es ist hier eine logarithmische Darstellung auf der senkrechten Tiefenachse eingetragen. In der vierten Spalte werden den zuvor aufgeführten Phasen Tiefen zugeordnet. Es muss jedoch beachtet werden, dass sich diese mit den geologischen Begebenheiten verschieben können. In der dritten Spalte sind Reaktionsmechanismen angeführt, die aufeinander aufbauen. Die Produkte der drüber liegenden physikochemischen oder enzymatischen Reaktionen stellen die Edukte der darunterliegenden dar. Der Wert R_0 ist eine Analysengröße, die im englischen als „vitrinite reflectance“ bezeichnet wird und den Reifegrad einer Lagerstätte beschreibt (Weidendorfer et al. 2010).

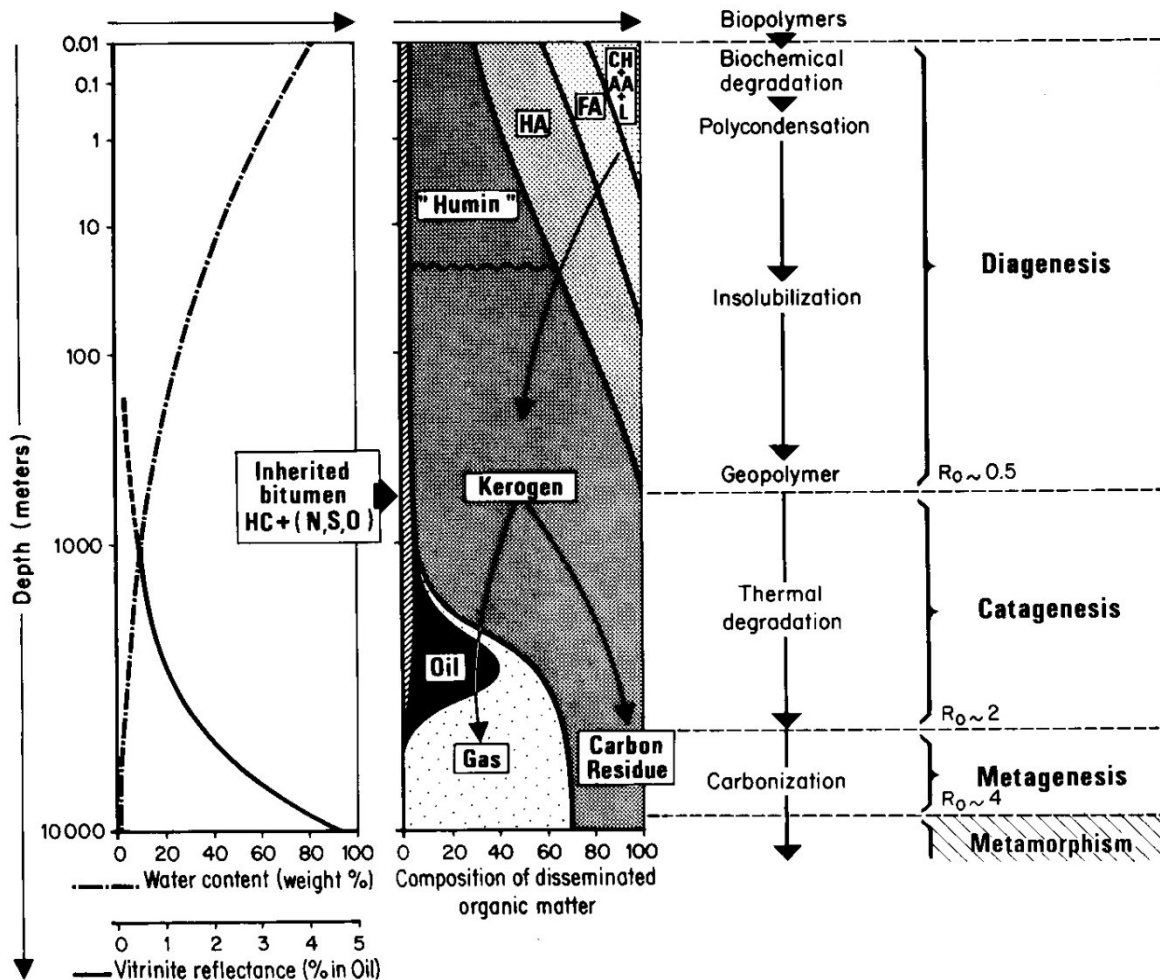


Abbildung 15: Generelles Schema der Evolution von organischem Material in Abhängigkeit der Tiefe in der Erdkruste (Tissot und Welte 1984); CH - Kohlenhydrate, AA - Aminosäuren, FA - Fulvinsäuren, HA - Huminsäuren, L - Fette, HC - Kohlenwasserstoffe, (N,S,O) - N,S,O haltige Stoffe (Nicht-Kohlenwasserstoffe)

3.2.2.1 Diagenese

Ablagerte Sedimente unter aquatischen Bedingungen enthalten zu Beginn große Anteile an Wasser sowie Minerale, tote organische Substanzen und eine Vielzahl von lebenden Organismen. Dieses Gemisch ist chemisch nicht stabil, auch wenn sich keine lebenden Organismen darin befinden (Tissot und Welte 1984). Diagenese ist jener Prozess, der zu einem Gleichgewicht dieses Systems unter milden Bedingungen (thermisch, lithologisch) führt. In den oberen Schichten (ein paar hundert Meter unter der Erdoberfläche) haben die Veränderung von Druck und Temperatur nach Tissot und Welte (1984) nur einen geringen Einfluss. In der frühen Diagenese spielt die mikrobielle Aktivität eine große Rolle. Sowohl aerobe als auch anaerobe Mikroorganismen verstoffwechseln in den obersten Schlamm- und Sandschichten die organischen Stoffe zu CO_2 , Ammoniak und H_2O . Die Folge ist ein leichter Anstieg des pH-Wertes, was wiederum zum Lösen von anorganischen Stoffen bis zur Sättigung führt (z.B.: CaCO_3). Das Sediment strebt einem Gleichgewicht entgegen.

Biopolymere werden während der frühen Diagenese in Geopolymere umgewandelt, einer Vorstufe des Kerogen. Während dieser Umwandlung ist der bedeutendste produzierte Kohlenwasserstoff das Methan, zusätzlich werden CO_2 und H_2O produziert. Das Ende der Diagenese wird konventionell durch den extrahierbaren Anteil an Huminsäuren gekennzeichnet.

Betrachtet man die Phase der Diagenese genauer, so unterteilen Tissot und Welte (1984) diese in:

- Biochemische Degradation
- Polykondensation
- Insolubilisierung

In Abbildung 16 können diese Teilschritte der Umwandlung zugeordnet werden. Die biochemische Degradation geschieht durch die Verstoffwechslung der komplex aufgebauten Biopolymere durch Enzyme von Mikroorganismen. Diese sind vorrangig Bakterien, Pilze und Algen. In eine Tiefe von 0 bis 3 Metern können bis zu 1,2 Millionen anaerobe- und 74 Millionen aerobe Bakterien pro Gramm Boden festgestellt werden. Diese Zahl nimmt bis zu einer Tiefe von 66 bis 68 Metern auf 2300 beziehungsweise 4200 ab. Deutlich ist, dass sich das Verhältnis von anaeroben zu aeroben Organismen zu Gunsten der Anaeroben verändert. Diese Daten stammen von einer Bestimmung in der San Diego Bay und werden von Tissot und Welte (1984) angeführt. Am Ende der biochemischen Degradation stehen einzelne Aminosäuren und Einfachzucker aus den ursprünglichen Proteinen und Mehrfachzucker sowie leicht veränderte Fette und Kohlenhydrate für die Polykondensation zur Verfügung. Als eine bedeutende Reaktion, die zur Umwandlung von Aminosäuren und Kohlenhydraten in Polykondensate führt (die durch Peptidbrücken verbunden sind) wird von Tissot und Welte (1984) die Maillard-Reaktion angegeben. Die Produkte sind ähnlich den Huminsäuren. Die Spanne des Molekulargewichtes der entstehenden Huminsäuren reicht von 10000 bis 100000 g mol^{-1} , das der Fulvinsäuren kann 700 bis 10000 g mol^{-1} betragen (Tissot und Welte 1984). Fettsäuren können an die humiden Moleküle als aliphatischer Ester-Ersatz gebunden werden. Kohlenhydrate sind in der Phase der chemischen Polykondensation nach Tissot und Welte (1984) nicht betroffen, auf Grund ihrer fehlenden funktionellen Gruppen. Sie werden jedoch an humiden Molekülen durch schwächere Bindungsformen gebunden. Physikalische Adsorption oder Wasserstoffbrückenbindungen werden hierfür angegeben. Die biochemische Degradation und die Polykondensation sind Prozesse, die in den ersten hundert Metern und unter kürzeren Zeitabschnitten vor sich gehen. Die Insolubilisierung findet in Tiefen von mehreren hundert Metern und unter der Zeitspanne von mehreren Millionen von Jahren statt. Dabei reagieren die Fulvinsäuren weiter zu Huminsäuren, die schlussendlich komplett in huminen Molekülen enden. Diese sind unlöslich. Unter fortschreitender Insolubilisierung und weiteren Polykondensationsreaktionen bildet sich ein als Kerogen bezeichnetes Gemisch.

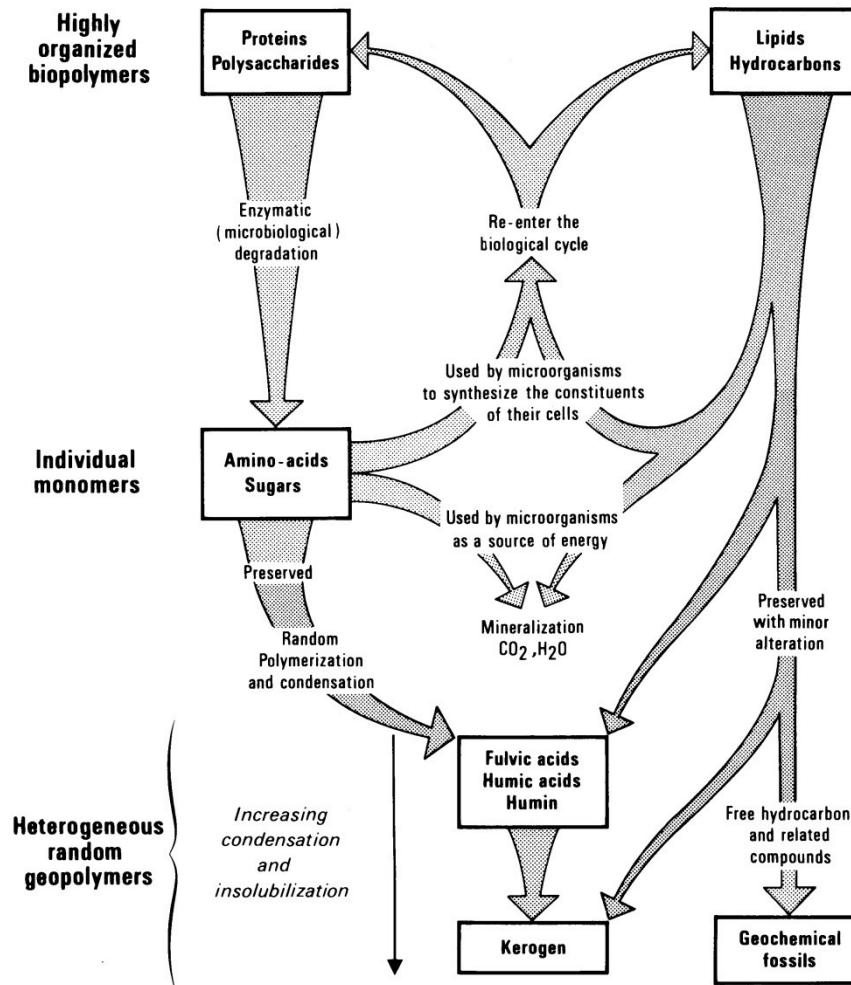


Abbildung 16: Umwandlung von organischen Stoffen während der Sedimentation und Diagenese (Tissot und Welte 1984)

Temperatur und Druck spielen nach der Ansicht von Tissot und Welte (1984) eine untergeordnete Rolle bei der Diagenese, verglichen mit der natürlichen Struktur der organischen Molekülgruppen. Dies wird gestützt durch die Beobachtung, dass durch das Erhitzen in Inert-Atmosphäre sehr wohl Umwandlungsprozesse in großen Tiefen simuliert werden können (Katagenese und Metagenese), jedoch nicht jene der beginnenden Diagenese.

Infrarot-Absorptions-Untersuchungen von Kerogen-Proben mit fortschreitendem Grad der Diagenese zeigen eine Abnahme der Wellenlängen, die für C=O Doppelbindungen charakteristisch ist. Dies kann als Abnahme von Stoffen wie organischen Säuren, Ester und Ketone interpretiert werden, die diese funktionelle Gruppe enthalten.

3.2.2.2 Katagenese

Erreicht das kerogenhaltige Sediment eine Tiefe von mehreren tausend Metern, so verändern sich die Temperatur und der Druck abhängig von der Tiefe und den geogenen

Begebenheiten. Es herrschen Temperaturen von 50 bis 150 °C und Drücke von 300 bis 1500 bar (Tissot und Welte 1984). Diese Veränderungen bewirken weitere Reaktionen, bis das System das neue Gleichgewicht erreicht. Die Mineralphase verändert sich hier nur geringfügig. Deren Veränderungen bestehen hauptsächlich aus einer Verdichtung des Gesteines, die zum Austreiben von Porenwasser und zur Verringerung der Porosität und Permeabilität führt. Interkristallines Wasser erreicht die Sättigung und die Konzentrationen von gelösten Stoffen in noch freiem Wasser steigen (Tissot und Welte 1984). Die organische Phase erfährt hingegen bedeutende Veränderungen: aus dem Kerogen wird zunächst flüssiges Erdöl. Im weiteren Verlauf entsteht feuchtes Erdgas. Das Ende der Katagenese ist gekennzeichnet durch ein Verschwinden der aliphatischen Kohlenstoffketten aus dem Kerogen. Während dieser Phase scheint es laut Tissot und Welte (1984) einen natürlichen Umkehrpunkt zu geben, ab dem kein Erdöl mehr entsteht und nur noch geringe Mengen an Methan produziert werden.

Zu Beginn der Katagenese ist der Hauptbestandteil der anfänglich vorhandenen, organischen Stoffe durch die Reaktionen der Diagenese als Kerogen vorliegend. Darüber hinaus gibt es noch weitere organische Moleküle, die in ihrer Struktur erhalten geblieben oder nur geringfügig verändert wurden, welche jedoch nur einen kleinen Anteil darstellen. Diese können als geochemische, fossile Moleküle bezeichnet werden (Tissot und Welte 1984). Diese geochemischen Fossilien können als erste Quelle von Kohlenwasserstoffen in natürlichem Rohöl angesehen werden. Die zweite Quelle stellt die thermische Degradation von Kerogen dar. Dabei bilden sich Kohlenwasserstoffe aus den Makromolekülen des Kerogen mit simplerer Struktur. Es sind dies Alkane, ein oder zwei Ringe umfassende Cycloalkane oder aromatische Verbindungen, die durch diese Reaktion aus dem Kerogen heraus entstehen. In Abbildung 17 sind diese beiden Entstehungspfade durch schwarze und graue Pfeile zum Kästchen „Crude Oil“ verdeutlicht. Beispiele für geogene Fossilien, die auch biologische Marker bezeichnet werden, würden das n-Heptadekan oder Ergostan sein, ein in Algen vorkommender Kohlenwasserstoff und ein Abbauprodukt eines Steroids. n-Heptan, Methylcyclohexan, Methylcyclopentan oder Toluol hingegen stellen Kohlenwasserstoffe aus kerogener Quelle dar. Ein Großteil der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, welche wiederum nur einen kleinen Teil des Rohöls darstellen, stammt nach den Erkenntnissen von Tissot und Welte (1984) von geogenen Fossilien. Sie berichten über die experimentellen Ergebnisse, der Entstehung von n-Alkanen aus n-Fettsäuren unter Beisein der Minerale Montmorillonit und Kalziumkarbonat. Diese beiden Minerale rufen nach den experimentellen Ergebnissen unterschiedliche Effekte hervor: unter Beisein von Montmorillonit kommt es bevorzugt zu einer Abspaltung der Carboxylgruppe mit einem Kohlenstoffatom. Unter Beisein von Kalziumkarbonat wird die Abspaltung der Carboxylgruppe unter Verlust von zwei Kohlenstoffatomen begünstigt.

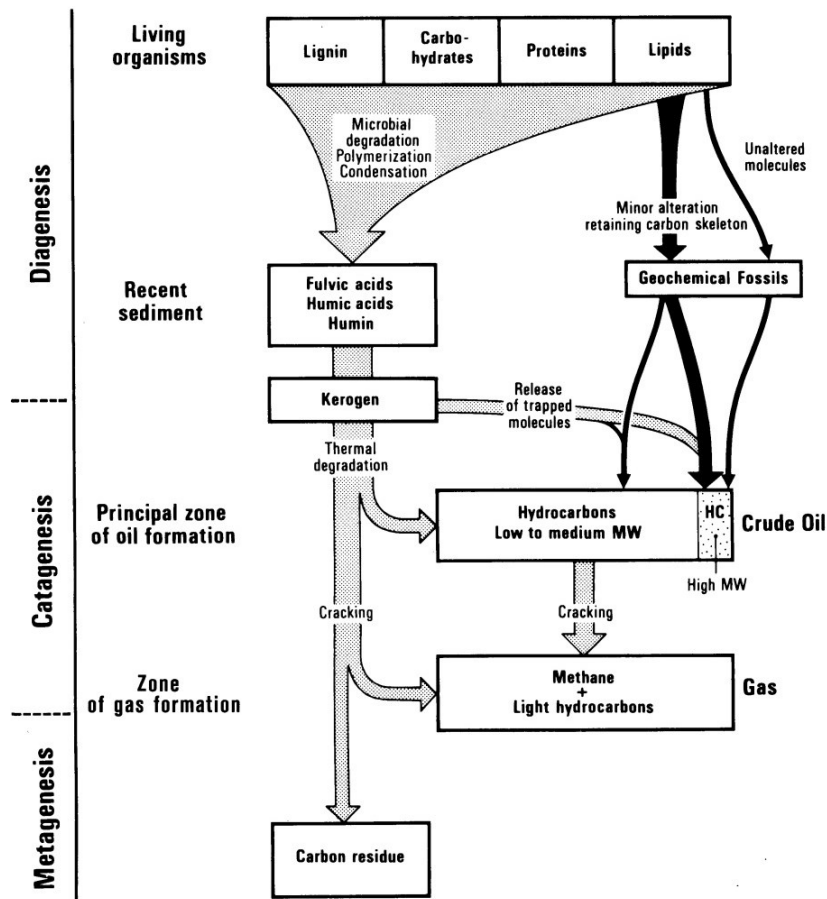


Abbildung 17: Quellen von Kohlenwasserstoffen in geologischen Situationen (Tissot und Welte 1984)

Ein charakteristisches Molekül für die Generierung von geochemischen Fossilien ist das Phytol. Es kommt verestert im Chlorophyll vor. Dieses Molekül mit einer 20 Kohlenstoffatome umfassenden Kettenstruktur kann unter verschiedenen Reaktionswegen zu C_{19} oder C_{20} Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden, den geogenen Fossilien. In Abbildung 18 sind zwei mögliche Reaktionsmechanismen dargestellt wie Phytol zu reinen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden kann. Einerseits kann Phytol mit Sauerstoff zu Phytansäure, weiter unter Abspaltung von CO_2 zu Pristan und schließlich durch Hydrierung zu Pristan reagieren. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass Phytol durch Hydrierung zu Dihydrophytol und weiter zu Phytan reagieren kann. Die Zwischenprodukte Phytansäure und Dihydrophytol können beide entweder weiterreagieren oder ins Kerogen übergehen und dort konserviert werden. Das Verhältnis von Phytan zu Pristan gibt Aufschluss über die Bedingungen bei der Ablagerung der Sedimente (reduzierend / oxidierend). Das Vorhandensein von Pristan ist ein Indikator dafür, dass während der Abbauprozesse Sauerstoff zur Verfügung stand. Beide Moleküle sind Anzeiger für das Edukt Phytol und damit für Chlorophyll als Quelle.

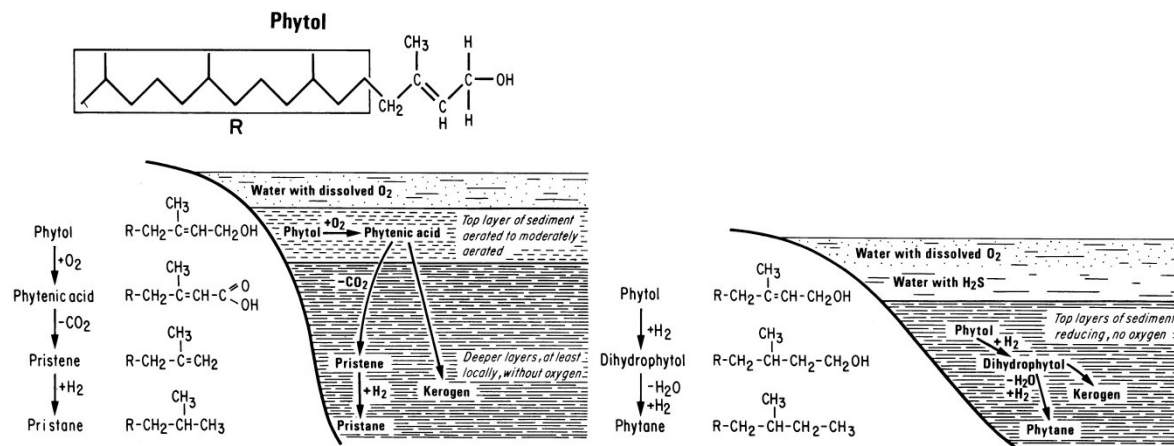


Abbildung 18: Reaktionswege vom Phytol zu C₁₉ und C₂₀ durch Oxidation und Hydrierung (Tissot und Welte 1984)

Es besteht noch eine Menge weiterer geogener fossiler Moleküle, die ihren Ursprung in von lebenden Organismen synthetisierten, wenig veränderten Molekülen haben. Aufgrund des Umfangs dieser Thematik wird hier allerdings nicht näher darauf eingegangen. Im Wesentlichen handelt es sich um die Reaktionsprodukte aus Alkanen, Fettsäuren, Terpenen, Steroiden und Porphyrinen. Geogene Fossilien können auch aus dem Kerogen stammen und zur Bildung von natürlichem Rohöl wieder freigesetzt werden, wenn diese in früheren Stadien dort eingelagert wurden (Abbildung 17).

Die zweite, wesentlich größer Quelle für Öl sind Verbindungen, die man als Kerogen bezeichnet. Tissot und Welte (1984) beschreiben damit organische Materie in Sedimentgestein, die weder mit alkalischen Lösungsmitteln noch gängigen organischen Lösungsmitteln gelöst werden kann. Die Begrifflichkeit Bitumen verwenden sie für Stoffe die mit organischen Lösungsmitteln herausgelöst werden können. Bitumen wiederum setzt sich nach der Beschreibung von Tissot und Welte (1984) zusammen aus hochmolekularen Stoffen, die C, H, O, S und N enthalten und ein Molekulargewicht von mehr als 500 g mol⁻¹ aufweisen (Asphaltene), sowie Kohlenwasserstoffen die kleiner sind als 600 g mol⁻¹.

Durch die physikochemische Zusammensetzung können drei grundsätzliche Typen von Kerogen unterschieden werden (Typ I, II und III). Sie werden identifiziert durch ihre Evolutionswege, wenn man die Molverhältnisse von Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) beziehungsweise von Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) in das sogenannte „van Krevelen“ Diagramm einträgt (Abbildung 19). Die drei Typen unterscheiden sich folgendermaßen (Tissot und Welte 1984):

- Typ-I enthält vorrangig aliphatische Ketten und einige aromatische Moleküle. Das H/C-Verhältnis ist typisch hoch, genauso wie das Potential für die Bildung von Öl und Gas. Biogene Quelle für dieses Kerogen sind Algen-Fette oder organische Materie, die reich an Fetten ist, beziehungsweise durch mikrobielle Aktivität an Fetten angereichert wurde.

- Typ-II enthält mehr aromatische und ringförmige Moleküle. Das H/C-Verhältnis sowie das Öl- und Gas-Bildungspotential ist geringer als das von Typ-I, jedoch immer noch von Bedeutung. Die biogene Quelle solcher Kerogene steht im Zusammenhang mit maritimer organischer Materie, welche unter reduzierenden Bedingungen abgelagert wurde. Sie enthält einen mittlere bis hohen Gehalt an Schwefel.
- Typ-III enthält hauptsächlich kondensierte polyaromatische Verbindungen und oxidierte funktionelle Gruppen. Das H/C-Verhältnis ist niedrig und das Ölbildungspotential ist nur moderat. In größeren Tiefen birgt dieses Kerogen das Potential Gas zu bilden. Das O/C-Verhältnis ist vergleichsweise hoch. Die biogene Quelle für diesen Kerogentyp sind vermutlich höher entwickelte terrestrische Pflanzen.

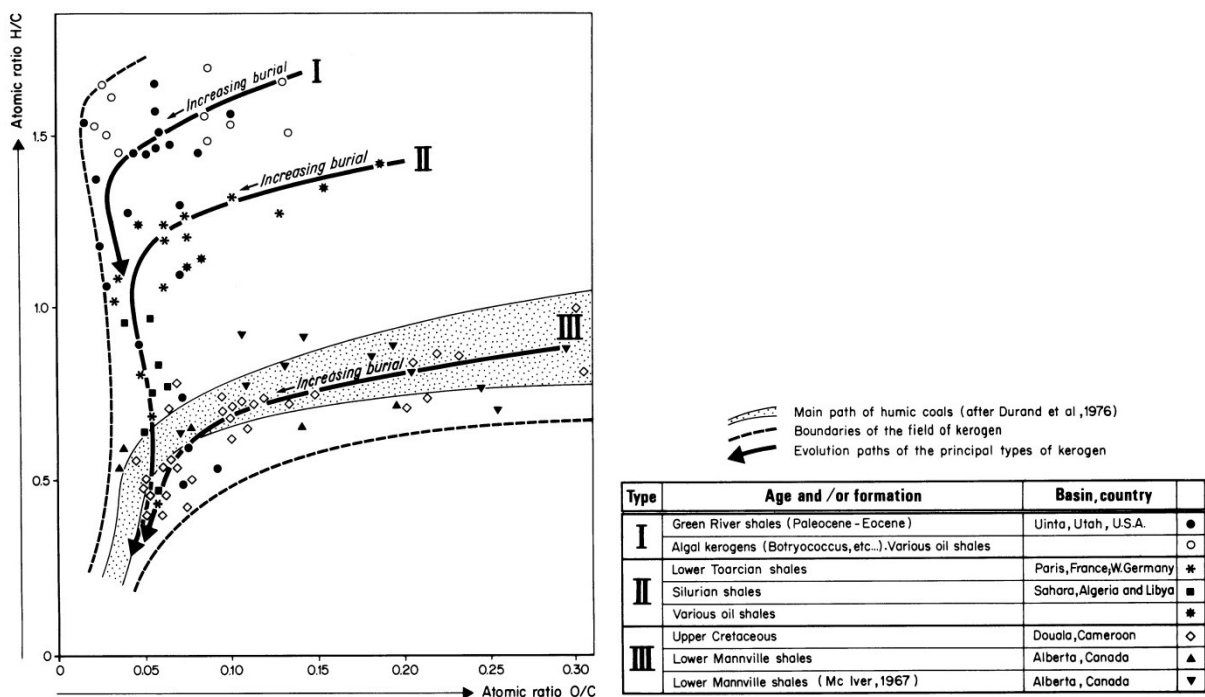


Abbildung 19: van Krevelen Diagramm mit den prinzipiellen Entwicklungswegen unterschiedlicher Kerogen-Typen (Tissot und Welte 1984)

Wenn man Abbildung 19 genauer betrachtet so ist zu erkennen, dass alle Typen von Kerogen zuerst eine deutliche Abnahme des O/C-Verhältnisses mit moderaten Abnahme des H/C-Verhältnisses erfahren und später ein Übergang stattfindet. Nach dem das O/C-Verhältnis unter 0,1 fällt nimmt die Abnahme des H/C-Verhältnisses rasch zu. Tissot und Welte (1984) ordnen der ersten, flachen Phase die Diagenese zu und der zweiten, steilen Abnahme des H/C-Verhältnisses die Katagenese. Weidendorfer et al. (2010) kommen zur selben Einteilung. Sie erwähnen weiter, dass die Hauptschritte der Umwandlung für alle Typen gleich sind. Infrarot-Absorptions-Analysen weisen auf eine Abnahme von aliphatischen Verbindungen hin. Weiters tauchen Spektren auf, die aromatischen Verbindungen zugeordnet werden können. Es kann beobachtet werden, dass langkettige

Kohlenwasserstoffe weniger werden und es zu einer Mehrung von isomeren Verbindungen kommt.

Tabelle 8 zeigt eine Zusammenfassung von Elementaranalysedaten, die von Tissot und Welte (1984) in ihrem Buch angeführt werden. Sie stammen aus der Analyse von Kerogenmaterial von unterschiedlichen Standorten und unterschiedlichen Reifungsgraden. Es ist zu sehen, dass das Hauptelement der Kohlenstoff ist. Der Anteil an Kohlenstoff wird für alle drei Kerogen-Typen mit zunehmendem Reifegrad größer. Der Wasserstoffanteil nimmt mit zunehmendem Reifegrad für alle drei Kerogen-Typen ab. Zusätzlich ist zu erkennen, dass das Kerogen mit dem meisten Wasserstoffanteil der Typ I ist. Es ist eine Abnahme des Wasserstoffanteiles von Typ I zu II zu III zu erkennen. Auch ein Abnahmetrend des Sauerstoffanteils ist innerhalb jeder Kerogen-Type mit zunehmendem Reifegrad zu erkennen. Ein genereller Trend für den Stickstoff- und Schwefel-Anteil ist nicht zu beobachten. Es können jedoch Werte von bis zu 3,8 Massenprozent für die Anteile von Stickstoff und Schwefel in der katagenen Reifungsphase festgestellt werden.

Tabelle 8: Elementaranalyse unterschiedlicher Kerogen-Proben zusammengefasst nach Daten von Tissot und Welte (1984)

Kerogen-Typ	Reifungsgrad	Elementaranalyse [%]				
		C	H	O	N	S
I	Diagenese	75,9-77,5	9,1-10,8	8,4-10,3	0,4-3,9	2,0-3,8
	Katagenese	80,9-82,7	4,1-9,9	4,1-8,8	1,3-3,8	2,3-3,2
II	Diagenese	69,3-73,2	7,9-8,3	12,4-18,0	0,4-2,6	1,8-4,9
	Katagenese	80,6-85,4	5,9-7,1	5,0-6,4	2,3-3,4	0,2-3,8
	Metagenese	85,4	3,5	5,6	2,1	3,3
III	Diagenese	72,7	6,0	19,0	2,3	0,0
	Katagenese	83,3	4,6	9,5	2,1	0,2
	Metagenese	91,6	3,2	2,9	2,0	0,3

Weiters wurden Simulationsversuche durchgeführt um die Alterung von Kerogen nachzuvollziehen. Von Tissot und Welte (1984) wird dabei eine Untersuchung präsentiert, in der eine Aufheizung eines Kerogen von 300 °C bis 500 °C durchgeführt wird (Abbildung 20). Die höheren Temperaturen im Vergleich zur natürlichen Ölbildung wurden gewählt, um die Reaktionsdauer, welche beim natürlichen Vorgang Jahrtausenden beträgt, zu beschleunigen. Zusammengefasst ergibt die Untersuchung, dass bis 350 °C eine Verringerung des O/C-Verhältnisses unter kleiner Verringerung des H/C Verhältnisses eintritt. Der Gewichtsverlust ist gering. Im Bereich zwischen 350 und 450°C kommt es zu keiner Abnahme des O/C-Verhältnisses aber zu einer steilen Abnahme des H/C-Verhältnisses. Dieser Bereich wird der Erdölgenerierung in der Katagenese zugeordnet. Dabei steigt jedoch der Massenverlust pro

Grad Celsius Erhöhung und erreicht seinen Wendepunkt bei 420 °C. Die chemische Zusammensetzung der Probe bei 400 °C entspricht der Zusammensetzung einer Probe, die unter natürlichen Bedingungen bei 130 °C über Jahrmillionen umgesetzt wurde. Oberhalb von 500 °C kommt es nur zu einem geringen Massenverlust. Alle aliphatischen Verbindungen sind eliminiert. Es kommt zu einer Formierung von großen aromatischen Clustern. Diese Temperatur wird der Metagenese zugeordnet (Tissot und Welte 1984).

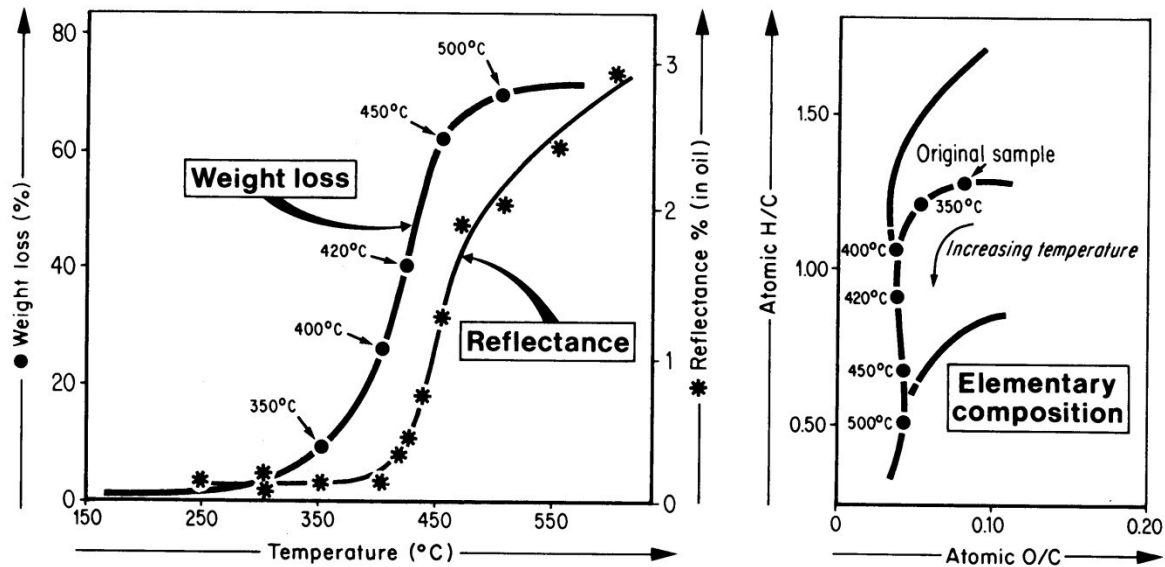


Abbildung 20: Verlauf der simulierten Reifung von Kerogen-Proben (Tissot und Welte 1984)

Tissot und Welte (1984) bemerken, dass es möglich ist, der schrittweisen Temperaturerhöhung im Laborversuch die natürlichen Evolutionsstufen zuzuordnen. Die chemischen Analysen der jeweiligen zugeordneten Degradationsstufen liefern gleiche Ergebnisse. Die Autoren sehen Grenzen für derartige simulierte Aufheizexperimente. Es wurde festgestellt, dass bei Proben mit größerem O/C-Verhältnis die Sauerstoffelimination bei Aufheizexperimenten bevorzugt durch Bildung von CO_2 vor sich geht. Der natürliche Weg der Sauerstoffelimination scheint jedoch in der Bildung von H_2O zu bestehen. Damit würde sich der Kohlenstoffgehalt nicht verringern und es zu einer Verringerung des H/C-Verhältnisses kommen.

Abbildung 21 zeigt die Bildung von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Tiefe für verschiedene Beispiele, die unterschiedlichen Kerogen-Typen zugeordnet werden können. Es ist ersichtlich, dass bei den Typen II und III eine Erdölbildung in einer Tief von 1500 m bis 2000 m beginnt. Der Bereich der Bildung von Erdöl wird hier mit „PZOF“ also „Prinzipielle Zone der Erdölformierung“ bezeichnet. Beim Kerogen vom Typ I beginnt diese Zone erst ab einer Tiefe von 3500 m. Weiters kann abgelesen werden, dass die dort vorherrschenden Temperaturen zwischen 60 und 135 °C bei den Typen II und III und zwischen 100 und 150 °C bei Typ I betragen. Auf den horizontalen Achsen sind die mg pro g gesamt organischer Kohlenstoff aufgetragen. Bei Typ I ist die Bildung von C_{15+} Kohlenwasserstoffen maximal und beträgt 0,18 g pro Gramm Gesamtkohlenstoff.

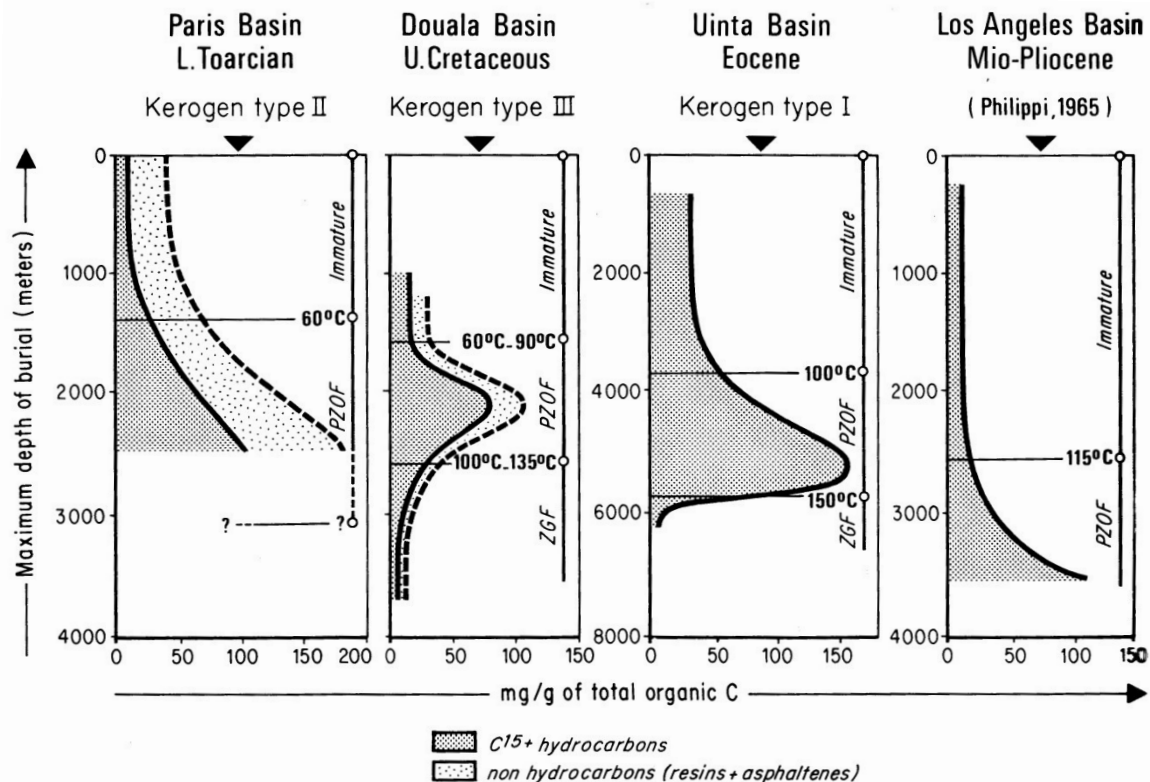


Abbildung 21: Bildung von Kohlenwasserstoffen in unterschiedlichen Tiefen anhand von vier Beispielen (Tissot und Welte 1984)

Tissot und Welte (1984) gehen zudem auf experimentelle Versuche ein, bei denen die Generierung von Kohlenwasserstoffen aus organischer Materie untersucht wurde. Sie geben Quellen an, die die Decarbodesoxygenierung von Fettsäuren durch Erhitzen untersuchen. Auch die Degeneration von Alkoholen, Ketonen, Estern und Aldehyden findet bei derartigen Reaktionen der Decarbodesoxygenierung statt. Andere typische organische Verbindungen, wie das Chlorophyll waren ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen. Das Erhitzen von Behensäure ($C_{21}H_{43}COOH$) bei Temperaturen von 200 bis 300 °C unter Beisein von mineralischen Katalysatoren wurde untersucht. Bei der Behensäure handelt es sich um eine höhere Fettsäure, die in fetthaltigen Pflanzen vorkommt (z.B.: Algen). Tonminerale wie Kaolinit und Ca-Montmorillonit führten zur Bildung von $C_{21}H_{42}$ durch direkte Decarbodesoxygenierung. Neben den hauptsächlich auftretenden n-Alkanen C_{20} und C_{21} führt eine längere Haltezeit zu einer größeren Variation von unterschiedlichen, längeren und kürzeren Alkanen. Die Autoren geben weiter an, dass Versuche zur Untersuchung des Druckeinflusses von Atmosphärendruck bis 800 bar durchgeführt wurden. Sie zeigen, dass sich Kohlenwasserstoffe derselben Struktur und Menge bilden. Der Anteil an Heteroatomen und Asphalten wird mit steigendem Druck aber niedriger. Die Autoren schreiben aus diesen Beobachtungen dem Druck eine eher niedrigere Rolle als Einflussgröße zu. Diese Aussage treffen sie für die zugrundeliegenden Untersuchungen von Kerogen-Proben. Dem Vorhandensein von Wasser schreiben Tissot und Welte (1984) eine wesentlich größere Bedeutung zu. Begründet ist dies durch Ergebnisse von Untersuchungen, bei denen Proben

aus höheren, wasserhaltigen Schichten untersucht wurden. Die Struktur und Zusammensetzung des erhaltenen Produktes entspricht mehr dem von natürlichem Rohöl. Zusammenfassend stellen die Autoren Tissot und Welte (1984) fest: Die Ergebnisse von Aufheiz-Experimenten zeigen, dass Kerogen bei Temperaturerhöhung im Labor in der Lage ist, Rohöl zu bilden. Laborexperimente sind aber nicht in der Lage die natürliche Diagenese zu simulieren. Versuche ermöglichen ausschließlich eine brauchbare Simulation der katagenen Umwandlungsprozesse. Die Ergebnisse stehen in Relation mit Analysen von natürlichen Referenzen. Die Laborergebnisse zeigen, dass Temperatur und Zeit sich für manche Fälle kompensieren lassen. Die mögliche Rolle von Mineralen, speziell von Tonmineralen ist nicht geklärt. Katalytische Einflüsse sind nur möglich, wenn ein intensiver Kontakt zwischen dem organischen Material und der Mineraloberfläche ermöglicht ist.

Die Umwandlung von Kerogen zu natürlichem Rohöl wird von Tissot und Welte (1984) folgendermaßen zusammengefasst: Während der letzten Phase der Diagenese werden heteroatomare Bindungen und funktionelle Gruppe eliminiert. CO_2 und H_2O sowie einige schwere N-, S-, O- Moleküle werden freigesetzt. Während der Katagenese werden Kohlenwasserstoffketten und -Ringe eliminiert. So wird zuerst Erdöl und anschließend Erdgas gebildet. Diese Prozesse finden in dem Fenster der prinzipiellen Erdölformierung und prinzipiellen Erdgasformierung statt. Während der Metagenese findet eine Neuordnung von aromatischen Strukturen statt. Es bilden sich aromatische Schichten. Die Menge an produzierten Kohlenwasserstoffen ändert sich mit der Evolutionsstufe des Quellgesteines. In der Diagenese dominieren Moleküle bioorganischer Herkunft, langkettige n-Alkane, iso-Alkene, Steroide und Terpene. In der Katagenese dominiert die Bildung von mittleren und niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen. n- und iso-Alkane werden gebildet. In der Metagenese wird nur noch Methan gebildet.

Abbildung 22 zeigt die Auswirkungen der Elimination von H_2O , CO_2 und $-\text{CH}_2$ auf das H/C- und O/C-Verhältnis des Kerogen. Es ist zu sehen, dass der Reifungsprozess der Diagenese in Zusammenhang mit der Elimination von H_2O gesehen werden kann. Bei der Katagenese ist es vorrangig die Elimination von $-\text{CH}_2$ aber auch Wasser. Auch bei der Metagenese scheint die Elimination von $-\text{CH}_2$ die Reifung zu dominieren.

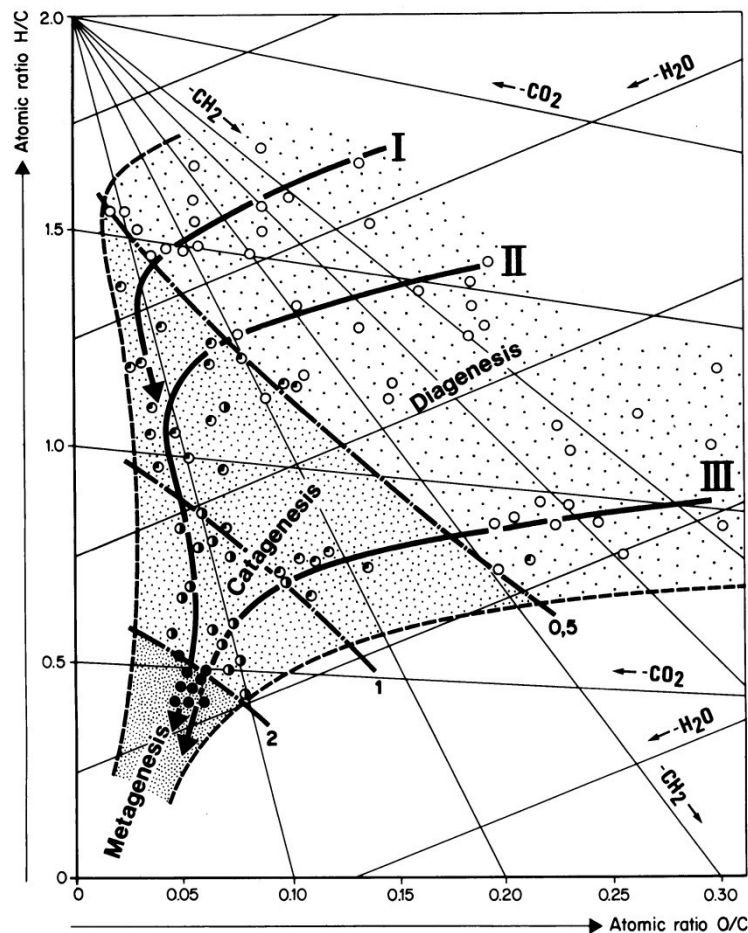


Abbildung 22: van Krevelen Diagramm mit Darstellung der Auswirkung der Elimination von H_2O , CO_2 und CH_2 (Tissot und Welte 1984)

Tissot und Welte (1984) stellen fest, dass die Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen während der Katagenese auch immer mit der Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen verknüpft ist. Das Auftreten von C_2 - bis C_4 -Gasen ist ein Marker für katagene Zone. Nach Betrachtung von unterschiedlichen Beispielen für Erdölbildung aus unterschiedlichen Erdzeitaltern stellen die Autoren fest, dass ein Zeit-/Temperaturzusammenhang besteht. Es besteht ein deutlich größerer Einfluss durch Temperatur als durch Zeit. Der Einfluss der Zeit wird als linear für das Öl-Bildungspotential beschrieben, der Einfluss der Temperatur als exponentiell. Die exakte Rolle des Druckes ist schwer zu bestimmen, auf Grund des Zusammenhanges mit der Temperatur und der Tiefe. Geologische Beispiele zeigen, dass die Ölbildung an zwei verschiedenen Standorten (2400 m und 3600 m) gleich ist. Es herrscht dort dieselbe Temperatur aber ein unterschiedlicher Druck. An diesem Punkt sei auf den schon besprochenen Zusammenhang unterschiedlicher Kerogen-Typen verwiesen, der bei diesem Beispiel von den Autoren nicht angeführt wird.

3.2.2.3 Metagenese und Metamorphose

In großen Tiefen geschieht die letzte Phase der Umwandlung der organischen Phase. Unter dem Einfluss von Magma und hydrothermalen Effekten verändert sich hier auch die Mineralphase. In frühen Phasen der Metamorphose, wo noch organische Stoffe vorhanden sind, spricht man von Metagenese. In dieser Phase besteht die Organik aus Methan und Kohlenstoffrückständen. Es beginnen kristalline Anordnungsprozesse die bei Kohle zur Bildung von Anthrazit führen. Die überbleibenden kerogenen Bestandteile werden zu graphitischem Kohlenstoff umgewandelt.

In Regionen mit einem hohen geothermischen Gradienten können Metagenese-Reaktionen schon in niedrigeren Tiefen festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung ändert sich dementsprechend, sodass weiter Wasserstoff eliminiert wird und eine vorherrschende Zusammensetzung von zwei Kohlenstoffatomen pro drei Kerogen-Atomen erhalten wird. Infrarot-Absorptions-Analysen zeigen eine Reduzierung der Signale bei derartigen Kerogen-Proben auf Wellenlängenbereiche, die für C=C Doppelbindungen und aromatische Verbindungen typisch sind.

3.2.3 Die Wanderung und Ansammlung von Öl

Typische Lagerstättengesteine sind poröse Formationen, die von Fluiden gut durchdrungen werden können und unterscheiden sich in dieser Hinsicht wesentlich von Gesteinsschichten, in denen Erdöl typischerweise generiert wird. Letztere sind eher fein strukturiert. Zur Bildung von Erdöllagerstätten muss ein Wanderungsprozess zwischen dem Ort der Erdölentstehung und der Ansammlung speziellen „Erdölfallen“ stattfinden. Abbildung 23 zeigt zwei unterschiedliche Wanderungsprozesse: die primäre Wanderung des Erdöls aus der Entstehungsschicht in eine transportfähigere, porösere Schicht und die sekundäre Wanderung in dieser poröseren Gesteinsschicht bis zur Lagerstätte selbst.

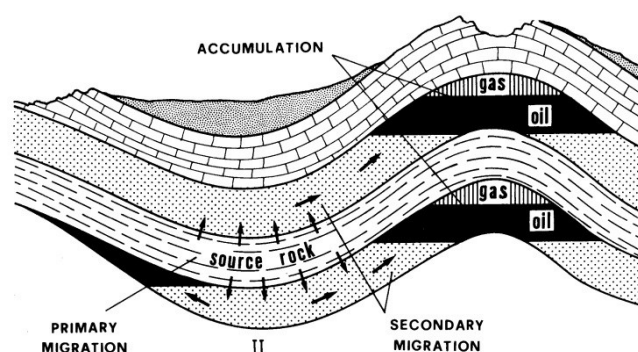


Abbildung 23: Primäre und sekundäre Wanderung bei der Entstehung von Erdöllagerstätten (Tissot und Welte 1984)

Die prinzipiellen Konzepte der Lagerstättenentstehung durch Wanderung werden von Tissot und Welte (1984) als Großteils theoretisch beschrieben und soll nicht als definitiv erachtet werden.

Tissot und Welte (1984) führen aus, dass Erdöllagerstätten in Tiefen von 0 bis 7000 m zu finden sind. Der thermische Gradient liegt im Mittel bei 25 °C km^{-1} , wobei Gradienten von 5 bis 90 °C km^{-1} je nach lithologischer Beschaffenheit und thermischem Leitwert der Gesteine möglich sind. Darüber hinaus haben magmatische Bewegungen unter der Erdkruste oder wasserführende Aquifere innerhalb der Erdkruste Einfluss auf den thermischen Gradienten. Die höchste je gemessene Temperatur einer Bohrung wurde mit 280 °C in Texas in einer Tiefe von 7800 m bestimmt. Der Großteil der bisher gefundenen Öl-Lagerstätten wurde einer maximalen Temperatur von 100 °C während der Zeit der Entstehung und Wanderung ausgesetzt.

Nach Aussage von Tissot und Welte (1984) kann der Druck innerhalb der Poren zwischen dem hydrostatischen Druck in dieser Tiefe ($1 \text{ bis } 1,09 \text{ bar (10 m)}^{-1}$) und dem petrostatischen Druck (ca. $2,3 \text{ bar (10 m)}^{-1}$) liegen. Der petrostatische Druck ist gleichzusetzen mit dem lithostatischen Druck, welcher durch das überlagerte Gestein und die Erdanziehungskraft auf ein Volumenelement Gestein in einer gewissen Tiefe wirkt.

In porösem Gestein befinden sich in den Poren meist Ansammlungen von Wasser mit hohem Salzgehalt. Diese Aquifere, welche unter dem beschriebenen Druck stehen, müssen vom Öl durchwandert werden. Die vorherrschenden Drücke werden von Tissot und Welte (1984) mit 100 bis 1400 bar beschrieben. Die Temperatur kann von $50 \text{ bis } 250 \text{ °C}$ variieren. Der Gradient des Salzgehaltes liegt zwischen $70 \text{ und } 250 \text{ mg l}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Der Salzgehalt ist abhängig von den lithologischen Umständen und kann zwischen Süßwasserqualität und bis zu 300 g l^{-1} variieren (Tissot und Welte 1984).

Ein weiterer Faktor bei der Betrachtung von Wanderungseffekten ist die Porosität des Gesteins und im Verhältnis dazu die Molekülgröße des wandernden Stoffes. Abbildung 24 zeigt den Zusammenhang der Prozessgrößen Druck, Temperatur und Tiefe mit der Porosität im Gestein. Mit steigender Tiefe sinkt die Porosität auf ein Viertel der ursprünglichen, womit auch eine Verengung der Poren im Gestein einhergeht. Dies ist dargestellt durch die schraffierte Fläche im rechten Diagrammfenster. In Relation dazu sind die durchschnittlichen Molekülgrößen von Asphaltinen, komplexen ringförmigen Molekülen und n-Alkanen dargestellt. Ab einer Tiefe von 2000 m ist ersichtlich, dass sich der Porendurchmesser so weit verengt, dass Asphaltene nicht mehr wandern können. Komplexe, ringförmige Moleküle und n-Alkane sind bis zu einer Tiefe von 4000 m aber noch kleiner als der zu erwartende Porendurchmesser und können diese Poren für Wanderungen nutzen. Tissot und Welte (1984) geben weiters beispielhaft die effektiven Moleküldurchmesser wichtiger Moleküle an. Kleine Moleküle wie H_2O , CO_2 und CH_4 haben einen Durchmesser von 0,32, 0,33 und 0,38 nm ($1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$). Größere Moleküle wie Benzen, n-Alkane, Zyklohexan, komplexe Ringstrukturen und Asphaltene haben einen Durchmesser von 0,47, 0,48, 0,54, 1-3 und 5-10 nm.

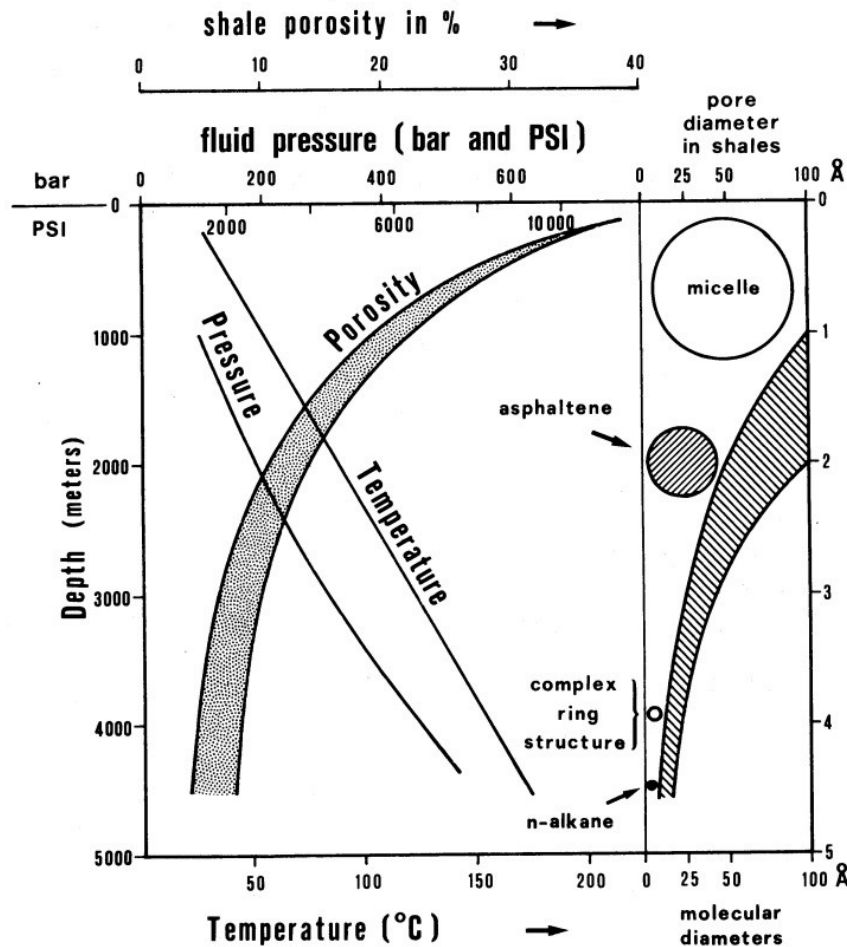


Abbildung 24: Zusammenhang von Prozessparametern, Porosität, Porendurchmesser und Moleküldurchmesser (Tissot und Welte 1984)

Tissot und Welte (1984) geben zwei wichtige Faktoren für die Beeinflussung von Transporteffekten an. Einerseits ist zu unterscheiden, ob das Fluidsystem aus einer Phase oder mehreren Phasen besteht und andererseits ist zu klären, ob die Porenwände öl- oder wasserbenetzt sind. Je nach dem bilden sich Öl- oder Wasser-Tröpfchen.

Eine weitere Facette der Transportmechanismen stellt die Möglichkeit des Transportes durch Lösen der Erdölbestandteile in der Porenflüssigkeit bei höheren Temperaturen dar. Tissot und Welte (1984) stellen unterschiedliche Untersuchungen vor, die einen Zusammenhang zwischen gelöstem CO_2 und Methan in der wässrigen Phase des Porenfluids sehen, welches die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen erhöhen soll. Damit würde eine Auslaugung des Kerogen vor sich gehen und ein Wegtransport der Kohlenwasserstoffe. Diese Theorie stellt eine ergänzende bzw. eine Ersatztheorie für die Bildung von Tröpfchen dar, welche aus physikochemischer, geochemischer und geologischer Sicht als unwahrscheinlicher gilt als das Lösen (Tissot und Welte 1984).

Laut Tissot und Welte (1984) scheint eine druckinduzierte Wanderung einer diskreten Öl-Phase der Hauptmechanismus bei der primären Wanderung darzustellen. Kombiniert mit der

Entstehung von Mikrofrakturen im Gestein, die zur Wanderung zur Verfügung stehen, stellt diese Theorie eine sehr gute Erklärung für Wanderungen in relativ unporösen Gesteinsschichten der Quellgesteine dar.

Die primäre Wanderung von Kohlenwasserstoffen tritt während der katagenen Bildungsphase von Erdöl auf. Tiefen von 1500 bis 3000 m werden dabei zugeordnet. Ein spezieller Mechanismus, der während der primären Wanderungserscheinungen auftreten könnte, wird von mehreren Autoren angegeben: diese gehen von einer Entwässerung von Tonmineralen wie Montmorillonit und Illit aus. Dabei wird unter dem hohen Gesteinsdruck das Kristallwasser in die Poren freigegeben und führt so zur Bewegung der flüssigen Porenphase und einem Transport der darin befindlichen Kohlenwasserstoffe. Tissot und Welte (1984) beschreiben einen Unterschied zwischen dem Bitumen aus Quellgestein und dem Erdöl aus dem Lagerstättengestein dahingehend, dass die Fraktion der niedrigeren Kohlenwasserstoffe im Lagerstättengestein aufzufinden ist und diese Fraktion im Bitumen des Quellgesteins bedeutend geringer ist. Dahingehend interpretieren sie eine Abwanderung dieser Molekülgruppe in das Lagerstättengestein. Größere Kohlenwasserstoffe, die auch einen Großteil der N, S, O-Verbindungen darstellen, könnten wie bei einem Sieb zurückgehalten werden und im Quellgestein verbleiben.

Erdöl wird durch die sekundäre Wanderung im Lagerstättengestein stark angereichert und gesammelt. Dazu muss ein Gewölbe mit einer undurchlässigen Gesteinsschicht über dem darunter liegenden, porösen Lagerstättengestein liegen. Die charakteristische Eigenschaft für ein Lagerstättengestein ist der physikalisch poröse Aufbau von 5 bis 30 % Porenvolumen. Chemische Eigenschaften sind auf Grund der unterschiedlichen auftretenden Minerale als eher nebensächlich zu erachten (Tissot und Welte 1984).

3.2.4 Zusammensetzung und Klassifizierung von Öl und die Einflüsse von geologischen Faktoren

Erdöl hat seinen Ursprung im Bitumen des Quellgesteins. Die Unterschiede zwischen Bitumen und Erdöl rühren aus Veränderungen her, die bei der primären Wanderung stattfinden und die Zusammensetzung betreffen. Tissot und Welte (1984) führen an, dass nur ein kleiner Teil des Bitumens mobilisiert wird und in Richtung Trägerschichten wandert. Nur ein kleiner Anteil dieser wandernden Substanzen sammelt sich wiederum in geologischen Formationen der Trägerschicht und bildet Lagerstätten. Das Verhältnis von Bitumen zu Erdöl kann 1:10 bis $1:10^{12}$ betragen. Auf Grund der gleichen Mobilitäts- und Löslichkeitseigenschaften von Erdölbestandteilen ist deren Zusammensetzung wesentlich einheitlicher als die Zusammensetzung des Bitumens aus den Quellgesteinen.

Tissot und Welte (1984) teilen drei Hauptanalysewege für die Identifikation von Erdölbestandteilen ein:

- a) Destillative Chromatographie, womit einzelne Komponenten isoliert und identifiziert werden können.

- b) Destillation zur Zerlegung in unterschiedliche Fraktionen anhand ihres Siedepunktes und anschließende Bestimmung der Komponenten anhand der Stoffeigenschaften (Dichte, Viskosität, etc.)
- c) Chromatographische Aufteilung in Fraktionen (Dünnschicht-, Flüssig-, Fest-Adsorptions-Chromatographie) mit anschließender Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Hauptgruppen der Verbindungen, die Erdöl enthält, werden von Tissot und Welte (1984) wie folgt eingeteilt:

- Gesättigte Kohlenwasserstoffe
- Aromatische Kohlenwasserstoffe
- Harz- und asphaltartige Stoffe

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden von den Autoren unterteilt in n-Alkane, iso-Alkane und Cycloalkane. n-Alkane von C_1 bis C_{40} machen durchschnittlich einen Anteil von 15 bis 20 % des Erdöls aus. Die niedrigen Kohlenwasserstoffe C_5 bis C_7 können dabei die größten Konzentrationen an Einzel-Komponenten erreichen. Die Menge an n-Alkanen hängt von der Ausgangsbiomasse ab. Während terrestrische Biomasse üblicher Weise zu einem höheren Anteil an Alkanen führt, weisen Erdöle aus maritimer Biomasse mehr zyklische Verbindungen auf. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden als relativ instabil beschrieben und sind eher unüblich in Erdöl. Cycloalkane sind eine bedeutende Stoffgruppe des Erdöls. Sie werden je nach Zahl der Kohlenstoffringe in Mono-, Di-, Tri- und Tetra- sowie Penta-Cycloalkane unterteilt. Cycloalkane machen durchschnittlich etwa 30 % der gesättigten Bestandteile aus, wobei innerhalb dieser Stoffgruppe die Mono- und Di-Cycloalkane mit einem Anteil von durchschnittlich etwa 55 % dominieren.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe untergliedern sich in Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Polyaromatische Verbindungen, wobei der Anteil mit steigender Anzahl der gesättigten Ringe sinkt. Zusätzlich werden die sogenannten naphthenaromatischen Verbindungen mit einem Anteil von durchschnittlich 23 % hinzugezählt. Die letzte Gruppe ist charakterisiert durch aliphatische Ringe in der Molekülstruktur. Dabei kann der aromatische Rumpf aus einer Monoaromatischen-, Diaromatischen- oder Triaromatischen-Struktur bestehen.

Die harz- und asphaltartigen Stoffe beinhalten einen Großteil der S, N, O-Verbindungen. Ihr Aufbau ist komplex und wird stufenweise beschrieben. Grundstruktur ist eine polyaromatische Platte. Auch naphthenaromatische Strukturen können den Rumpf bilden. Rund um diese sind Seitenketten angeordnet, die ebenfalls Heteroatome wie N, S und O enthalten können. Mehrere dieser Platten bilden zusammensteckende Cluster. Das Molekulargewicht dieser Stoffe liegt über 600 g mol^{-1} . Auch Metallatome können in diesen Stoffen eingebaut sein. Die Menge dieser Stoffgruppe stellt meist weniger als 10 bis 20 % dar. Bei den eingebauten Metallatomen handelt es sich vorrangig um Nickel und Vanadium.

Eine Einteilung in Erdölsorten geschieht auf Grund der Anteile von n- und iso-Alkanen (Paraffine), Cycloalkanen (Naphtene), und aromatischen Verbindungen (Aromatischer Kohlenwasserstoffe, Harze und Asphaltene). Daraus ergeben sich drei Sorten:

- Paraffinische Erdöle: sie enthalten hauptsächlich n- und iso-Alkane, sowie einen Schwefelgehalt unter 1 %
- Paraffinisch-naphtene Erdöle: Sie enthalten sowohl lineare als auch zyklische Alkane und einen Schwefelanteil von weniger als 1 %
- Aromatische Zwischenerdöle: Sie enthalten weniger als 50 % gesättigte Kohlenwasserstoffe und üblicherweise mehr als 1 % Schwefel.

Die Gesamtzusammensetzung des Erdöles kann durch Nachreifungsprozesse in Lagerstätten stark beeinflusst werden. Tissot und Welte (1984) unterscheiden dabei die thermische Nachreifung, das Deasphalting, die Degradation sowie Biodegradation und das Auswaschen durch Wasser. Die thermische Nachreifung tritt auf, wenn das Reservoir durch geologische Verschiebungen z.B. einem Absinken und damit einer Temperaturerhöhung ausgesetzt ist. Dabei verändert sich das chemische Gleichgewicht durch die Veränderung der thermischen Umstände. Es kommt zu Cracking-Reaktionen und zu einer Veränderung des Erdöles hin zu leichteren Fraktionen. Bei dem Prozess des Deasphalting werden Stoffe durch leichte Erdölbestandteile oder Gas aus den asphaltene Stoffen herausgelöst. Der Effekt führt zu einer Erhöhung des leichten Anteiles des Erdöles. Bei der Biodegradation kommt es zur Veränderung des Erdöles durch Mikroorganismen, die mit meteorischem Wasser mitgeführt werden. Dabei werden niedrigere Kohlenwasserstoffe zu Gasen abgebaut und es kommt zu einer Erhöhung des Anteils an höheren Kohlenwasserstoffe. Der gleiche Effekt wird auch bei der Durchspülung mit Wasser hervorgerufen, wobei hier leichtlösliche Bestandteile, vornehmlich die niedrigeren Kohlenwasserstoffe, aus der Lagerstätte ausgeschwemmt werden.

3.2.5 Anwendung der Prinzipien der Erdölentstehung und Wanderung bei der Erkundung

Ein weiteres Themengebiet, das Tissot und Welte (1984) in ihrem Werk behandeln, ist die Anwendung der gesammelten Informationen zur Entstehung und Wanderung von Erdöl bei der Erkundung. Soweit diese Inhalte die vorliegende Arbeit betreffen, werden auch einige Aspekte hier behandelt.

Mittels Elementaranalyse von Kerogen kann der Reifegrad auf Grund der Parameter H/C-Verhältnis und O/C-Verhältnis für die Bildung bestimmter Kohlenwasserstoff-Produkte eingestuft werden. Tabelle 9 zeigt, dass das H/C-Verhältnis für die Entstehung von Erdöl durchschnittlich bei 1,45 bis 0,8 liegt. Es ist ersichtlich, dass das Verhältnis für Kerogene vom Typ I am größten ist und bis Typ III hin abfällt. Das O/C-Verhältnis weist einen umgekehrten Trend auf und wird größer von Typ I bis Typ III.

Tabelle 9: Durchschnittliche Atomverhältnisse der Kerogen-Typen am Beginn der Bildungszonen bestimmter Kohlenwasserstoff-Materie, nach Daten von Tissot und Welte (1984)

Am Beginn der Bildungszone folgender Kohlenwasserstoff- Materie:	Durchschnittliches Ergebnis der Atomverhältnisse:					
	H/C			O/C		
Erdöl	1,45	1,25	0,8	0,05	0,08	0,18
Feucht-Gas	0,7	0,7	0,6	0,05	0,05	0,08
Gas	0,5	0,5	0,5	0,05	0,05	0,06
Kerogen-Typ:	I	II	III	I	II	III

Eine weitere Information stellt die Bewertungsmöglichkeit des Reifegrades anhand der Zusammensetzung der Gas-Phase dar. Ein deutlicher Anstieg des Inhaltes der C₂- bis C₄-Gase weist nach Tissot und Welte (1984) auf das Stadium der Katagenese hin, also auf die Umwandlungsphase der Erdölentstehung. Ist hauptsächlich Methan vorhanden und fehlt die C₂- bis C₄-Fraktion, so deutet dies entweder auf eine Diagenese oder metagene Phase des Materials hin.

Die Autoren gehen auf eine Vielzahl von Analysemethoden ein, die zur Beurteilung verschiedener Informationen sowohl über Erdöl-Quellgestein als auch Bitumen und Kerogen herangezogen werden können. Einen Überblick gibt dazu die Tabelle 10. In den letzten vier Spalten ist grafisch der Grad an Effizienz eingetragen. Dabei entspricht ein großer, schwarzer Punkt einer guten bis exzellenten Eignung, ein mittelgroßer Punkt einer mäßigen Eignung und ein kleiner Punkt einer weniger guten, limitierten Eignung. Jede der letzten vier Spalten ist einer Art von Information zugeordnet: Menge an organischer Materie, Qualität bzw. Typ der organischen Materie, Reifegrad der organischen Materie, Korrelation zwischen Quellgestein und Erdöl.

Die in Tabelle 10 angeführten Analyseklassen „Chemical (on rock), Optical microscopy und Pyrolysis (on rock)“ werden bei der Untersuchung von festen Gesteinsproben angewendet. Aus diesem Grund scheiden sie für Untersuchungen von flüssigen Proben aus. Es werden hierfür Untersuchungen in den Klassen „Physicochemical (on kerogen), Chemical (on bitumen or crude oil) und Physical (on bitumen or crude oil) angegeben. Innerhalb dieser Analyseklassen stechen fünf Analyse-Typen als besonders effizient und vielseitig heraus. Bei den physikochemischen Analysen wird die Elementaranalyse als hervorragend zur Bestimmung der Qualität und zur Bestimmung des Reifegrades angeführt. Bei den chemischen Analysen sind die Analysen von leichten Kohlenwasserstoffen, n-Alkanen, Steroiden und aromatischen Verbindungen effizient bei der Bestimmung des Reifegrades. Die Analyse-Typen der Steroidbestimmung und der Aromaten-Analyse geben zusätzlich eine effiziente Aussage über den Zusammenhang zwischen Quellgestein und Erdöl. Die

Untersuchung von Isotopen wird als effiziente Möglichkeit zur Gewinnung von Aussagen über die Qualität, Reife und Korrelation der Kohlenwasserstoffe mit dem Quellgestein beschrieben.

Tabelle 10: Zusammenstellung von Untersuchungsmethoden und deren Effizienz für die Beurteilung von Quellgestein (Tissot und Welte 1984)

Class of the analysis	Type	Abundance of organic matter	Quality = type of organic matter	Maturation of organic matter	Correlation between source-rock and petroleum
Chemical (on rock)	Organic carbon	●			
Optical microscopy	Transmitted light (Palynofacies, alteration)		●	●	
	Reflected light		●	●	
	Fluorescent light		●	●	
Pyrolysis (on rock)	Rock-Eval	●	●	●	
	Composition of HC in pyrolysate		●	●	●
Physicochemical (on kerogen)	Elemental analysis		●	●	
	Infrared spectroscopy Thermal analysis (TGA) Electron microdiffraction		●	●	
	ESR, NMR		●	●	
	Isotopes (C, H, S etc.)		●		●
Chemical (on bitumen or crude oil)	Amount of HC			●	
	Light HC		●	●	●
	<i>n</i> -Alkanes		●	●	●
	Isoprenoids		●	●	●
	Steroids, terpenes		●	●	●
	Aromatics		●	●	●
	Porphyryns, metals			●	●
Physical (on bitumen, oil or gas)	Isotopes (C, H, S etc.)		●	●	●

Efficiency ● Good or excellent ● fair ● low or limitations of use

3.3 Querverbindungen von natürlicher Erdölentstehung und technischem HTL-Prozess

In diesem Kapitel werden schrittweise Informationen hervorgehoben und verglichen, die einen Zusammenhang zwischen dem Prozess der Genese von natürlichem Erdöl und dem Prozess der hydrothermalen Verflüssigung darstellen. Es sei hervorgehoben, dass gewisse Themengebiete bei beiden Prozessen auftreten. Andere Themengebiete stellen sich bei der Betrachtung der natürlichen Genese als beachtenswert in Zusammenhang mit dem HTL-Prozess heraus und könnten zur Erweiterung des Verständnisses bei der technischen Nachahmung dienen.

Sowohl die technische HTL als auch die Entstehung des natürlichen Rohöles (im Fenster der Erdölgenese der katagenen Umwandlungsphase) finden bei hohen Temperaturen und hohem Druck statt. Während bei HTL-Versuchen Temperaturen von 200 bis 375 °C angewendet werden, liegt das Temperaturfenster bei der natürlichen Entstehung zwischen 50 und 150 °C. Das Ausgangsmaterial, welches einer Mikroalgensuspension am Nächsten kommt ist das Typ I Kerogen (aquatische Biomasse und hauptsächlich Algen). Das Ölbildungsfenster für dieses Kerogen liegt bei etwas höheren Temperaturen von 100 bis 150°C (Abbildung 21). Simulationsversuche an Kerogen-Proben durch Erhöhung der Temperatur zeigen, dass Temperatur und Zeit sich gegenseitig kompensieren können. Dabei wird dem Ölbildungsfenster eine experimentelle Temperatur von 400 bis 420 °C bei Alterungsversuchen mit kerogenhaltigem Gestein zugeordnet, welches dem natürlichen Ölbildungspotential bei 130 °C entspricht.

Ein Vergleich der Druckbedingungen von HTL-Prozessen und der natürlichen Genese zeigt einige wichtige Unterschiede. Zunächst ist festzuhalten, dass sich bei den meisten diskontinuierlichen HTL-Prozessen und -Versuchen der maximale Druck durch den Dampfdruck des Wassers einstellt. Jener ist mit der Temperatur gekoppelt. Der auf diese Weise maximal erreichbare Druck liegt bei etwa 220 bar (kritischer Punkt). Bei kontinuierlichen HTL-Verfahren muss prozesstechnisch zunächst ein Systemdruck von etwa 200 bar aufgebaut werden, um ein Aufheizen ohne Dampf Bildung zu gewährleisten. Druck und Temperatur sind hier entkoppelte Prozessparameter. Bei der natürlichen Genese in der katagenen Phase herrschen Drücke von 300 bis 1500 bar. Dieses Druckfenster liegt deutlich über den bis jetzt in der HTL getesteten. Der zustandekommende, natürliche Druck während der Ölbildung ist ein Resultat des Gesteinsdruckes in den Tiefen der Ölbildung und resultiert nicht aus dem Dampfdruck des Porenfluides bei der dort vorherrschenden Temperatur. Gleich wie bei der Temperatur ist für Kerogene vom Typ I das Ölbildungsfenster im oberen Parameterbereich anzusiedeln, also über ca. 800 bar.

Betrachtet man das Ausgangsmaterial, die organische Materie, so findet sich bei der Betrachtung des natürlichen Prozesses eine Übereinstimmung dahingehend, dass das Kerogen vom Typ I aus aquatischer Biomasse entsteht. Dieses weist auch das größte Ölbildungspotential auf. Wie beschrieben ist jedoch das Ausgangsmaterial für die katagene thermische Degradation das Kerogen. Dieses stellt ein vorverändertes Produkt der

Diagenese dar, deren Ausgangsmaterial wiederum die biogene Materie ist, also beispielsweise Algenbiomasse. Die in der Diagenese stattfindenden Umwandlungsprozesse werden als nicht simulierbar beschrieben. Man kann das so interpretieren, dass Algen-Suspensionen eine Vorstufe des optimalen Einsatzproduktes darstellen. Gerade die Art und Zusammensetzung wird nicht nur bei HTL-Experimenten als außerordentlich bedeutend erkannt, sondern spielt auch bei der natürlichen Erdölgenese eine wichtige Rolle. Der wesentliche Unterschied ist jener, dass bei der HTL mit weniger geeignetem Ausgangsmaterial ein unbrauchbares Produkt entsteht. Bei der natürlichen Genese findet hingegen einfach keine Umwandlung statt und die Biomasse wird vor der Sedimentation bereits vollständig zersetzt oder es bildet sich ein anderer Typ von Kerogen. Ein wichtiger Parameter zur Bewertung des Kerogen-Typs wie auch zu Bewertung des bio-crude ist das Verhältnis von H/C. Hier lässt sich die obige Problematik ganz deutlich aufzeigen: Ausgangsmaterial mit aquatischem Ursprung hat ein H/C-Verhältnis von 1,7 bis 1,9. Dies stimmt auch mit dem Wert bei HTL-Versuchen überein. Am Beginn der des Ölfensters beim natürlichen Prozess ist dieser Wert auf 1,4 gesunken. Während der Ölbildung sinkt dieser Wert auf 1. Bei HTL-Versuchen bleibt dieser Wert ungefähr gleich oder steigt geringfügig. Als Erklärung hierfür ist anzunehmen, dass sich bei der technischen Synthese vorrangig CO₂ bildet, was zu keiner Reduktion von Wasserstoff führt. Bei der natürlichen Genese wird hingegen H₂O gebildet, was sowohl eine Reduktion des Wasserstoffes als auch des Sauerstoffes bedeutet. Wenn man den Sauerstoff betrachtet, so hat die Ausgangsbiomasse den Wert von 0,4 O/C. Dies entspricht beim natürlichen Prozess einer Biomasse vor der Diagenese. Während der Diagenese sinkt dieser Wert jedoch auf 0,05, welches dem Startwert bei der natürlichen Katagenese des Kerogen entspricht, gleichzeitig aber dem Endergebnis bei der HTL.

Die Problematik der Stickstoff- und Schwefel-Konzentration wird bei HTL durch Zugabe von Katalysatoren, beziehungsweise durch geschickte Wahl der Algenspezies zu beheben versucht. Die Senke für diese Stoffe kann beispielsweise das entstehende Prozessgas sein. Wenn man den natürlichen Prozess betrachtet, so finden sich mehrere Mechanismen, deren Zusammenwirken zu einer geringen Konzentration an diesen Elementen führen. Wenn man chronologisch vorgeht, so stellt den ersten Abbau dieser Stoffe die biologische Degradation innerhalb der ersten Phase der Diagenese dar. Dort werden die Stickstoffverbindungen und Schwefelverbindungen durch Organismen mit Hilfe von Enzymen freigesetzt. Sie finden sich als Ammoniak oder im Schwefelkreislauf der obersten Sedimente. Dieser enzymatische Prozess findet bei reinem Aufheizen der Biomasse nicht statt und kann auf diesem Wege nicht simuliert werden. Das verbleibende organische Material mit niedrigerem Stickstoff- und Schwefel-Anteil liegt vorwiegend in Form von Makromolekülen, den Asphaltinen, vor. Diese sind verhältnismäßig groß und werden mit zunehmendem Gesteinsdruck in den sich verengenden Poren eingeschlossen. Die in weiterer Folge entstehenden Kohlenwasserstoffe sind kleiner und weisen einen geringeren N- und S-Gehalt auf. Sie können sich in den Poren noch frei bewegen und wandern bzw. in späterer Folge in Form von Lagerstätten ansammeln. Das gleiche gilt für geogene Fossilien, die wegen der Grundstruktur der

biologischen Ausgangsstoffe bereits weniger Stickstoff und Schwefel enthalten (Fette und Kohlenhydrate).

Ein Vergleichsaspekt der natürlichen Genese und der HTL stellt die Menge dar, die von der ursprünglichen Biomasse in Crude-Öl umgewandelt wird. Bei der HTL werden 100 % der organischen Stoffe dem Prozess zugeführt. Es werden meist 30 bis 40 % der eingesetzten Biomasse als bio-crude gewonnen. Die natürlichen Abläufe sind mehrstufig, wobei in jeder Stufe Komponenten verloren gehen. Zunächst können maximal 4 % der in der Atmosphäre produzierten Biomasse in Sedimenten eingelagert werden. Dazu müssen die mineralogischen Gegebenheiten jedoch stimmen. Von diesen 4 % wird nur ein Bruchteil zu dem, was man als Kerogen bezeichnet, dem Ausgangsmaterial der thermischen natürlichen Degradation. Dieses Kerogen besteht aus maximal 20 % bituminösen, also organisch löslichen Stoffen (Asphaltene, Kohlenwasserstoffe, aromatische Verbindungen), aus denen wiederum nur zu einem Anteil von 1:10 bis 1:10¹² Rohöl gebildet wird. Die daraus gebildete Menge an weltweit verfügbarem Rohöl, welche Ende 2014 etwa 1700,1 Mrd. Barrel (BP Statistical Review of World Energy 2015) beträgt, ist der großen Zeitspanne und immensen Dimension der Ablagerungs- und Umwandlungsprozessen geschuldet.

Ein weiteres Ausgangsmaterial für die Bildung von natürlichem Rohöl stellen geogene Fossilien dar. Diese, in ihrer Struktur kaum veränderten Stoffe, finden sich sowohl am Beginn der katagenen thermischen Degradation als auch in den Einsatzstoffen der HTL (z.B. als Fettsäuren usw.). Diese Stoffe können mit den umgebenden Mineralen interagieren, z.B. konnte für Montmorillonit Abspaltung von $-\text{COOH}^{-1}$ Gruppen und Bildung von Alkanen aus Fettsäuren (Decarbodesoxygenierung) nachgewiesen werden. Weiters kann Montmorillonit durch seinen strukturellen Aufbau zum Binden von stickstoff- und schwefelhaltigen Asphaltenen im natürlichen Prozess verantwortlich sein. Minerale wie Montmorillonit und Illit weisen zudem eine verhältnismäßig kleine Korngrößen und als Sediment eine feine Porenstruktur auf. Dadurch wird ein rascher biogener Abbau von eingelagerten organischen Stoffen erschwert. Die Folge ist eine höhere Einlagerung und Verfrachtung von organischem Material in tiefere Gesteinsschichten, wodurch es erst zur Ölbildung kommen kann.

Im HTL-Prozess ist bei diskontinuierlichen Verfahren immer prozessbedingt eine gasförmige Reaktionsatmosphäre vorhanden. Im natürlichen Prozess der Genese von Erdöl wie auch bei kontinuierlichen Verfahren sind im Reaktionsraum lediglich flüssige und feste Substanzen vorhanden. Einerseits könnte die Wahl und Entwicklung einer geeigneten Reaktionsatmosphäre Vorteile zur besseren Nachbildung des natürlichen Prozesses bringen, andererseits ist festzuhalten, dass die Gasphase im natürlichen Prozess nicht zugegen ist. Alle dort vorgehenden Reaktionen finden entweder in der Flüssigphase statt oder an der Phasengrenze zwischen festem Umgebungsgestein und dem Porenfluid. Die entstehenden Stoffe, welche bei den Bedingungen der HTL als Gas vorliegen sind bei den vorherrschenden hohen Drücken der natürlichen Genese im Porenfluid gelöst. Aus dieser Betrachtung heraus scheint der kontinuierliche Reaktortyp für eine nähere Nachempfindung der natürlichen Synthese zu favorisieren zu sein. Die Entkopplung von Druck und

Temperatur, sowie die Möglichkeit höhere Drücke im Bereich des natürlichen Druckfensters zu fahren, könnten vielversprechende untersuchenswerte Themen sein.

Zum Abschluss noch einige für sich stehende Informationen die gefunden werden konnten:

Katalysatoren wurden prozessbedingt bislang nur in diskontinuierlichen Verfahren getestet. Zusammen mit den Erkenntnissen einer katalytischen Wirkung bei Trennung von Biomasse und Katalysatorbett durch Membranen, könnte dies einen vielversprechenden neuen Ansatz für einen kontinuierlichen Prozess mit einer Art katalytischem Nebenreaktionsraum sein.

Bei der natürlichen Genese wird bei der Bildung von Kohlenwasserstoff ein H/C-Verhältnis im niedrigeren Bereich angestrebt (siehe Abbildung 22). Bei Untersuchungen der HTL wird immer ein sehr hoher H/C-Wert angestrebt, teilweise durch nachträgliche Hydrierung mit Wasserstoff. Es muss von diesem Standpunkt aus zuvor geklärt sein, ob ein Gemisch verschiedenster Fraktionen das Zielprodukt der HTL sein soll, das dem natürlichen Rohöl am nächsten kommt oder ob man direkt einzelne Fraktionen (Dieselfraktion, Schweröl) produzieren will.

Bei der Anwendung von heterogenen Zeolith-Katalysatoren konnten Desoxygenierungseffekte sowie eine Erhöhung der Anteile an aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet werden. Sie führen auch zu einer nachweislichen Entstickung. Eine Untersuchung, ob die nanoporöse Struktur von Zeolithen Einfluss auf die Bindung von asphaltartigen Stoffen und damit Entstickung hervorruft, könnte vielversprechend sein.

Im natürlichen Prozess weist die Bildung von C₂- bis C₄-Gasen auf die Reifung in der katagenen Ölbildungsphase hin. Dies könnte als eine Bewertungsmöglichkeit des Reifegrades von HTL-Prozessen angewendet werden.

Die Genese von natürlichem Rohöl ist nicht nur ein physikochemischer Prozess, der im Quellgestein abgeschlossen ist, sondern auch in den Lagerstätten können noch stoffliche Veränderungen vor sich gehen. Es können einige Effekte angeführt werden, die zu einer sogenannten Nachreifung in der Lagerstätte führen. Im Hinblick auf die HTL sind jene von Bedeutung, die zu einer Bildung von niedrigeren Kohlenwasserstoffen führen: die thermische Nachreifung durch Cracken und das Deasphalting durch Herauslösen von niedrigeren Kohlenwasserstoffen aus asphaltartigen Stoffen mittels organischen Stoffen als Lösungsmittel („Selbstlösung“).

In Hinblick auf die Mikroreaktionsräume in den Poren des Quellgesteins scheint eine Durchführung von HTL in Mikroreaktoren ein mögliches neues Forschungsfeld. Dahingehend ließe sich das sicherheitstechnisch weniger aufwendige Erreichen hoher Drücke beschränkt auf sehr kleine Reaktionsvolumina als prozesstechnischer Vorteil anführen. Die erforderliche Menge an Durchsatz müsste durch Anwendung von parallel geschalteten Batterien solcher Reaktoren verwirklicht sein, ein Fragezeichen ist allerdings die mögliche Verstopfungsneigung und Bildung von Ablagerungen.

3.4 Analytik-Verfahren zur Erdöl- und bio-crude-Charakterisierung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Analyseverfahren, die sowohl bei HLT Versuchen mit Mikroalgen Anwendung finden, als auch bei der Charakterisierung von natürlichem Rohöl oder Erdöl betreffenden Proben (Quellgestein, Bitumen, Kerogen) zur Anwendung kommen. Es konnten folgende Analyseverfahren aus der Literatur zur HTL identifiziert werden:

- Elementaranalyse
- FTIR-Gasanalyse
- GC-MS
- Bombenkalorimetrie
- Rock-Eval
- Thermovaporisation
- Pyrolyse-GC
- Thermogravimetrische-Analyse (TGA)

3.4.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wird in der Literatur zur hydrothermalen Biomasseverflüssigung als grundlegende Analyseverfahren für das Produkt angewendet. Aus der erhaltenen prozentuellen Zusammensetzung des Produktes aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und teilweise Stickstoff und Schwefel sowie Asche lassen sich weitere wichtige Parameter berechnen. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff (H/C) und Sauerstoff zu Kohlenstoff (O/C) sind solche Parameter, die auch in der Erdölcharakterisierung angewendet werden (Weidendorfer et al. 2010, Tissot und Welte 1984). Eine wichtige Darstellung dieser beiden Parameter ist das „van Krevelen Diagramm“, das bereits in Kapitel 3.2 erwähnt wurde.

Die Elementaranalysen wurden in dieser Arbeit am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Die originalen Messergebnisse sind auf dem der Arbeit beiliegenden Datenträger angefügt.

Die Bestimmung erfolgt durch ein Gerät der Firma LECO Corporation der Serie 628. Dieses Analysegerät arbeitet mittels Verbrennung unter reinem Sauerstoff und Detektion der Verbrennungsprodukte. Es können so die Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt werden. Der Sauerstoffanteil wird über die Differenz auf 100 % nach Formel 3-I berechnet.

$$O [\%] = 100\% - (C + H + N + S)$$

Formel 3-I

3.4.2 Brennwertbestimmung

Der Brennwert ist eine Größe die häufig in Arbeiten zur Untersuchung der hydrothermalen Behandlung von Biomassesuspensionen Verwendung findet. Zur Charakterisierung von Erdöl scheint diese nicht angewendet zu werden, da der spezifische Energiegehalt erst für

die Faktionsprodukte nach der Aufspaltung des Rohöls interessant ist. Die Bestimmung des im Englischen als „higher heating value“ (HHV) bezeichneten Wertes geschieht einerseits durch Bestimmung in Kalorimetern wie beispielsweise in den Arbeit von Jena et al. (2012), Garcia Alba et al. (2012) oder Jena et al. (2011) oder durch Berechnung mittels einer angegebenen Formel wie bei Li et al. (2013), Anastasakis und Ross (2011), Zhou et al. (2010), Duan und Savage (2011), Biller et al. (2015) und Garcia Alba et al. (2012). Garcia Alba et al. (2012) bestimmen in ihrer Arbeit den HHV sowohl mittels Kalorimeter als auch rechnerisch unter Verwendung einer Formel die Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff berücksichtigt. Sie geben an, dass der gemessene Vergleichswert von $36,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ sehr gut mit dem berechneten Wert von $35,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ übereinstimmen. Mit Tabelle 11 soll die Problematik veranschaulicht werden, dass die gefundenen Formeln nicht übereinstimmen. Alle Formeln gehorchen im Grunde dem gleichen Aufbau wie in Formel 3-II dargestellt. Diese ist der Formel von Dulong bzw. Boie abgeleitet. Hier steht f_x für den Multiplikationsfaktor der jeweiligen Komponente der Substanz, also den Faktor für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Asche. K_x steht für den jeweiligen Massenanteil (%) der zusammenhängenden Komponente. Hier werden die Ergebnisse der Elementaranalysen für die Berechnung verwendet.

$$HHV = \sum f_x * K_x$$

Formel 3-II

Die elementare Zusammensetzung der bio-crude-Probe und der Algen-Probe des Ausgangsmaterials „Nova Green“ ist in Tabelle 11 in den Spalten zwei und drei eingetragen. Mit Hilfe dieser Werte der Elementaranalyse wurden die unterschiedlichen HHVs mittels Formel 3-II entsprechend den in der Literatur gefundenen Multiplikationsfaktoren berechnet. Es ist zu erkennen, dass die Formel von Anastasakis und Ross (2011) für die Algen-Probe einen Wert im mittleren Bereich liefert. Als einzige Formel berücksichtigt diese alle sechs Komponenten. Weiters ist der HHV für das bio-crude bei Berechnung nach Anastasakis und Ross (2011) am geringsten. Diese Formel stellt also die „pessimistischste“ Berechnung für diese Produkteigenschaft dar. Aus diesen beiden Gründen scheint für Berechnungen in dieser Arbeit mit diese Formel am geeignetsten. Eine Überprüfung mittels Kalorimetrie ist aus Gründen des bestehenden Arbeitsumfanges und der Ersetzbarkeit durch die Berechnung aus den Daten der Elementaranalyse nicht vorgesehen.

Tabelle 11: Vergleich der in der HTL-Literatur verwendeten Formel zur Berechnung des Brennwertes (HHV) anhand einer Ausgangs- und einer bio-crude-Probe

Komponente	Probe: Nova Green <i>Scenedesmus</i>		HHV Formel-Faktoren				
	[%]		Anastasakis und Ross (2011)	Zhou et al. (2010)	Duan und Savage (2011)	Garcia Alba et al. (2012)	Li et al. (2013)
C	80,81	45,15	0,3491	0,3383	0,338	0,3516	0,3382
H	14,16	6,99	1,1783	1,422	1,428	1,6225	1,4428
O	3,63	25,21	-0,1034	-0,17775	-0,1785	-0,1109	-0,18035
S	0,36	0,51	0,1005	-	0,095	-	-
N	1,04	6,42	-0,0151	-	-	0,0628	-
Asche	-	9,56	-0,0211	-	-	-	-
			HHV-Vergleichswerte [MJ kg ⁻¹]				
		Alge:	21,1	20,7	20,8	24,8	20,8
		bio-crude:	44,5	46,8	46,9	51,1	47,1

3.4.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die GC-MS wird in der Literatur bei Untersuchungen von HTL-Produkten und Proben natürlicher Rohölprodukte verwendet (Bechtel et al. 2014, Tissot und Welte 1984, Torri et al. 2012, Biller et al. 2015). Das Messprinzip ist die Aufgabe der Probe in einen Trägergasstrom und Verdampfen der Probe unter Temperaturerhöhung, wobei der Gasstrom durch eine Chromatographiesäule geleitet wird. Durch die unterschiedliche Molekülgröße und die Siedetemperatur der Stoffe können unterschiedliche Stoffe anhand ihrer Verweilzeit im System identifiziert werden. Das Ergebnis ist eine Grafik, in der die Detektionssignalstärke gegenüber der Verweilzeit dargestellt wird. Durch Zugabe eines definierten Referenzstoffes in vorgegebener Menge kann der Signalausschlag (Peak-Höhe beziehungsweise -fläche) in Relation zur bekannten Referenzmenge gesetzt werden. Dadurch lässt sich auch eine quantitative Abschätzung machen.

Die GC-MS kann für das gesamte Stoffgemisch oder für verschiedene organische Stoffgruppen durchgeführt werden. Hierzu muss zuvor die Probe in die gewünschten Fraktionen aufgetrennt werden. Dies geschieht mit einem Lipid-Extraktions- und Separations-Verfahren (Bechtel et al. 2014). Hierzu wird die Probe zuerst mit 6 % KOH-Lösung in Methanhydroxid-Lösung alkalisch gemacht. Es erfolgt eine Extraktion der neutralen Lipide (Alkohole und Kohlenwasserstoffe) durch dreimaliges Extrahieren mit n-Hexan. Anschließend erfolgt ein Ansäuern der Probe mit 6 Molarer HCl-Lösung. Carbonsäuren können dann mit n-Hexan extrahiert werden. Die neutralen Lipide werden vor

weiteren Analysen durch eine Flüssig-Chromatographie noch in polare Komponenten (Alkohole) und Kohlenwasserstoffe getrennt (Bechtel et al. 2014).

Die Analysen in dieser Arbeit wurden am Lehrstuhl für Erdölgeologie der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Zum Einsatz kam die beschriebene Lipid-Extraktionsmethode, wodurch die getrennte Untersuchung der Fraktionen Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Alkohole möglich ist. Für die GC-MC wurde eine 30 m DB-5MS Quarzkapillarsäule in Verbindung mit einem ThermoFisher Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Als Trägergas wurde Helium eingesetzt (Bechtel et al. 2014).

Durch die Untersuchung mittels GC-MS können einzelne Stoffe im bio-crude identifiziert werden. Hieraus lassen sich möglicherweise Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen ziehen und ein Vergleich mit natürlichen Rohölproben könnte durchgeführt werden. Die getrennte GC-MS von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und Alkoholen ermöglicht auch eine quantitative Einschätzung der Fraktionen im Produkt, sowie eine Abschätzung des Reifegrades des synthetischen Ölproduktes.

3.4.4 Fourier Transform Infrarot Messung (FTIR)

Die Messung von Proben mittels FTIR wird sowohl bei der Untersuchung der Gasphase im hydrothermalen Autoklavenprozess verwendet, als auch bei der Untersuchung von Erdöl-Bestandteilen und Zwischenprodukten (Ross et al. 2010, Tissot und Welte 1984). In den Erdölwissenschaften lassen sich durch die unterschiedliche Absorptionsfähigkeit gewisser funktioneller Gruppen bei unterschiedlichen Wellenlängen die Entwicklung der Proben (die Bildung oder das Verschwinden von Atombindungen) bei verschiedenem Reifegrad untersuchen.

Das Messprinzip ist die Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich durch bestimmte Moleküle und funktionelle Gruppen chemischer Stoffe. Hierzu wird das Stoffgemisch als Gas durch eine Kammer mit Spiegeln geleitet, um eine möglichst große Weglänge für die Absorption zu erreichen. Die Auslöschungen in Form bestimmter Absorptionsbanden werden als positives Signal gegen die Wellenlänge aufgetragen. Eine Datenbank mit charakteristischen Absorptionsspektren, sowie ein Berechnungsprogramm, das Querverbindungen und Abhängigkeiten berücksichtigt, ermöglicht es die Art und Menge der chemischen Stoffe im Gas-Gemisch zu bestimmen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten FTIR-Messungen wurden bei den Laborversuchen für die Gasphase angewendet. Weitere Ausführungen finden sich im Kapitel 4.3. Die FTIR-Analyse liefert sofort qualitative und quantitative Daten über die Gaszusammensetzung. Sie kann direkt nach dem Laborversuch durchgeführt werden, da das zur Verfügung stehende System an den Versuchsaufbau angeschlossen werden kann. Eine ausreichend große Datenbank ist ebenfalls verfügbar, um auch höhermolekulare Gase erfassen zu können. Grenzen der Methode zeigen sich durch den Kalibrationsbereich (maximal hinterlegte Konzentration) und die Querverbeeinflussungen bei der simultanen Analyse vieler Gasspezies.

3.4.5 Ausbeute an bio-crude

In der Literatur zur HTL wird der Parameter „Ausbeute“ durchgehend in den Arbeiten angeführt. Es handelt sich dabei um die Masse an bio-crude bezogen auf die eingesetzte Masse an trockener und teilweise aschefreier Algenbiomasse. Auch andere HTL-Produkte wie Gas oder Feststoff können auf die eingesetzte Masse an Algen bezogen werden. So ist es möglich, Untersuchungen mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen zu vergleichen.

Im Kapitel 4.3.2 Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung wird näher auf die Berechnung dieser Charakterisierungs- und Vergleichsgröße in dieser Arbeit eingegangen.

4 Hydrothermale Biomasseverflüssigung

Auf den folgenden Seiten werden die im Zuge der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche sowie deren Auswertung beschrieben. Zunächst folgt eine kurze Beschreibung des für die Versuche verwendeten Autoklaven sowie der Gasanalytik.

Der verwendete Autoklav wurde von der Firma Estanit gefertigt. Die vollständige, abgenommene Konstruktionszeichnung ist auf dem digitalen Datenträger beigefügt. In Abbildung 25 sind ein axonometrischer Riss und ein Frontalriss dargestellt. Das Gerät weist ein Innenraumvolumen (Nennvolumen) von 600 ml auf und ist für eine maximale Betriebstemperatur von 350 °C ausgelegt. Der maximale Betriebsdruck liegt bei 350 bar. Der Autoklav besteht aus einem Aluminium-Gerüst, auf das der Heizmantel mit Isolierung aufgesetzt ist. In Abbildung 25 (rechts) ist dieser dunkelgrau schraffiert. In diesen Heizmantel wird die 292 mm lange, zylindrische Bombe mit einem Außendurchmesser von 92 mm eingesetzt (hellgrau schraffiert). Sie hat einen Innendurchmesser von 60 mm und endet am Boden halbkugelförmig. Der obere, breitere Teil ist mit acht Gewindestiften versehen. Die obere Öffnung der Bombe ist mit einem Konus versehen und nimmt den gegengeschliffenen, abgestuften Konus des Deckels auf. In den Deckel können verschiedene Einbauten eingeschraubt werden. Diese sind in Abbildung 26 dargestellt und umfassen: eine Rührwerkswelle (5), einen Schrägblattrührer mit zwei kurzen Blättern (6), einen Temperaturfühler (7), ein Tauchrohr (8) und eine Kühlspirale (9). Alle Einbauten können je nach Bedarf in den Deckel eingeschraubt werden oder durch einen Blindstopfen ersetzt werden. Zusätzlich kann ein Tefloneinsatz in den Innenraum geschoben werden, wodurch sich der Innendurchmesser auf 50 mm verringert. Die acht Gewindestifte führen durch den Deckel und pressen mittels Beilagscheiben und Muttern den Deckel in die konusförmige Aufnahme der Bombe, wodurch der Innenraum verschlossen wird. In der Mitte des Deckels ist die Lagerung des Rührwerkes eingeschraubt, auf welcher der Rührwerksmotor aufgesetzt ist. Im hinteren Bereich des Deckels (Grundriss Anschluss „A“) befindet sich der Anschluss für die Verbindung zur Manometereinheit, welche einen analogen Druckmesser (bis 600 bar), einen digitalen Druckmessumformer (variabel, 0-400 bar) und den Anschluss zur Berstscheibe umfasst. Seitlich nimmt der Deckel Gewindestangen („H“) auf, die zum Heben und Manipulieren dienen. Daneben befinden sich die Anschlüsse der Kühlwasser Zu- und Ableitung („41“). Die restlichen Bohrungen stellen die Anschlussmöglichkeiten für diverse Ventile und Kühler dar, welche individuell getauscht bzw. eingebaut werden können: ein Druckkühler („D“), ein Rückflussfühler („E“), ein Feinreguliereckventil („B1“) und ein Blindstopfen („B2“). Das Gerät ist mit dem Schaltschrank über mehrere Schnittstellen verbunden (zwei Temperaturelemente, eines im Inneren von oben durch den Deckel geführt und eines im Mantel von unten durch die Isolierung geführt; ein Druckmessumformer an der Manometereinheit; ein Umdrehungsmesser an der Rührwerkswelle oberhalb der Lagerung; ein Anschluss für die Stromversorgung des Heizmantels und eine Stromversorgung für den Rührwerksmotor). Am Autoklaven selbst befinden sich insgesamt drei wasserdurchflossene Kühlmäntel: zwei davon an den Probenahme-Kühlern und einer um das Rührwerkslager. Im Inneren des Autoklaven sorgt eine Kühlspirale für die Temperaturkontrolle des

Probenraumes bzw. der Probe. Alle Kühlpunkte werden mit gefiltertem Leitungswasser gekühlt und können voneinander getrennt betrieben werden.

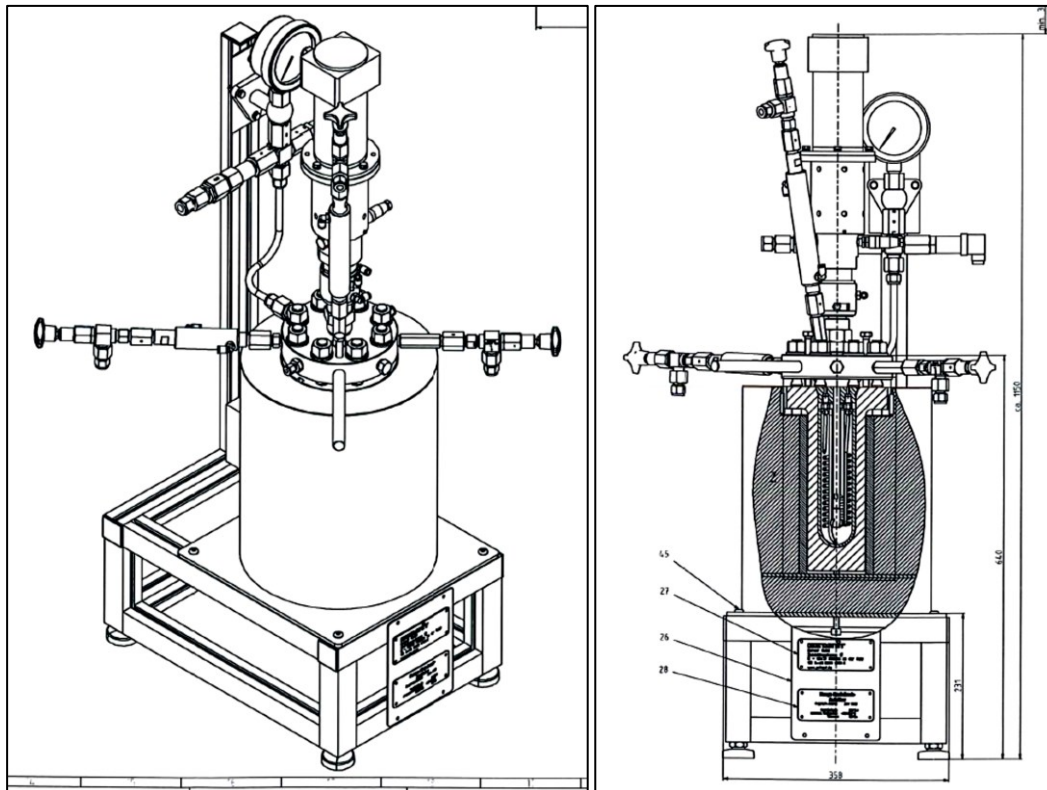


Abbildung 25: Ausschnitte aus den Konstruktionszeichnungen des Autoklaven

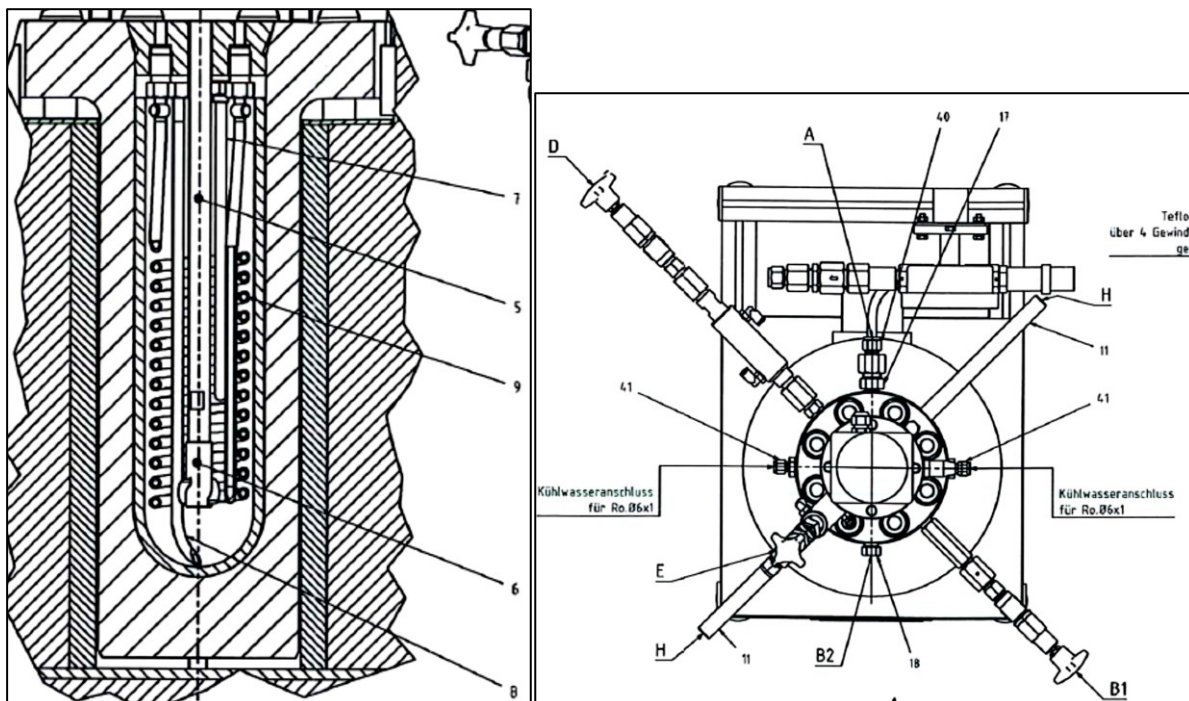


Abbildung 26: Detailausschnitt der Bombe mit Einbauten (links), Grundriss des Autoklaven (rechts)

Die verwendete Gasanalytik besteht aus einem Aufbau kombinierter Messsysteme. Dieser ist fest montiert auf einem Analysenwaagen (Abbildung 27). Hauptbestandteil ist ein „Gasmeter DX-4000 tragbarer Multikomponenten FT-IR Gas-Analysator“ (2) der Firma ANSYCO. Dieses ist in der Lage bis zu 50 infrarot aktive Gase in einem Gemisch simultan zu messen. Das Messprinzip ist eine Fourier-Transform-Infrarot-Messung, wobei der auswertbare Wellenlängenbereich Wellenzahlen von 900 bis 4200 cm^{-1} umfasst. Das beheizte Probenahmesystem (7) mit Heizschlauch (1) ermöglicht die Probennahme von Gasen mit hoher Feuchte und Inhaltsstoffen, die dazu neigen, sich im Kondensat zu lösen (z.B.: NH_3). Es ist vom Typ „SYCOS P-Hot“ der Firma ANSYCO. Die Heizschläuche werden auf eine Temperatur von 180 °C geheizt. Ein Gasaufbereitungssystem (8) der Firma M&C TechGroup Germany GmbH vom Typ CSS-M kühlt das Gas auf 5 °C ab. Dadurch soll gewährleistet werden, dass Gase, die die nachfolgenden Messungen beeinflussen könnten, auskondensieren und ein gleichbleibend temperierter Gasstrom für die nachfolgenden Analysatoren gewährleistet ist. Nach der Kühlpumpe misst ein Analysator der Firma Hartmann & Braun vom Typ Magnos 6G die O_2 -Konzentration (6). Weiters folgt ein Gasanalysator (5) der Firma ABB Automation GmbH vom Typ Caldos27. Das Gerät misst mit Hilfe der thermischen Leitfähigkeit die H_2 -Konzentration. Die Ausgangssignale werden in einem I/O-Modul umgewandelt und über eine Schnittstelle an den Laptop weitergegeben. Dieser ist mit der Auswertesoftware Calcmet ausgestattet, welche die Auswertung und Aufzeichnung aller Daten ermöglicht.

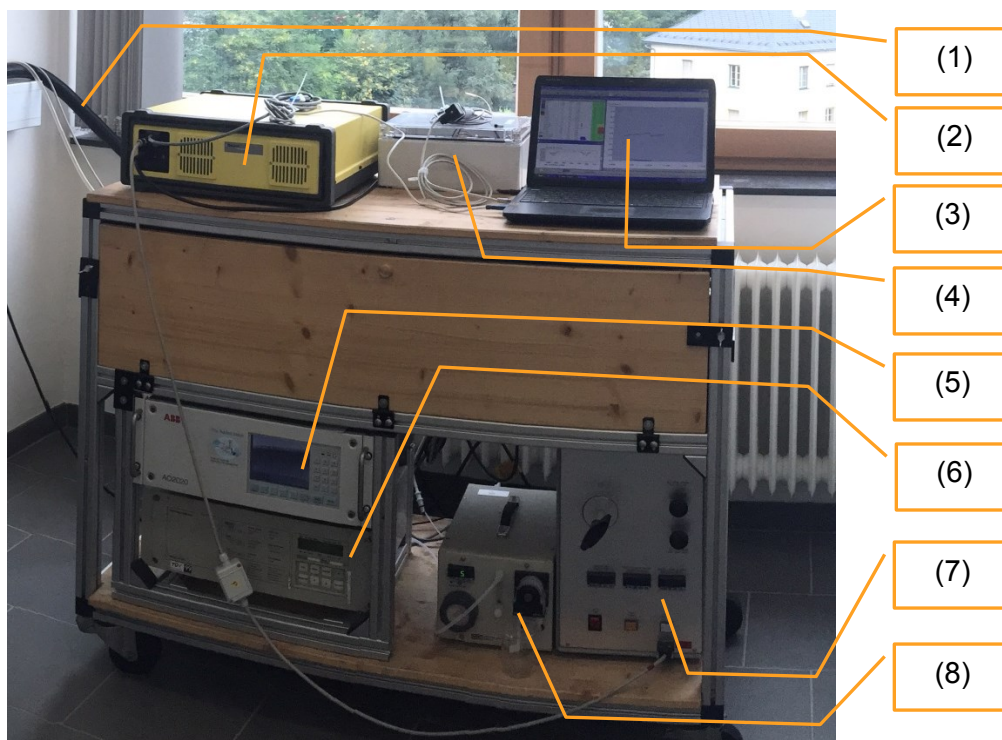


Abbildung 27: Analysewaagen für die kombinierte FTIR/ O_2 / H_2 -Messung

4.1 Bestimmung des Wassergehaltes in den Algenproben

Die verwendeten Algenproben wurden von der Firma OMV Refining and Marketing (Probe A-01) sowie dem Forschungszentrum Jülich (NovaGreen; Probe A-08) bereitgestellt. Es handelt sich dabei einerseits um getrocknete Algen-Chips des Algenstammes *Spirulina* (=A-01), andererseits um ein tiefgekühltes Algenkonzentrat des Algenstammes *Scenedesmus* (=A-08). Die Probenbezeichnungen A-01 und A-08 entsprechen den im Forschungsprojekt „Next Generation Crude Production“ verwendeten und vereinheitlichten Bezeichnungen der am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik vorhandenen Algenproben. Um zu gewährleisten, dass die bio-crude-Ausbeute sowie die Ausbeute an Prozessgas, wasserlöslichen Stoffen und festen Rückständen vergleichbar sind, müssen diese Werte auf die trockene Biomasse bezogen werden. Für die HTL-Versuchseinwaage an trockener Biomasse muss der Wassergehalt der beiden Proben bekannt sein. Dies ist notwendig, um eine korrekte Algenbiomassekonzentration im Autoklaven-Versuch sicherzustellen.

4.1.1 Aufbau und Durchführung

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Algenproben werden diese auf Uhrglasschalen im Trockenschrank bei 45 °C 48 Stunden bzw. bis zur Massenkonstanz getrocknet.

Hierfür werden zehn Uhrglasschalen leer gewogen (m_U). Die *Spirulina*-Chips werden im Mörser vorzerkleinert, um eine raschere Trocknung zu ermöglichen. Je fünf Portionen jeder Algenprobe werden auf die Uhrglasschalen gegeben, wobei pro Uhrglas ca. 5 g an Algenbiomasse verwendet werden. Es folgt das Verwiegen der Uhrgläser samt Algenprobe (m_{U+A+W}). Anschließend erfolgt die Trocknung im Trockenschrank auf dritter Schiene von unten bei ca. zwei Drittel Gebläse-Leistung.

Nach 24 Stunden erfolgt die erste Überprüfung der verbleibenden Masse. Anschließend werden die Proben erneut nach 26, 28 bzw. nach 48, 50 und 52 Stunden gewogen. Stellt sich eine konstante Masse ein, so wird der Wert als $m_{U+A,konst.}$ übernommen. Die gewonnenen Daten sind im Anhang angeführt. Eine Konstanz der Masse ist nach 48 Stunden feststellbar. Es wurde der Mittelwert der Messungen nach 48, 50 und 52 Stunden für die Berechnung gebildet. Dieser Mittelwert fließt als $m_{U+A,konst.,i}$ ein.

In Abbildung 28 links sind die 10 Proben dargestellt. Die NovaGreen-Proben (A-08) sind deutlich durch ihre dunklere Farbe zu unterscheiden. Ein optischer Vergleich der Probe A-08 vor und nach der Trocknung ist in Abbildung 28 rechts dargestellt. Es ist eine Verfärbung der Probe von tiefgrün-glänzend nach grau-grün-matt festzustellen. Die Proben haften fest an dem Uhrglas an und zeigen Risse an der festen Oberfläche. Die *Spirulina*-Proben (A-01) zeigen ebenfalls eine farbliche Veränderung und werden etwas gräulicher und blasser im Farbton. Eine Veränderung ihrer Struktur ist nicht feststellbar.

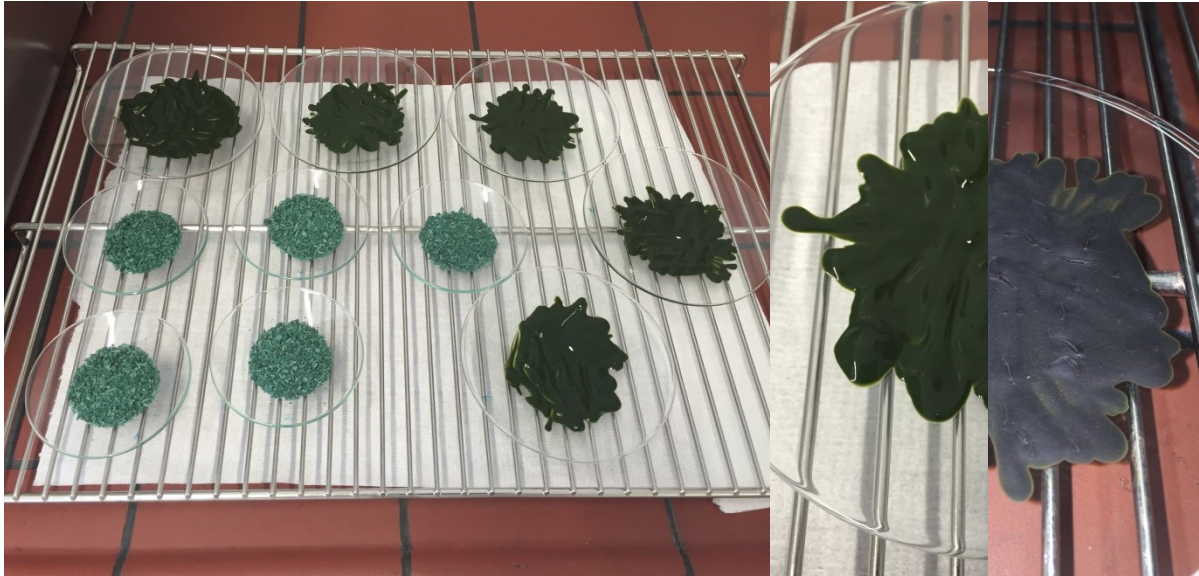


Abbildung 28: Algenproben vor der Trocknung (links), Vergleich Nova Green vor und nach der Trocknung (rechts)

Der verwendete Trockenschrank ist in Abbildung 29 dargestellt. Der Trockenschrank vom Typ UFP 500 (Mettler GmbH & Co. KG) weist eine Heizleistung von 2000 W aus und kann auf Temperaturzyklen programmiert werden. Das Innenraumvolumen beträgt 108 Liter.



Abbildung 29: Trockenschrank für Trocknungsversuche

4.1.2 Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung

Für das Verwiegen der Proben wird eine Präzisionswaage der Firma „Acculab sartorius group“ vom Typ „Atilon ATL 423L“ verwendet.

Um den Wassergehalt (C_W) zu bestimmen wurden die Einwaagen folgendermaßen subtrahiert und ins Verhältnis gesetzt:

$$C_{W,i} = 100 * \frac{m_{U+A,konst.,i} - m_{U,i}}{m_{U+A+W,i} - m_{U,i}}$$

Formel 4-I

wobei „i“ die jeweilige Nummer der Uhrglasschale von 1 bis 10 und die zusammenhängenden Werte der Einwaage bezeichnet. Die fünf erhaltenen Werte je Algen-Probe müssen gemittelt werden. Dies erfolgt nach Formel 4-II, wobei „n“ für die Anzahl der Proben steht, also in beiden Fällen 5.

$$C_W = \frac{\sum C_{W,i}}{n}$$

Formel 4-II

Um die Genauigkeit der Daten zu überprüfen wird die absolute mittlere Abweichung vom Mittelwert mit Formel 4-III berechnet.

$$C_{W,\Delta} = \frac{1}{n} \sum (|C_{W,i} - C_W|)$$

Formel 4-III

Der Trockensubstanzgehalt (TS) berechnet sich mit Formel 4-IV. Der Wassergehalt (C_W) muss dabei in Prozent (Massenanteil) eingesetzt werden.

$$TS = 100 - C_W$$

Formel 4-IV

4.1.3 Auswertung der Ergebnisse

In der folgenden Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Trocknungsversuche für die beiden Algenproben A-01 und A-08 angeführt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Trocknungsversuche

Algen-Probe	Wassergehalt (C_W)	Trockensubstanzgehalt (TS)
	[%]	[%]
A-01 Spirulina Chips	2,47 ± 0,03	97,53 ± 0,03
A-08 Scenedesmus Nova Green	80,75 ± 0,06	19,25 ± 0,06

4.1.4 Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse des Trocknungsversuches dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Wassergehalt der Spirulina-Chips, welche als getrocknetes Produkt geliefert wurden, mit 2,27 % nur gering ist. Im Vergleich dazu liegt der Wassergehalt des Konzentrates bei knapp über 80 %. Die Genauigkeit ist ausreichend, um eine korrekte Einwaage für die Versuche zur hydrothermalen Umwandlung der Algenproben vorzunehmen. Aufgrund dieser Werte können die Produktmassen der HTL-Versuche auf die Edukt-Masse an trockener Algenbiomasse bezogen werden. Dies ermöglicht den Vergleich mit den Werten aus der Literatur.

4.2 Durchgeführte Autoklavenversuche

In der folgenden Tabelle 13 sind alle durchgeführten Versuche im Überblick dargestellt. Die einzelnen Versuchsreihen werden in den folgenden Kapiteln (4.3 Variation der Prozessbedingungen (p, T, TS-Gehalt, Spezies) der hydrothermalen Verflüssigung sowie 4.4 Variation der Gasatmosphäre und Einsatz von heterogenen Katalysatoren) inhaltlich beschrieben und diskutiert.

Tabelle 13: Überblick und Gliederung der durchgeführten Versuche

Versuchsreihen		
Bezeichnung / Versuchsnummer	Zweck	Zeitraum
A	Vorversuche:	Juni/ Juli 2015 (4 Wochen)
	<ul style="list-style-type: none"> • Test und Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus und der Probenaufbereitung • Regelungscharakteristik des Autoklaven unter Verwendung von Biomasse sowie Proben-Handling soll geklärt werden 	
B	Temperatur-/Druckbereiche HTL:	Juli/ August 2015 (4 Wochen)
	<ul style="list-style-type: none"> • Systematische Variation von Temperatur-/Druckbereichen der HTL 	
01B	Spirulina 275 °C, 10%TS	
02B	Spirulina 300 °C, 10%TS	
03B	Spirulina 325 °C, 10%TS	
04B	Spirulina 350 °C, 10%TS	
C	Prozessparameter und Katalysatoren:	Oktober/ November 2015 (6 Wochen)
	<ul style="list-style-type: none"> • Wiederholung einzelner Versuche aus Reihe B • Variation weiterer Prozessparameter wie TS-Konzentration und Algenstamm • Untersuchung des Einflusses ausgewählter Katalysatoren auf Ausbeute und bio-crude- 	

Zusammensetzung.	
01C	Spirulina 275 °C (WH), 10%TS
02C	Spirulina 350 °C (WH), 10%TS
03C	Spirulina 350°C, 20%TS
04C	Spirulina 350 °C, 10%TS, Argon
05C	Spirulina 350 °C, 10%TS, Montmorillonit
06C	Spirulina 350 °C, 10%TS, ZSM5
07C	Scenedesmus 350°C, 10%TS

4.3 Variation der Prozessbedingungen (p, T, TS-Gehalt, Spezies) der hydrothermalen Verflüssigung

Die Versuche dieser Reihe sollen den Einfluss der Temperatur und des sich dadurch einstellenden Druckes während der HTL im Autoklaven des Lehrstuhls für Verfahrenstechnik an der Montanuniversität Leoben klären. Weiters wird neben den Parametern Temperatur und Druck auch der Einfluss der Konzentration an Biomasse in der Ausgangssuspension untersucht. Als drittes werden Versuche mit unterschiedlichen Algen-Proben bei gleichen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen durchgeführt, um zu klären, welchen Einfluss die verwendete Algenspezies selbst hat. Durch qualitative und quantitative Analyse des produzierten bio-crude und der entstehenden Gasphase sollen Daten für den Vergleich und eine spätere Interpretation geliefert werden. Anhand dieser Daten sollen die optimalen Bedingungen für die Durchführung von Versuchen zur Erprobung von Katalysator-Effekten festgelegt werden.

4.3.1 Aufbau und Durchführung

In den Vorversuchen der Serie „A“, die der Erprobung des Versuchsaufbaues dienen, hat sich herausgestellt, dass eine Gliederung eines Versuchsdurchganges in zehn Teilschritte sinnvoll ist. Insbesondere der Autoklav und die weiteren Proben-Verarbeitungsschritte mussten zuvor in mehreren Probedurchgängen optimiert werden (Versuchsreihe A). Im Nachfolgenden werden je zwei bis drei dieser Abschnitte, die einen sinnvollen Zusammenhang bilden, in Kapiteln zusammengefasst und beschrieben. Schematische Darstellungen und Abbildungen sollen es dem Leser ermöglichen, die Abläufe und Vorgehensweisen lückenlos nachzuvollziehen.

4.3.1.1 Versuchsvorbereitung

Zu Beginn eines jeden Versuches erfolgt eine Überprüfung der Vollzähligkeit und Funktionsfähigkeit aller Gerätschaften, Utensilien und Chemikalien. Dies soll gewährleisten, dass die Übergänge der späteren Teilschritte rascher erfolgen und eine möglichst kontinuierliche und vergleichbare Durchführung der Versuche möglich ist. Dadurch sollen auch unterschiedlich lange Stehzeiten bei einzelnen Versuchen einer Versuchsreihe vermieden werden, welche einen möglichen Einfluss auf die hydrothermale Umsetzung haben könnten. Da mit biologischem Material gearbeitet wird, können z.B. während längerer

Stehzeiten stattfindende Umsetzungsreaktionen im Autoklav nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Checkliste ist dem Protokollblatt unter Versuchsschritt eins zu entnehmen (Anhang). Je nach Vollzähligkeit wurden hierfür 5 Minuten bis 2 Stunden benötigt.

Im zweiten Schritt wird die Algensuspension mit gewünschter Massenkonzentration hergestellt.

Die Herstellung der Probe aus *Spirulina*-Chips geschieht folgendermaßen: in einem Mörser werden die Chips zu einem grobkörnigen Granulat zerstoßen, um die Einwaage und das Auflösen in destilliertem Wasser zu erleichtern (Abbildung 30).



Abbildung 30: Ausgangsmaterial *Spirulina*-Chips (links) und für Einwaage vorbereitete (gemörserte) Chips (rechts)

Zum Vorbereiten der Algen *Scenedesmus* (Nova Green) wurde die gefrorene Probe zunächst mittels Pickel und Hammer zertrümmert. Einzelne gefrorene Teilstücke der Probe werden in ein mit einem Kunststoff-Probebeutel ausgekleidetes Becherglas überführt und für 72 Stunden zum Auftauen im Kühlschrank bei ca. 5 °C gelagert.

Zu Beginn der Versuchsserie „B“ wurden Glaseinsätze für den Autoklaven verwendet, um Verunreinigungen und Probenverschleppungen zu vermindern und den Reinigungsaufwand zu verringern. Die Probenherstellung bei der Verwendung von Glaseinsätzen erfolgte durch direktes Einwiegen. Der Glaseinsatz wird zunächst ohne Probe gewogen, anschließend wird die Waage tariert und die gewünschte Masse vorbereiteter Chips eingewogen. Es folgt das Auffüllen mit destilliertem Wasser bis ca. 80 % der gewünschten Gesamtprobenmasse eingefüllt sind. Mittels Glasstab wird der Inhalt homogenisiert und so lange umgerührt, bis sich die Chips vollständig gelöst haben. Wenn notwendig wurde dieser Prozess durch Zerdrücken größerer Flocken am Boden mittels Glasstab beschleunigt. Um keine Probe zu verlieren wird der Glasstab mit destilliertem Wasser in den Glaseinsatz abgespült. Zum Schluss erfolgt das Auffüllen der homogenisierten Suspension mit destilliertem Wasser auf die erforderliche Gesamtprobenmenge. Die Verwendung dieser Glaseinsätze hat sich in der Praxis jedoch nicht bewährt, da diese speziell höheren Temperaturen nicht standhalten und brechen. In weiterer Folge musste deshalb auf die Verwendung dieser Einsätze verzichtet werden.

Ohne Glaseinsatz erfolgt die Herstellung der Suspension in einem separaten 250 ml Becherglas, welches zunächst leer verwogen und anschließend mit der entsprechenden Menge Algen-Chips bzw. Konzentrat zur Einstellung des geplanten TS-Gehaltes befüllt wird. Mit destilliertem Wasser wird anschließend wieder auf ca. 80 % der erforderlichen Gesamtprobenmenge aufgefüllt. Es folgt das Homogenisieren mittels Magnetrührer und PTFE-beschichtetem Rührknochen bei ca. 1000 Umdrehungen pro Minute für 10 Minuten. Dieser Vorgang ist in Abbildung 31 dargestellt.



Abbildung 31: Homogenisieren der Suspension mittels Magnetrührer (links) bzw. mittels Glasstab (rechts)

Während der Homogenisierung wird die zur Herstellung der Gesamtprobenmenge fehlende Masse an Wasser in einer Spritze mit Kanüle vorbereitet (zum später folgenden Nachspülen).

4.3.1.2 Versuch mit dem Autoklav

Im dritten Teilschritt wird zunächst die Probe in die Bombe des Autoklaven überführt. Wurde ein Glaseinsatz verwendet, kann dieser als Ganzes einfach in die Autoklavenkammer abgesenkt werden. Wurde die Probe in einem Becherglas vorbereitet, so wird zunächst die homogenisierte Suspension in den Autoklaven geleert (Abbildung 32) und etwaige Rückstände am Glas mit dem Restwasser in der vorbereiteten Spritze abgereinigt und ebenfalls zugeben. Durch dieses Nachspülen kann so die gesamte Algenmasse in den Autoklav überführt werden. Der Rührknochen kann dabei unter Zuhilfenahme eines zweiten Rührknochens zurückgehalten und ebenfalls mit dem Restwasser gereinigt werden. Ist die gesamte Suspension in den Autoklaven gespült, erfolgt das Wiegen der feuchten Geräte. Da am 250 ml Becherglas und der leergedrückten Spritze Wasser anhaftet, kann dieses so differenzverwogen und von der tatsächlichen Wassermasse der Suspension im Autoklaven später rechnerisch abgezogen werden, wodurch die exakte Biomassekonzentration im Autoklaven berechnet werden kann.

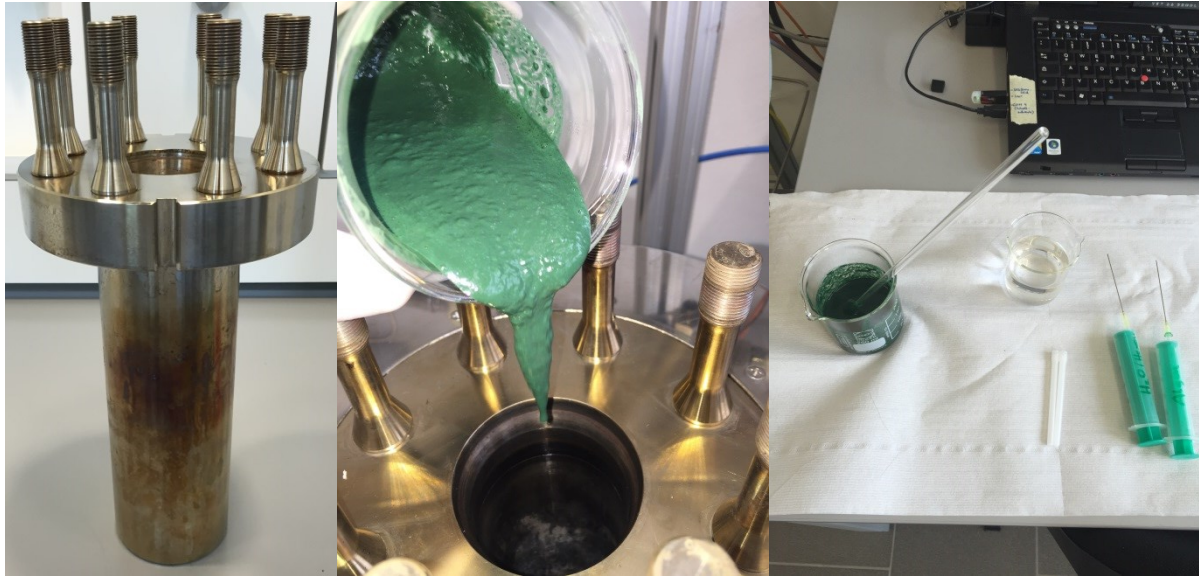


Abbildung 32: Bombe des Autoklaven (links); Einfüllen einer 20 % TS-Suspension in die Bombe (Mitte); vorbereitete Suspension und Spritzen (rechts)

Anschließend folgt die eigentliche Montage des Autoklaven. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

- 1) Die Aufnahme für das Temperaturelement im Mantel wird am Boden des Autoklaven eingeschraubt. Das Gewinde wird zuvor mit dem thermobeständigen Schmiermittel Copaslip bestrichen, um ein Festfressen zu vermeiden.
- 2) Die Einbauten (Kühlspirale, Aufnahme für das Temperaturelement und zwei Blindstopfen) werden in den Deckel eingeschraubt. Dabei werden die Gewinde zuvor ebenfalls mit Copaslip bestrichen.
- 3) Die Konus-Dichtung, welche den Autoklaven-Raum abdichtet, wird mit Copaslip bestrichen und der Deckel auf die Bombe aufgesetzt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Anschlussbohrung mit Kennzeichnung A in Richtung Druckmesser (Manometer) gerichtet ist.
- 4) Die acht Hauptschrauben und Beilag-Scheiben werden mit Copaslip präpariert und handfest angezogen.
- 5) Während sich der Deckel noch leicht horizontal drehen lässt, wird die Verbindung zwischen Autoklav und Druckmesser bzw. Berstscheibe und Druckmanometer hergestellt. Auch hier müssen die Gewinde wieder mit Copaslip präpariert werden, um sie nach dem Versuch wieder lösen zu können.
- 6) Es folgt das Anziehen der Hauptschrauben mittels Drehmomentschlüssel. Dabei werden die acht Schrauben mit 125 Nm über Kreuz angezogen.
- 7) Die Gaszuleitung mit Absperrventil (Abbildung 34, links „B“) wird montiert, wobei die Einzelteile vom Deckel beginnend festgezogen werden. Die Montage der Gasentnahme mit Rückflusskühler (Abbildung 34, links „A“) erfolgt nach dem gleichen Prinzip. Auch hier müssen die Gewinde wieder mit Copaslip präpariert werden.

- 8) Die 6 mm Kühlwasserleitungen („KW“) aus PE werden in die Aufnahmen der Kühlpunkte (Rührwerk, Rückflusskühler) geschoben. Die Wasserzufuhr zur Kühlwasserspirale erfolgt über 6 mm Edelstahlrohre, die mit Swagelok-Schrauben an die Anschlüsse des Deckels montiert werden. Durch vorsichtiges Öffnen der KW-Zuleitung wird die Durchgängigkeit, Funktion und Dichtheit aller Kühlpunkte überprüft.
- 9) Es folgt der Anschluss der Verkabelung zum Schaltschrank. Dabei wird die Verbindung zum Rührwerk und zum Umdrehungsmesser über einen Bajonettverschluss und einen Schraubverschluss hergestellt. Die Thermoelemente werden in die dafür vorgesehenen Aufnahmen geschoben.
- 10) Vor dem Einschalten des Schaltschranks ist die Stromversorgung über einen Starkstromanschluss herzustellen.

Die oben beschriebene Montage betrifft die Tätigkeiten, die vor jedem Versuch am Autoklaven selbst durchzuführen sind. Der gesamte Versuchsaufbau besteht noch aus zusätzlichen, fix montierten Teilen die nachfolgend erläutert werden. Abbildung 33 gibt einen Überblick über die gesamte HTL-Versuchsanordnung. Sie besteht aus:

- a) Autoklav mit Schaltschrank
- b) Berstscheibe, Druckschlauch und Prall-Box
- c) Kühlwasser- und Druckluft-Verteilersystem
- d) Prozessgasversorgung mit Bypass
- e) Beheizter Probenahme-Schlauch, kombiniertes FTIR/O₂/H₂-Messsystem und Abluftleitung

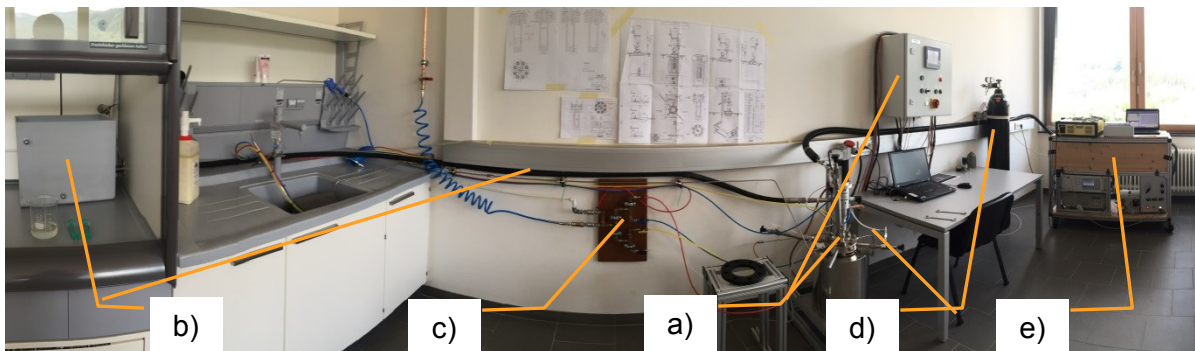


Abbildung 33: Panoramaansicht des gesamten Versuchsaufbaues

Nach der oben beschriebenen Montage muss vor Beginn des Versuchs die Gasphase im verschlossenen Autoklaven gegen das gewünschte Prozessgas ausgetauscht werden. Dies erfolgt durch Spülen des Autoklaven. Dabei wird Stickstoff aus einer Gasflasche über einen Bypass am Autoklaven vorbeigeleitet und der beheizte Probenahme-Schlauch, das kombinierte FTIR/O₂/H₂-Messsystem sowie die Abluftleitung gespült, bis kein Sauerstoff mehr detektiert wird. Dies dauert ca. 5 bis 10 Minuten bei einem Durchfluss von 4 bis 5 l min⁻¹. Anschließend wird das Ventil am Probenahme-Kühler und die Prozessgaszuleitung am Autoklaven geöffnet und ein Kugelventil im Bypass geschlossen (Abbildung 34 links). Der Prozessgasstrom fließt nun durch den Gasraum im Autoklaven und über das Messsystem in

den Abzug. Dabei kann am Sauerstoffgehalt bewertet werden, wieviel Umgebungsluft noch im Kopf-Gas enthalten ist. Ist kein Sauerstoff mehr im Spül-Gas feststellbar, wird der Kugelhahn im Bypass wieder geöffnet und beide Nadelventile zum Autoklaven geschlossen. Das Messsystem wird anschließend noch weitere zehn Minuten zu Reinigungszecken mit Stickstoff gespült.

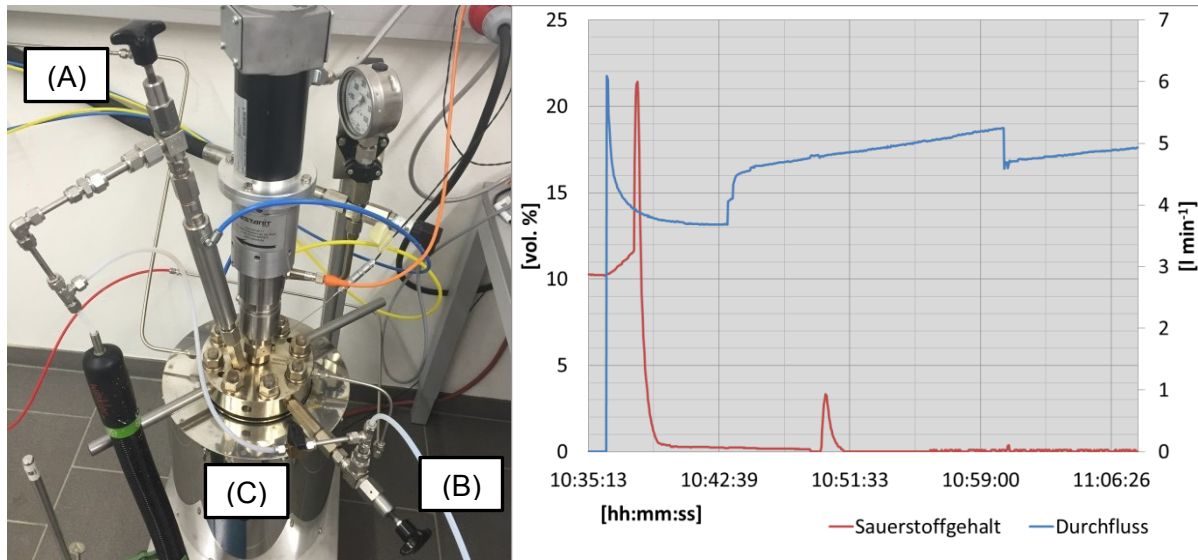


Abbildung 34: Links: Ventilstellung zum Spülen des Autoklaven: Nadelventil (A) und (B) offen, Bypass-Leitung mittels Kugelhahn (C) geschlossen; Rechts: Messwerte der Gasanalyse während eines Spülvorganges

In Abbildung 34 rechts sind die Messdaten während des Spülvorganges am Beispiel von Versuch 04B dargestellt. Nach einer Einstellphase für den Durchfluss sinkt der O₂-Gehalt des Spülgases im FTIR-Gasanalytiksystem rasch ab. Um 10:49 wird der Spülvorgang des Autoklaven eingeleitet (erkennbar am Anstieg des O₂-Signals auf über 3,25 % um 10:50) Um 10:56 ist der Kopf-Raum frei von Umgebungsluft und mit N₂ gefüllt. Es folgt das Umschalten auf den Bypass und ein anhaltendes Spülen des FTIR bis 11:06.

Nachdem die Umgebungsluft ausgespült wurde, folgt das Einschalten des Rührers und der Heizung. Über das Programm SVS3000 kann mittels einer USB-Schnittstelle ein vorprogrammierter Soll-Temperaturverlauf des Mehrkanal-Prozess- und Programmreglers Imago 500 gestartet werden. Der Regler erfasst die analogen Eingangssignale der beiden Temperaturelemente, des Druckmessumformers und des Umdrehungsmessers des Rührwerkes. Er ist als Kaskadenregler ausgeführt, da die Ausgabegröße (die Heizleistung) direkten Einfluss auf die Manteltemperatur (T₂) hat und nur indirekten Einfluss auf die Innenraumtemperatur (T₁), die durch die Manteltemperatur verzögert beeinflusst wird. Als Sollwert wird vom Regel-Programm jedoch die Solltemperatur des Innenraumes vorgegeben. In Vorversuchen der Versuchsreihe „A“ wurden die Regelparameter für die Zieltemperaturbereiche ermittelt und konfiguriert.

Es hat sich herausgestellt, dass das Regelverhalten besser ist, wenn dem System eine rampenförmige Anstiegsphase bis zur gewünschten Versuchstemperatur vorgegeben wird. Folgend werden die Vorgänge während eines Versuchsdurchgangs im Autoklaven beispielhaft anhand der Daten von Versuch 04B beschrieben. Prinzipiell wurden alle anderen Versuche gleich durchgeführt. Geringfügige zeitliche Änderungen können von Versuch zu Versuch aber auftreten. Der Vorgabesollwert für die Innenraumtemperatur ist in Abbildung 35 als gelbe Linie dargestellt. Nach einer fünfminütigen Startzeit steigt die Temperaturrampe bis hin zur gewünschten Prozesstemperatur, die im Fall von Versuch 04B bei 350 °C liegt. Diese Temperatur soll anschließend 60 Minuten gehalten werden. Durch die Trägheit des Systems und die Wärmeverluste nach außen, welche sich bei höheren Temperaturen verstärken, erreicht der Innenraum (die Probe) die Zieltemperatur erst etwas verzögert. Nach einer kurzen Einschwingphase wird die Zieltemperatur jedoch ausreichend genau gehalten.

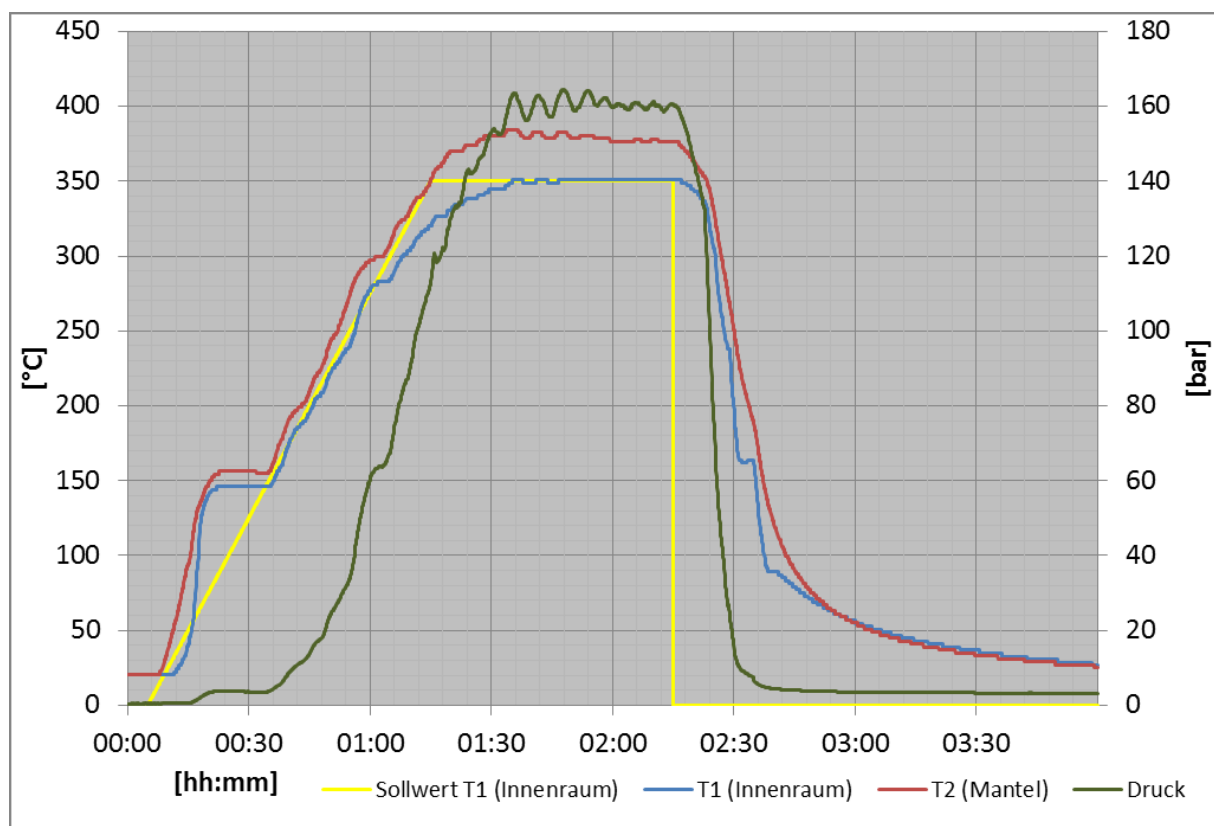


Abbildung 35: Aufgezeichnete Autoklaven-Prozessdaten des Versuchs 04B

Nachdem die Haltezeit abgelaufen ist, wird die Kühlwasserzufuhr zur Kühlspirale im Inneren des Autoklaven halb geöffnet. Bei Versuch 04B geschieht dies nach 2 Stunden und 22 Minuten. Dabei kommt es zu einem raschen Druck- und der Temperaturabfall im Inneren, wobei die Manteltemperatur erst etwas verzögert abnimmt (Abbildung 35). Nachdem die Dampfbildung in der Kühlspirale nachlässt, kann die Kühlwasserzufuhr zur Kühlspirale ganz geöffnet werden. Notwendig ist dieses Vorgehen, um das Rückfließen des entstehenden Dampfes in die Zuleitung zu vermeiden. Hat die Temperatur von Mantel und Innenraum etwa 25 °C erreicht, kann mit der Analyse des Produktgases begonnen werden. Dazu wird das FTIR/O₂/H₂-Messsystem, ähnlich wie beim Einstellen der Prozessatmosphäre, zunächst mit

Stickstoff gespült, um das Messsystem von Umgebungsluft zu befreien. Überprüft wir dies durch Messen des Sauerstoffgehaltes. Abbildung 36 zeigt beispielhaft den Verlauf einer Gasanalyse für den Versuch 04B. Für die Analyse des Produktgases wird ein konstanter Volumenstrom an Stickstoff über die Bypass-Leitung geführt. Anschließend wird das Nadelventil am Probenahme-Kühler geöffnet (Abbildung 34 links „A“), während der Hauptgasstrom über den Bypass am Autoklaven vorbeigeleitet wird (=Trägergas). Dies erfolgt so, dass die Konzentrationen der Stoffe, die vom FTIR gemessen werden, innerhalb der eingestellten Messbereiche liegen, um eventuelle Ungenauigkeiten durch Messbereichsüberschreitungen zu vermeiden. Durch den Überdruck lassen sich Konzentrationsspitzen zu Beginn der Messung allerdings nicht vollständig vermeiden (Abbildung 36, 19:00). Das Ventil „A“ wird so nach und nach geöffnet bis der Überdruck im Autoklaven abgelassen ist. Um 20:05 wird begonnen, das Nadelventil „B“ langsam zu öffnen. Die Ventile „A“ und „C“ bleiben geöffnet, mit dem Zweck ein sanftes Ausspülen der Kopfatmosphäre zu erreichen. Nach und nach wird Ventil „B“ geöffnet, bis alle Ventile vollständig offen sind. Nun strömt das Prozessgas sowohl über den Bypass als auch den Autoklaven. Um 20:40 wird damit begonnen, den Bypass langsam zu schließen, um mit dem gesamten Volumenstrom an Trägergas die Produktgase aus dem Kopfraum zu entfernen. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Volumenanteil an Wasser im Messgas ansteigt. Auch Ammoniak kann in dieser Phase des Messvorgangs nachgewiesen werden. Um 20:18 wird die Bypass-Leitung wieder geöffnet und die Nadelventile „A“ und „B“ geschlossen, um das Messsystem nach Abschluss der Gasanalyse wiederum mit Stickstoff zu spülen.

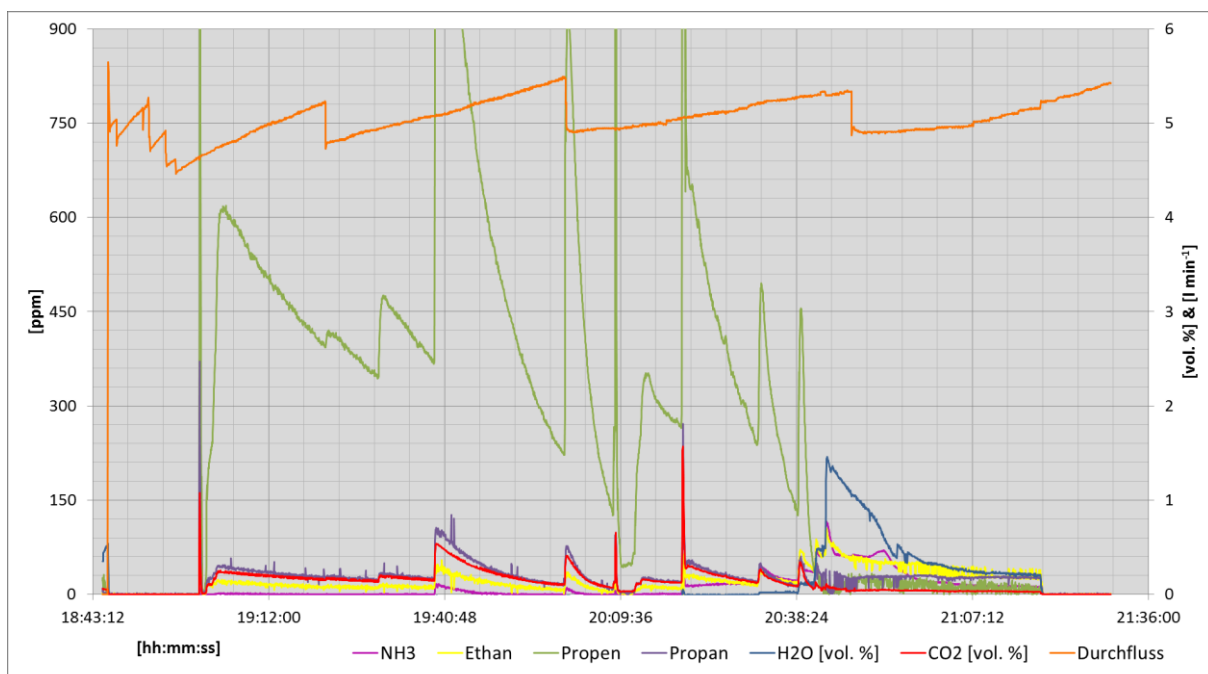


Abbildung 36: Messwerte der Gasanalyse (FTIR) zur Bestimmung der Produktgaszusammensetzung bei Versuch 04B

4.3.1.3 Probengewinnung und Phasentrennung

Durch den Zeitaufwand bis zum oben beschriebenen Versuchspunkt wird mit der Demontage des Autoklaven und der Gewinnung der Probe am jeweils darauffolgenden Tag fortgefahren.

Die Demontage erfolgt in umgekehrter Reihenfolge zum Zusammensetzen des Autoklaven. Nachfolgend werden bestimmte Punkte hervorgehoben.

- 1) Die gewonnenen Daten werden als Textdatei exportiert und eine Sicherungskopie wird auf einem USB Stick angelegt. Dies geschieht sowohl für die Autoklaven-Daten (Druck-/Temperaturaufzeichnung) als auch für die Daten des FTIR (Messwerte Gasanalyse).
- 2) Durch Kontrolle der analogen und digitalen Druckanzeige muss sichergestellt sein, dass der Autoklav vor der Demontage drucklos ist.
- 3) Anschließend wird die Steuerungssoftware geschlossen und der Schaltschrank sowie der PC ausgeschaltet, um sicherzustellen, dass das System stromlos ist.
- 4) Weiters werden die Kabelverbindungen zwischen Schaltschrank und Autoklav gelöst und versorgt.
- 5) Die Verbindung zum FTIR wird abgebaut und der Bypass durch Lösen der Schraubverbindungen entfernt.
- 6) Es folgt das Ausspülen der Kühlwasserleitungen mit Druckluft über das Verteilersystem, um sicherzustellen, dass sich kein Kühlwasser mehr in den Bereichen der Kühlpunkte befindet. Die KW-Anschlüsse werden anschließend entfernt und versorgt.
- 7) Es folgt die Demontage des Probennahme-Kühlers und der Gaszuleitung, wobei die Teile sorgfältig auf Probenablagerungen kontrolliert werden und für die Abreinigung mit Lösungsmittel nach Zusammengehörigkeit sortiert und aufgelegt werden (Abbildung 37 links).
- 8) Die Hauptschrauben werden über Kreuz geöffnet, um den Deckel für die anschließende Demontage der Verbindung zum Druckmesser und zur Berstscheibe drehen zu können.
- 9) Die Hauptschrauben werden entfernt und im Ultraschallbad gereinigt, um Ablagerungen und Schmutz zu entfernen.
- 10) Der Deckel wird abgehoben und senkrecht herausgezogen, um keine Einbauteile zu beschädigen. In einem vorbereiteten Gestell können Reste der Probe, die an den Einbauten anhaften (Abbildung 37 rechts), in ein Becherglas abtropfen.
- 11) Nach Lösen der Aufnahme für das Manteltemperaturelement kann die gesamte Autoklaven-Bombe herausgezogen werden.

Nach Ende der Demontage beginnt das Abreinigen und Sammeln der Probe. Dieser Vorgang wird immer gleich durchgeführt. Hierzu werden die Autoklaven-Teile, an denen Probenreste anhaften, wie in Abbildung 37 gezeigt, aufgelegt. Hier ist die Ablagerungsproblematik ersichtlich: ein wesentlicher Anteil der Probe haftet an den produktberührenden Oberflächen, wie z.B. an der Innenwand der Bombe und an den

Einbauten. Um auch diesen Anteil gewinnen zu können, kommt n-Hexan als Lösungsmittel zum Einsatz. Die Bombe wird mit 30 ml n-Hexan und 30 ml destilliertem Wasser unter zu Hilfeahme eines Pfeifenreinigers gesäubert. Das entstehende Hexan/Wasser-Gemisch mit gelöster Probe wird zur bereits gesammelten Probe hinzugefügt. Dieser Vorgang wird dreimal wiederholt. Die Abreinigung der Einbauten und der Teile der Gas-Zuleitung und Gas-Ableitung erfolgt ebenfalls mit n-Hexan und mittels passender Pfeifenreiniger.

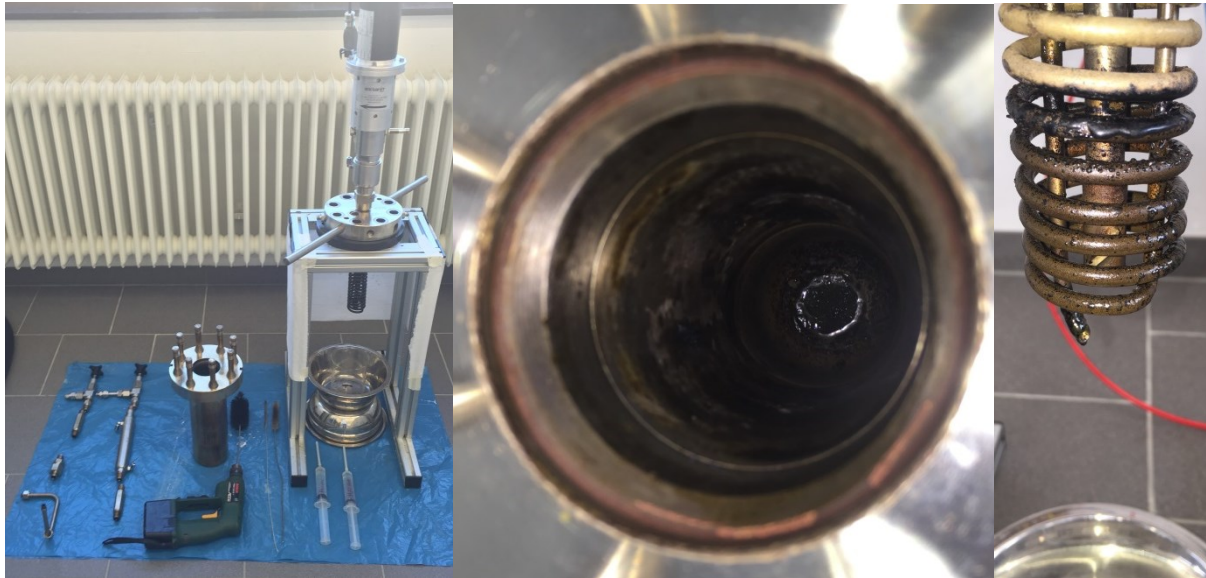


Abbildung 37: Autoklav nach der Demontage (links); Probenablagerungen in der Bombe (Mitte) und an den Einbauten (rechts)

Dieser Vorgang der Reinigung und des Proben-Sammelns mit n-Hexan dauert drei bis vier Stunden. Um Zeit zu sparen wird parallel mit der Filtration der gesammelten Probe begonnen. Hierzu erfolgt zunächst das Wiegen der Filterpapiere. Es werden aschefreie Schwarzband-Filter mit einem Durchmesser von 125 mm der Firma „GE Healthcare Life Sciences“ (Typ „Whatman™ 589/1“) verwendet. Die Filterpapiere werden mit Bleistift nummeriert und anschließend gewogen. Es folgt die Montage des Vakuumfiltrationsaufbaus, wie er in Abbildung 38 links dargestellt ist. Dieser setzt sich zusammen aus einem gläsernen Scheidetrichter, einem T-förmigen Glasstück, das oben den Glastrichter mit Filterpapier aufnimmt und seitlich einen Anschluss für die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe hat. Ein Kunststoffschlauch verbindet die Wasserstrahlpumpe mit dem Aufbau. Der erzeugte Unterdruck stellt sich im Gas-Raum über der Flüssigkeit des Scheidetrichters ein und hilft dabei, die Filtration zu beschleunigen. Das Filterpapier wird zwei Mal zu einem Viertelkreis gefaltet und dann in den gläsernen Trichter gesetzt. Durch Einfüllen von gesammelter Probe wird der Filterpapiertrichter benetzt und haftet an der Glaswand des Trichters. Ein Filterpapier kann maximal für zwei Füllungen verwendet werden, da dann die anhaftenden festen Bestandteile die Poren verschließen. Im Schnitt dauert die Filtration drei bis vier Stunden. Das Ergebnis ist in Abbildung 38 rechts dargestellt. Die festen Bestandteile bleiben im Filter zurück und können nach Trocknen der Filter gewogen werden. Im Scheidetrichter stellt sich eine Schichtung der Hexanphase mit den hexanlöslichen Stoffen über einer

Wasserphase ein (Abbildung 38 Mitte). Die Hexanphase ist meist dunkler als die Wasserphase. Ist die Filtration beendet, werden die Phasen durch Schütteln eine Minute durchmischt, um sicher zu stellen, dass alle löslichen Stoffe aus der Wasserphase in die Hexanphase übergehen. 60 Minuten wird der Trichter dann ruhend gelagert, um die Phasentrennung durchzuführen.



Abbildung 38: Vakuumfiltrationsaufbau mit Scheidetrichter und Wasserstrahlpumpe (links und Mitte); Rückstände am Filterpapier (rechts)

Nach der Filtration erfolgt die mechanische Abtrennung der Wasserphase von der Hexanphase. Dafür werden zunächst zwei 1000 ml Rundkolben, in die später jeweils eine Phase überführt wird, abgewogen. Folgend wird die untere, wässrige Phase vorsichtig in einen der Rundkolben abgelassen, bis die Trenngrenze noch etwa einen Zentimeter oberhalb des Sperrventils steht. Für die genaue Trennung der dann folgenden Grenzschicht wird diese in ein 50 ml Zentrifugen-Gefäß aus Kunststoff abgelassen, bis nur noch Hexanphase im Scheidetrichter ist (Abbildung 39 Mitte). Die Hexanphase kann so ohne Verunreinigung in den zweiten Rundkolben abgelassen werden. Danach erfolgt eine Reinigung des Scheidetrichters mit einer Mischung aus Hexan und Wasser (1:1). Dabei wird das Glasbehältnis mit einem zurechtgebogenen Pfeifenreiniger gesäubert. Das entstandene Gemisch mit Probenrückständen wird ebenfalls in das 50 ml Zentrifugen-Gefäß zugegeben und anschließend bei 4500 Umdrehungen pro Minute für zehn Minuten zentrifugiert (3736 x g). Zum Einsatz kommt dabei eine Zentrifuge der Firma „Thermo Scientific“ vom Typ „Heraeus Megafuge 16“. Ein Vergleich der Probe vor und nach der Zentrifugation ist in Abbildung 39 dargestellt. Anschließend wird die dunklere, oben liegende Hexanphase mit einer Pasteur-Pipette abgesaugt und der bereits gewonnenen Hexanphase hinzugefügt. Im

Grenzbereich muss dies sehr sorgfältig durchgeführt werden. Ist ein Absaugen ohne Verunreinigung nicht mehr möglich, so wird die restliche Probe durch Schütteln vermischt und gefiltert der wässrigen Phase zugeführt. Damit sollen die restlichen festen Bestandteile abgetrennt werden.

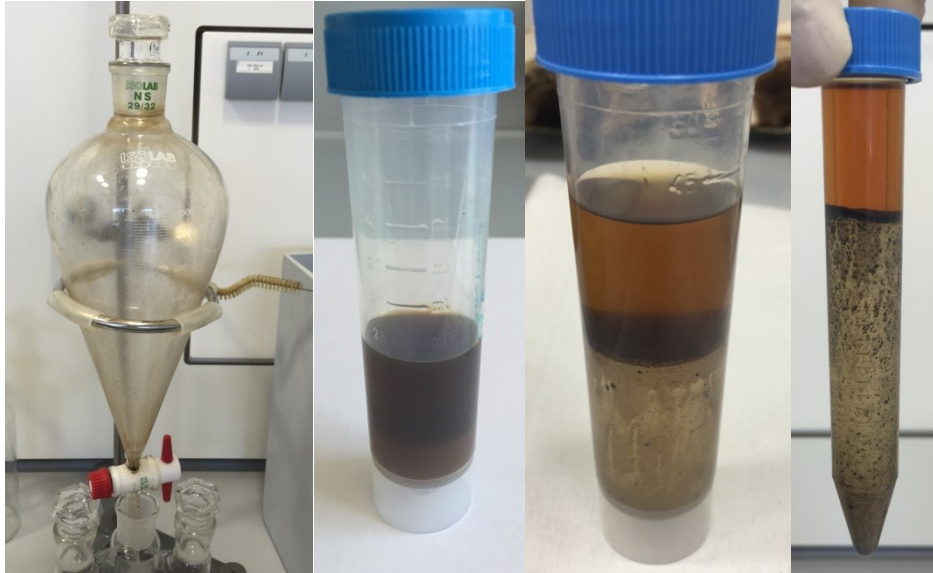


Abbildung 39: Scheidetrichter vor der Reinigung mit Hexan und Wasser, 50 ml Zentrifugen-Gefäß vor und nach dem Zentrifugieren, 23 ml Zentrifugen-Gefäß nach dem Zentrifugieren (bei geringeren Mengen)

4.3.1.4 Destillation und Analyse

Im letzten Teil der Versuchsdurchführung werden die Lösungsmittel-Phase und die Wasserphase durch Vakuumdestillation aufgetrennt. Ziel ist dabei, das Lösungsmittel (n-Hexan) und Wasser aus den beiden bei der hydrothermalen Verflüssigung erzeugten Mischungen abzutrennen und die in den jeweiligen Phasen gelösten Inhaltsstoffe in möglichst reiner Form zu gewinnen. Der dafür verwendete Versuchsaufbau ist in Abbildung 40 dargestellt. Er besteht aus einem Rundkolben mit der entsprechenden Phase, einem schräg nach unten verlaufenden Doppelrohrwärmetauscher, der mit Kühlwasser durchflossen wird, dem Auffanggefäß für das Destillat in Form einer Glasflasche, einem Quecksilberthermometer zur Überprüfung der Kopftemperatur und dem Magnetührer mit Heizbad und Thermoelement. Bei den ersten Versuchen der Versuchsreihe „B“ wurden keine Siedesteine verwendet. Es stellte sich allerdings heraus, dass deren Verwendung eine bessere und schnellere Destillation ergeben, aus diesem Grund wurden ab Versuch 03B vor der Montage ca. 1 g Siedesteine aus PTFE in den Rundkolben hinzugegeben. Um Wärmeverluste auszugleichen, wurde für die Abdestillation des Wassers aus der Mischphase eine Heizbad-Temperatur von 110 °C gewählt (10°C über der Siedetemperatur). Das Thermo-Öl umströmt den unteren Bereich des Kolbens und erhitzt so den Probensumpf. Bei anfänglichen Versuchen konnte aufgrund der Wärmeverluste kein Überdestillieren des Wassers erreicht werden, da sich die Kondensationsgrenze im oberen Teil des Rundkolbens einstellte. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde ab Versuch 01B der Bereich des

Rundkolbens, des Heizbades und der Kopf der Destillation doppelt mit Alufolie isoliert. Dies ergab eine deutlich bessere und stabilere Destillation. Der Unterdruck wird von einer Wasserstrahlpumpe erzeugt. Ein Schlauch verbindet diese mit dem Destillationsinnenraum und einem Kugelhahn. Dieser Kugelhahn dient dazu, die Stärke des Unterdruckes im Innenraum besser regeln zu können. Er wurde so justiert, dass der entstehende Unterdruck bei voll geöffnetem Wasseranschluss eine bestimmte Kopftemperatur erzeugt. Diese betrug bei einer Heizbadtemperatur von 110 °C, 91 bis 93 °C im Kopfbereich. Bei der Destillation der Hexanphase wurden andere Temperaturen gewählt: nachdem die Siedetemperatur von Hexan bei 68 °C liegt, wurde eine Heizbadtemperatur von 72 °C eingestellt (Ausgleich Wärmeverluste) und mittels Unterdruck eine Kopftemperatur von 61 bis 63 °C eingestellt.

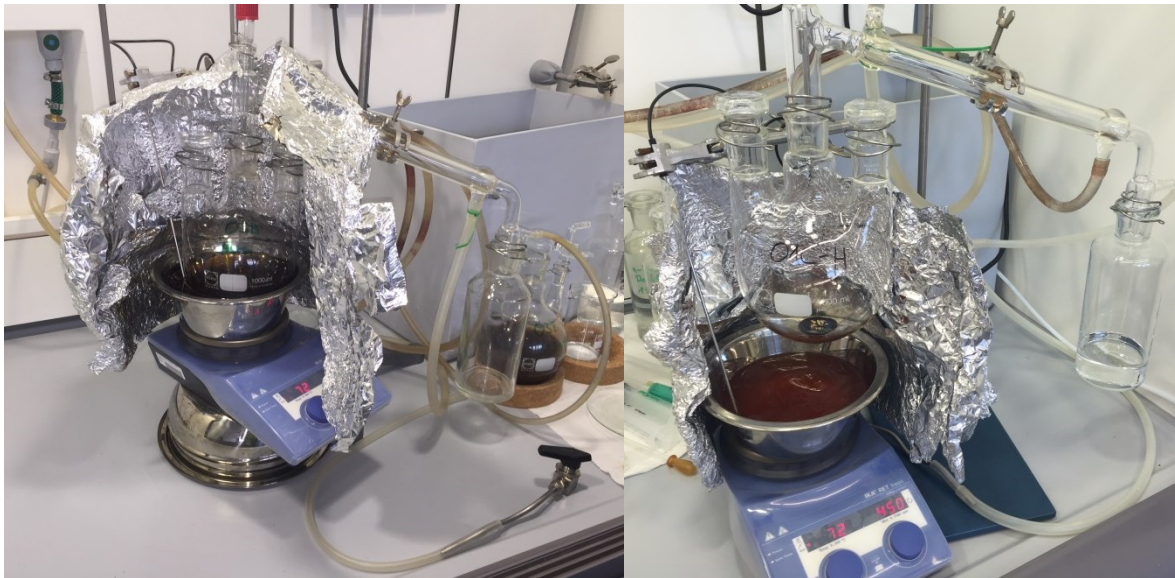


Abbildung 40: Versuchsaufbau für die Destillation (Beginn und Ende)

Die Destillation wird solange durchgeführt, bis die gemessene Kopftemperatur um ca. 20 °C abfällt. Dies zeigt an, dass alle siedenden Stoffe bei entsprechender Heizbad-Temperatur verdampft sind und im Kopf keine Kondensation mehr stattfindet. Anschließend wird das Heizbad abgeschaltet und die Wasserstrahlpumpe abgestellt, wodurch sich der Druck im Destillationsaufbau wieder auf Umgebungsdruck ausgleicht. In Abbildung 40 rechts ist am Beispiel der Destillation einer Hexan-Mischphase zu erkennen, dass sich im Rundkolben nun nur noch die nicht siedenden Destillationsrückstände befinden und n-Hexan als klare Flüssigkeit im Sammelbehälter befindet. Auch die verwendete Menge Siedesteine ist im Sumpf zu erkennen.

Im letzten Schritt der Versuchsdurchführung, werden die ausgekühlten Rundkolben samt Destillationsrückstand, Siedesteinen und anhaftendem Schliff fett gewogen. Ebenso werden die nun 48 Stunden im Abzug getrockneten Filterpapiere gewogen. Anschließend werden die Flüssigkeiten in Proben-Vials überführt. Bei jedem Durchgang ergeben sich eine Probe des Rückstandes aus der Hexanphase, das bio-crude, je eine Probe aus dem destillierten Hexan und dem destillierten Wasser sowie eine Probe aus dem Destillationsrückstand der

Wasserphase. Letzterer ist meist so zähflüssig, dass er nach dem Wiegen mit 99,9 % Ethanol gelöst werden muss, um fließfähig zu sein. In Abbildung 41 links sind die jeweils vier Proben der Versuche 01B bis 04B dargestellt, rechts die festen Rückstände am Filterpapier.

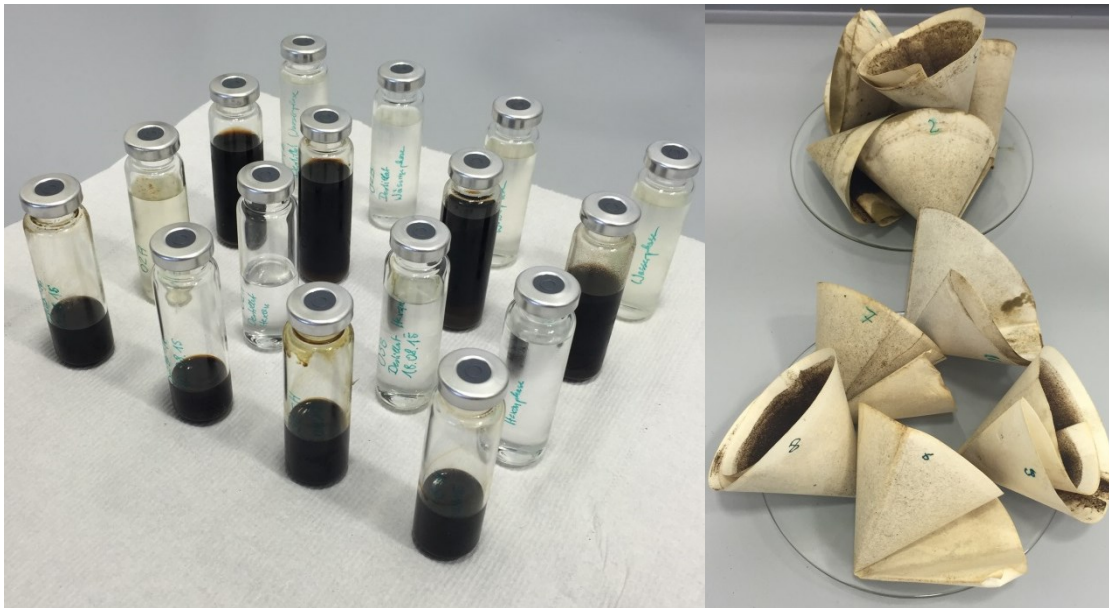


Abbildung 41: Proben der Versuchsreihe B (links: Probenvials mit bio-crude (1. Reihe), destilliertem Hexan (2. Reihe), wasserlöslichen Stoffe (3. Reihe) und destilliertem Wasser (4. Reihe); rechts: feste Rückstände am Filterpapier eines Versuches

4.3.2 Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung

In diesem Kapitel wird auf die vorgenommenen Messungen und die damit gewonnenen Daten eingegangen. An Hand eines Versuches bzw. eines Rechenbeispiels soll dem Leser erklärt und nachvollziehbar vermittelt werden, wie aus den gemessenen Größen die Ergebnisse berechnet wurden.

Alle vorgenommenen Einwaagen in dieser Arbeit wurden mit der gleichen Waage durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Präzisionswaage der Firma „Acculab sartorius group“ vom Typ „Atilon ATL 423I“. Sie kann bis zu 420 g wiegen und weist eine Genauigkeit von 0,001 g auf.

Für die Berechnung der Masse beziehungsweise der Ausbeute der festen Filtrerrückstände wurden die Filterpapiere gewogen. Ein Wiegedurchgang fand vor der Benutzung statt, der andere nach dem Filtrieren und einer Trocknungszeit von mindestens 48 Stunden im Laborabzug bei Raumtemperatur. Für die Berechnung der Masse wird die Differenz der Einwaage vorher und nachher gebildet. Durch Aufsummieren aller dieser Differenzen erhält man so die Masse der Stoffe, die durch das Filtrieren zurückgehalten wurden und nicht verdunstet sind. Diese werden als „feste Rückstände“ bezeichnet. Im Versuch 04B wurden insgesamt neun Filter verwendet. In Tabelle 14 sind die Einwaagen in Spalte zwei und drei eingetragen. Die Spalte vier berechnet sich aus der Differenz von Spalte zwei und drei. In

der letzten Zeile ist die Summe der jeweiligen Spalte angegeben. Wie schon beschrieben ergibt sich die gesamte Menge der festen Rückstände als Summe der Differenzen in Spalte vier mit 1,855 g für den vorliegenden Versuch 04B.

Tabelle 14: Berechnung der Masse an festen Rückständen aus der Filtration (Versuch 04B)

Filter-Nummer	Ausgangsmasse Filter [g]	Masse Filter + Rückstände getrocknet [g]	Differenz [g]
1	0,958	1,159	0,201
2	0,986	1,408	0,422
3	0,946	1,162	0,216
4	0,973	1,142	0,169
5	1,006	1,331	0,325
6	0,946	1,269	0,323
7	0,978	1,054	0,076
8	0,976	0,997	0,021
9	0,956	1,058	0,102
SUMME:	8,725	10,580	1,855

Die Berechnung der Masse an hexanlöslichen Destillationsrückständen erfolgt durch Subtraktion der Masse von Rundkolben und Siedesteinen vor der Destillation von der Masse des Rundkolbens mit Siedesteinen und Rückstand nach der Destillation. Es wurde beim Wiegen darauf geachtet, dass der Kolben beim Leerwiegen schon mit Schliff fett präpariert ist und das Wiegen jeweils bei Raumtemperatur erfolgt. In Tabelle 15 ist ein Berechnungsbeispiel für Versuch 04B dargestellt.

Tabelle 15: Berechnung der Masse an hexanlöslichen Stoffen (bio-crude) aus Versuch 04B

Masse Rundkolben leer [g]	Einwaage Siedesteine [g]	Gesamtmasse mit Probe und Siedesteinen nach Destillation [g]	Masse hexanlösliche Stoffe [g]
330,663	0,864	337,380	5,853

Die Berechnung der Masse an wasserlöslichen Stoffen erfolgt gleich wie die Ermittlung der Masse an hexanlöslichen Stoffen. Die Einwaagen und die berechnete Masse an wasserlöslichen Stoffen sind für Versuch 04B beispielhaft in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Berechnung der Masse an wasserlöslichen Stoffen aus Versuch 04B

Masse Rundkolben leer [g]	Einwaage Siedesteine [g]	Gesamtmasse mit Probe und Siedesteinen nach Destillation [g]	Masse wasserlösliche Stoffe [g]
289,295	0,928	295,453	5,230

Die Berechnung der Masse an produziertem Gas ist mit der Auswertung der FTIR-Daten verknüpft. Die Erklärung der Auswertung der FTIR-Daten erfolgt anschließend. Die Berechnung der Gas-Menge wird mit Hilfe der idealen Gasgleichung vorgenommen.

$$p * V = n * R * T$$

Formel 4-V

Formel 4-V stellt die Verknüpfung von Druck (p), Volumen (V), Stoffmenge (n), universeller Gaskonstante (R) und Temperatur (T) für ideale Gase dar. Formt man diese Gleichung um, so erhält man eine Beziehung für die Stoffmenge. n_{Ende} ist jene Stoffmenge, die sich nach dem Versuch als Gas im Gasraum ($V_{Gasraum}$) über den flüssigen Produkten befindet. $p_{Autoklav}$ ist der absolute Druck, der im Autoklaven zum Betrachtungszeitpunkt vorherrscht. Die Temperatur (T_{Ende}) ist die im Autoklaven herrschende Temperatur zum Betrachtungszeitpunkt.

$$n_{Ende} = \frac{p_{Autoklav,Ende} * V_{Gasraum}}{R * T_{Ende}}$$

Formel 4-VI

Die in Versuch 04B ermittelten Werte werden nun beispielhaft in die Formel 4-VI eingesetzt:

$$n_{Ende} = \frac{\left[(2,4bar + 1bar) * \left(\frac{10^5 Pa}{bar} \right) \right] * \left[(0,6l - 0,15l) * \left(\frac{1m^3}{1000l} \right) \right]}{\left[8,314 \frac{J}{mol} * K \right] * [16,3^\circ C + 273,15K]} = 0,063578mol$$

Um nun die Masse an Gas berechnen zu können, wird die mittlere molare Masse ($MM_{Produkt}$) des Kopfgases benötigt. Die Stoffmenge n_{Ende} setzt sich zusammen aus dem Produktgas und dem Prozessgas (Spülgas), welches vor dem jeweiligen Versuch zugegeben wird. Um also die Masse an gasförmigen Produkten zu berechnen, muss die Stoffmenge, welche sich schon zu Beginn als Gas im Autoklaven befindet, von dieser Stoffmenge abgezogen werden. Anschließend erhält man $m_{Produkt}$ durch Multiplikation mit $MM_{Produkt}$.

$$m_{Produkt} = (n_{Ende} - n_{Anfang}) * MM_{Produkt}$$

Formel 4-VII

n_{Anfang} erhält man mit Formel 4-VIII.

$$n_{Anfang} = \frac{p_{Autoklav,Anfang} * V_{Gasraum}}{R * T_{Anfang}}$$

Formel 4-VIII

Wenn man die Werte aus Versuch 04B einsetzt so erhält man folgende Beziehung.

$$n_{\text{Anfang}} = \frac{\left[(1 \text{ bar}) * \left(\frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \right) \right] * \left[(0,6 \text{ l} - 0,15 \text{ l}) * \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ l}} \right) \right]}{\left[8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}} * \text{K} \right] * [20,4^\circ\text{C} + 273,15 \text{ K}]} = 0,018438 \text{ mol}$$

Die mittlere molare Masse (MM_{Produkt}) des Produktgases berechnet sich nach Formel 4-IX. Dabei steht MM_i für die molare Masse des Stoffes „i“. c_i ist der Anteil des Stoffes am Produktgas, wobei nur jene Stoffe für die Berechnung der mittleren molaren Masse herangezogen werden, deren Anteil am Produktgas laut FTIR-Messung größer ist als 0,5 Prozent (Details siehe unten).

$$MM_{\text{Produkt}} = \sum_i MM_i * c_i$$

Formel 4-IX

Tabelle 17: Berechnung der mittleren molaren Masse des Produktgases mit Werten aus Versuch 04B

Stoff	molare Masse (MM_i) [g mol ⁻¹]	Anteil am Produktgas (c_i) [%]	Stoffmenge [mol]	anteilige molare Masse [g mol ⁻¹]
H ₂ O	18,02	40,36%	0,018218	7,27
CO ₂	44,01	44,02%	0,019869	19,37
Propen	42,08	9,67%	0,004365	4,07
CO	28,01	1,63%	0,000737	0,46
Propan	44,10	0,91%	0,000412	0,40
Ethan	30,07	0,72%	0,000324	0,22
SUMME:		97,31%		31,79

Tabelle 17 zeigt die Berechnung der mittleren molaren Masse beispielhaft anhand der Daten aus Versuch 04B. In Spalte zwei ist die molare Masse der Stoffe angegeben. In Spalte drei deren Anteil am Produktgas. Wie beschrieben werden nur jene Stoffe berücksichtigt, deren Anteil am Produktgas größer ist als 0,5 Prozent. Daraus ergibt sich auch, dass nur 97,31 % der Gase Einfluss finden, die restlichen 2,69 % werden vernachlässigt. Spalte vier zeigt die berechnete Stoffmenge des jeweiligen Gases. Sie ergibt sich durch Multiplikation von n_{Produkt} mit dem entsprechenden Anteil. Spalte fünf wird durch Multiplikation von Spalte zwei und drei berechnet. In der letzten Zeile wird die Summe der jeweiligen Spalte angegeben. Somit ergibt sich in Spalte fünf die mittlere molare Masse des Produktgases laut Formel 4-IX mit 31,79 g mol⁻¹

Setzte man nun die erhaltenen Werte aus Versuch 04B in Formel 4-VII ein, so erhält man die Masse an gasförmigen Produkten:

$$m_{Produkt} = (0,063578\text{mol} - 0,018438\text{mol}) * \frac{31,79\text{g}}{\text{mol}} = 1,434\text{g}$$

Nun folgt die Erklärung der Auswertung der FTIR-Daten und die Berechnung der Anteile am Produktgas, welche in Formel 4-IX verwendet werden:

Die Aufzeichnung und Interpretation der Messspektren des FTIR erfolgt mit der Software „Calcmet“ Version 12.15 (Gasmet Technologies). Diese Software erstellt eine Sicherungskopie jedes aufgenommenen FTIR-Messspektrums und eine Textdatei mit den gesammelten Messwerten (Konzentrationen) der zur Auswertung der Spektren vorgegebenen Spezies. Für jede Spezies wird dabei dokumentiert, welchen Wert die Messung ergibt, welche Einheit der Messwert hat (ppm oder Volumenprozent), ob sich der Messwert auf das feuchte oder trockene Gas bezieht und wieviel Restanteil im Gesamtabsorptionsspektrum der Gasmischung im Vergleich zum Spektrum des jeweils betrachteten Reinstoffes detektiert wurde. Der Restanteil gibt somit an, mit welcher Sicherheit der gesuchte Stoff im Spektrum anhand der entsprechenden Peaks erkannt wurde und ob es mögliche Querverbeeinflussung durch andere Gasbestandteile im Spektrum gibt. Als Messintervall wurde eine Sekunde gewählt. Dieser kurze Zeitraum erlaubt es, rasche Änderungen in der Gaszusammensetzung mitzuverfolgen, da dabei jeweils nur eine Sekunde lang ein Messspektrum aufgenommen bzw. abgespeichert wird und im Anschluss gleich das nächste Messintervall startet. Darüber hinaus werden in der Textdatei der aktuelle Volumenstrom und der Sauerstoff-Gehalt aufgezeichnet. Diese stammen von einem gekoppelten, zusätzlichen Sauerstoff-Detektor sowie einem externen Durchflussmesser.

Für die Verarbeitung dieser Daten erfolgt zunächst das Importieren der Textdatei in eine Microsoft Excel 2010 Datei. Anschließend werden die Spalten für die Einheit, den Bezug (trocken oder feucht) und den Rest entfernt. Als Ergebnis erhält man ein Tabellenblatt mit Rohdaten. Diese enthält Versuchsdatum, den Zeitpunkt des aufgenommenen Spektrums und die Messwerte jeder Spezies für diesen Zeitpunkt. Im nächsten Schritt wird ein Tabellenblatt „Berechnungen“ erstellt. Dabei wird zunächst die fortlaufende Versuchszeit berechnet. Dies ist jene Zeit, die seit dem Beginn der Messung für den jeweiligen Datensatz, also das Messspektrum, verstrichen ist. Sie berechnet sich mit Formel 4-X, wobei sich „j“ auf den Datensatz bezieht und der Index „real“ auf die tatsächliche Uhrzeit der Messdatenerfassung.

$$t_j = t_{real,j} - t_{real,1}$$

Formel 4-X

Um nun die Zeit zu berechnen, die seit der Aufzeichnung des jeweils vorhergehenden Messspektrums vergangen ist, also die Zeitspanne für die die gemessenen Konzentrationen gültig sind, wird Formel 4-XI eingesetzt. Dabei steht Δt_j für die Zeitspanne des Datensatzes j.

$$\Delta t_j = t_j - t_{j-1}$$

Formel 4-XI

Nun kann mit Hilfe von Δt_j und dem zugehörigen Wert des Volumenstroms \dot{v}_j das Gasvolumen berechnet werden, auf das sich die Konzentrationswerte beziehen. Für die Berechnung des Volumens der jeweiligen Spezies wird mit dem Konzentrationswert multipliziert, wobei die Einheit zu beachten ist. Je nach Spezies wurden Messungen in Volumsprozent und ppm durchgeführt.

$$v_{j,i} = \Delta t_j * \dot{v}_j * c_{j,i}$$

Formel 4-XII

Um nun die Gesamtvolumina jeder Spezies zu erhalten, wird $v_{j,i}$ für alle relevanten Datensätze aufsummiert. In Formel 4-XIII bezeichnet v_i somit das Gesamtvolumen der Spezies i. Die Datensätze werden von einem Datensatz e bis zum Datensatz f aufsummiert, wobei e jenem entspricht, ab dem die Messung des Prozessgases beginnt und f jenem Datensatz, ab dem die Messung beendet ist. Die Datensätze davor und danach werden nicht berücksichtigt, da es sich nur um Spülvorgänge der Messkette handelt. Gekennzeichnet ist dieser Zeitpunkt durch einen sprunghaften Anstieg der Konzentrationen. Die betreffenden Punkte werden individuell für jede Messung ausgelesen.

$$v_i = \sum_{j=e}^f v_{j,i}$$

Formel 4-XIII

Für die Berechnung von c_i aus Formel 4-IX wird v_i auf das gesamte Volumen aller gemessenen Gase bezogen.

$$c_i = \frac{v_i}{\sum v_i}$$

Formel 4-XIV

Die mit den oben gezeigten Formeln berechneten Daten sind auf dem beigefügten digitalen Datenträger zu finden. Es wurde für jeden Versuch eine eigene Excel-Datei erstellt. Für den Vergleich wurden die Ergebnisse in einer Datei zusammengefügt.

Für die Verarbeitung der aufgezeichneten Prozessparameter also Temperatur, Druck und Zeit, wurden die als Textdatei gespeicherten Informationen in eine Excel 2010 Datei importiert. Anschließend erfolgt das Auslesen der Datensätze, zwischen denen die HTL bei vorgegebener Temperatur stattgefunden hat. Dieses Ereignis wird als Versuchsfenster bezeichnet und befindet sich zeitlich zwischen der Aufheizphase und dem Zeitpunkt des

Abkühlens mit Kühlwasser. Um dieses Fenster einheitlich zu definieren wurden Regeln festgesetzt: Der Beginn ist jener Datensatz, bei dem die innere Temperatur des Autoklaven das erste Mal den Bereich der Solltemperatur Plus-Minus zehn Grad Celsius erreicht. Das Versuchsfenster endet mit dem Einschalten des Kühlwassers, was einen Temperaturabfall innerhalb von Minuten um mehr als 50 °C bedeutet.

Die folgenden Formeln und Berechnungen beziehen sich alle auf die Datensätze innerhalb des Versuchsfensters, von Datensatz „n“ bis „m“.

Die tatsächliche Versuchszeit ist die temporäre Länge des Versuchsfensters. Diese berechnet sich mit der Formel 4-XV

$$t_{tatsächlich} = t_m - t_n$$

Formel 4-XV

Dabei werden für t_m und t_n die Zeiten der entsprechenden Datensätze in Minuten eingesetzt.

Die tatsächliche Temperatur ist der Mittelwert aller Temperaturdatensätze im Versuchsfenster, die Größe f ist die Summe der Datensätze von n bis inklusive m:

$$T_{tatsächlich} = \frac{\sum_{i=n}^m T_i}{f}$$

Formel 4-XVI

Die minimale und maximale Temperatur werden mit Hilfe der Excel-Funktionen „MIN“ und „MAX“ aus den Datensätzen der Temperaturen von n bis m herausgelesen. Sie geben jeweils den kleinsten und größten Wert der betrachteten Daten an.

Die absolute mittlere Abweichung wird mit Formel 4-XVII berechnet.

$$T_{Abweichung} = \frac{\sum_{i=n}^m |T_i - T_{tatsächlich}|}{f}$$

Formel 4-XVII

Die Berechnungen für den tatsächlichen Druck, den maximalen Druck und die absolute mittlere Abweichung werden mit den gleichen Formeln und Operatoren wie oben beschrieben durchgeführt. Es werden dabei je die Druckdaten anstatt der Temperaturdaten der entsprechenden Datensätze n bis m verwendet.

Für die Berechnung des Brennwertes (HHV) wird die in Kapitel 3.4.2 Brennwertbestimmung vorgestellte Formel von Anastasakis und Ross (2011) verwendet. In diese Formel werden für die Komponenten die Ergebnisse der Elementaranalyse eingesetzt. Im Fall von Probe 02C ergibt sich so Formel 4-XVIII:

$$\begin{aligned}
 HHV &= 0,3491 * 77,44 + 1,1783 * 13,75 - 0,0151 * 1,30 \\
 &+ 0,1005 * 0,32 - 0,1034 * 7,37 - 0,0211 * 0,00 \\
 &= 42,27 \text{ MJ kg}^{-1}
 \end{aligned}$$

Formel 4-XVIII

Die Parameter H/C und O/C werden mittels Formel 4-XIX und einsetzen der jeweiligen Komponenten berechnet. Dabei steht MM_x für die molare Masse der Komponente x und K_x für den jeweiligen Massenanteil

$$X/C = \frac{K_x * MM_x}{K_C * MM_C}$$

Formel 4-XIX

Die Ausbeute der durch die HTL erhaltenen Produktfraktionen wird berechnet durch Bezug der Massen auf die Masse an trockener Algenbiomasse. Diese wurde nachträglich mittels Elementaranalyse untersucht und es wurde festgestellt, dass sich diese zusätzlich aus einem Ascheanteil und noch weiterem Wasser zusammensetzt. Dies wird in der vorliegenden Auswertung jedoch nicht berücksichtigt. Zur Berechnung der Ausbeute wird Formel 4-XX eingesetzt:

$$Y_{\text{Fraktion}}[\%] = \frac{m_{\text{Fraktion}}}{m_{\text{Algen nach der Trocknung}}}$$

Formel 4-XX

4.3.3 Auswertung der Ergebnisse

Die Einflüsse von Temperatur und Druck wurden in der Versuchsreihe „B“ untersucht. Da sich dabei noch Veränderungen am Versuchsprozedere ergaben und Schwierigkeiten aufgetreten sind, die eine Wiederholung der Versuche 01B und 04B notwendig machten, wurde entschieden, dass die Untersuchung der Einflüsse von Konzentration und Spezies in der späteren Versuchsreihe „C“ Eingang finden. Die gewonnen Daten aus der Versuchsreihe „C“ werden aber bereits an dieser Stelle präsentiert, sofern sie die Evaluierung von Prozessbedingungen betreffen.

4.3.3.1 Quantitative Ergebnisse betreffend Prozessbedingungen

In der nachfolgenden Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Versuche hinsichtlich der Variation von Prozessbedingungen angeführt.

Tabelle 19 gibt einen Überblick über die relativen Ausbeuten dieser Versuche.

Tabelle 18: Prozessdaten der Versuche zur Evaluierung von Prozessbedingungen

Versuchsnummer	Versuchsgegenstand	Zielhaltezeit		Zieltemperatur				maximaler Druck		
		tatsächliche Haltezeit		tatsächliche mittlere Temperatur	maximale Temperatur	absolute mittlere Abweichung	maximaler Druck	durchschnittlicher Druck	absolute mittlere Abweichung	
		[min]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[bar]	[bar]
01B	Spirulina, 275°C, 10%TS	60	63	275	277	287	5	71	62	4
02B	Spirulina, 300°C, 10%TS	60	56	300	290	301	6	89	73	9
03B	Spirulina, 325°C, 10%TS	60	52	325	314	323	4	116	103	7
04B	Spirulina, 350°C, 10%TS	60	58	350	348	351	3	164	156	6
01C	Spirulina, 275°C (WH), 10 %TS	60	62	275	275	286	3	68	57	2
02C	Spirulina, 350°C (WH), 10%TS	60	59	350	349	351	2	163	158	4
03C	Spirulina, 350°C, 20%TS	60	66	350	347	351	5	164	153	10
07C	Scenedesmus, 350°C, 10%TS	60	54	350	349	351	1	160	155	2

Tabelle 19: Relative Ausbeute der Versuche zur Evaluierung von Prozessbedingungen

Versuchsgegenstand	tatsächliche mittlere Temperatur	durchschnittlicher Druck	Filterrückstand	hexanlösliche Stoffe	wasserlösliche Stoffe	Gas
	[°C]	[bar]				
Spirulina, 275 °C, 10%TS*	277	62	22,59%	38,65%	41,14%	6,94%
Spirulina, 300 °C, 10%TS* **	290	73	24,53%	26,16%	33,75%	8,06%
Spirulina, 325 °C, 10%TS	314	103	18,41%	39,67%	43,95%	8,96%
Spirulina, 350 °C, 10%TS	348	156	12,62%	39,81%	35,57%	9,76%
Spirulina, 275 °C (WH), 10%TS	275	57	16,49%	26,32%	57,35%	9,37%
Spirulina, 350 °C (WH), 10%TS	349	158	11,46%	44,83%	38,04%	8,18%
Spirulina, 350 °C, 20%TS	347	153	21,11%	14,03%	30,44%	7,97%
Scenedesmus, 350 °C, 10%TS	349	155	23,13%	43,70%	18,40%	4,35%

*Bei Versuch 01B und 02B traten Probleme bei der Destillation auf. Hexan und Wasser wurden nicht vollständig abgetrennt, wodurch die Ausbeuten vermutlich niedriger anzusetzen sind.

**Durch einen Glasbruch ging Probe verloren die Ausbeuten an Filterrückständen, hexanlöslichen und wasserlöslichen Stoffen sind vermutlich höher anzusetzen.

4.3.3.2 Qualitative Ergebnisse betreffend Prozessbedingungen

In der nachfolgenden Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen ausgewählter Versuche bzw. des Ausgangsmaterials (Algenproben A-01 und A-08) dargestellt. Weiters folgen in den Abbildung 42 bis Abbildung 44 die Ergebnisse der Kopfgasanalysen.

Tabelle 20: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Versuche

Versuchsgegenstand	Elementaranalyse Massenanteile in [%]							H/C	O/C	Brennwert
	C	H	N	S	Rest (O)	Wasser	Asche	[mol mol ⁻¹]	[MJ kg ⁻¹]	
	Spirulina, 350°C (WH), 10%TS	77,44	13,57	1,30	0,32	7,37	-	-	2,08	0,07
Spirulina, 350°C, 20%TS	78,95	12,08	3,37	0,62	4,98	-	-	1,82	0,05	41,3
Scenedesmus, 350°C, 10%TS	80,81	14,16	1,04	0,36	3,63	-	-	2,08	0,03	44,5
Algen-Rohmaterial: (trockene Algenbiomasse)										
Probe A-08: Scenedesmus	45,15	6,99	6,42	0,51	25,21	6,16	9,56	1,84	0,42	21,1
Probe A-01: Spirulina	47,39	6,93	8,47	0,56	27,56	5,23	3,86	1,74	0,44	21,7

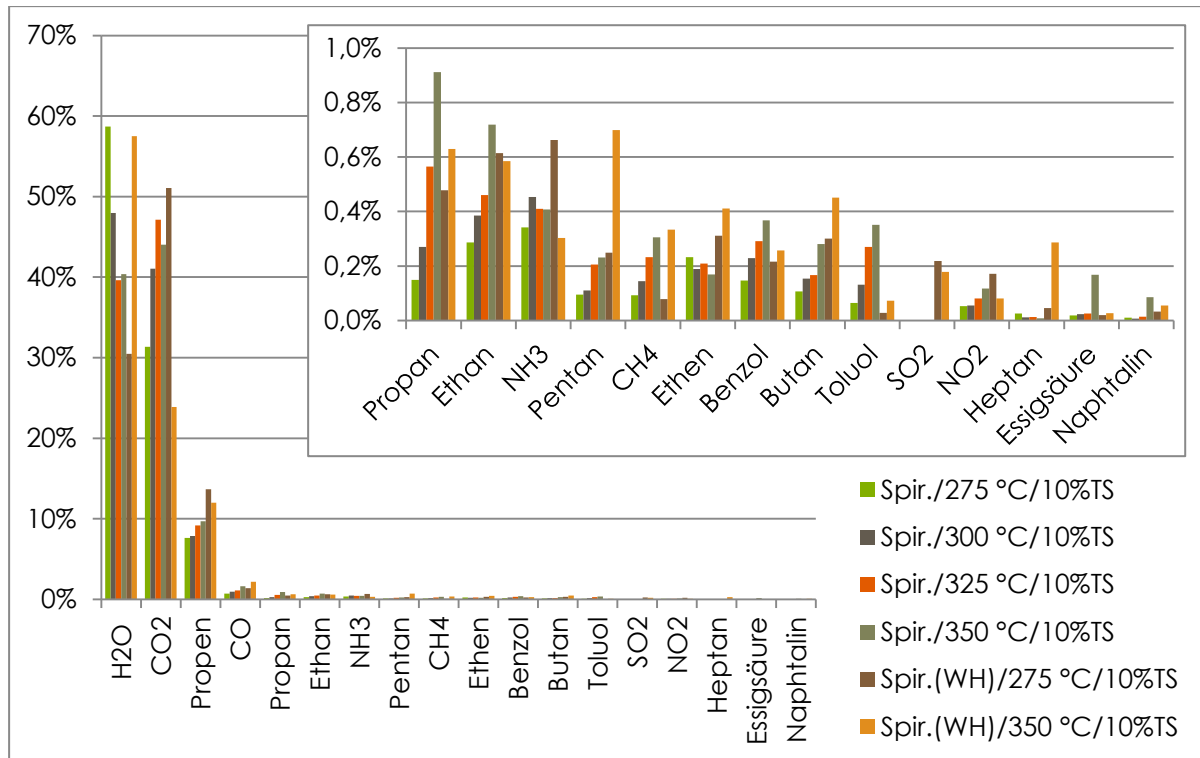


Abbildung 42: Relative Gaszusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit der HTL-Temperatur

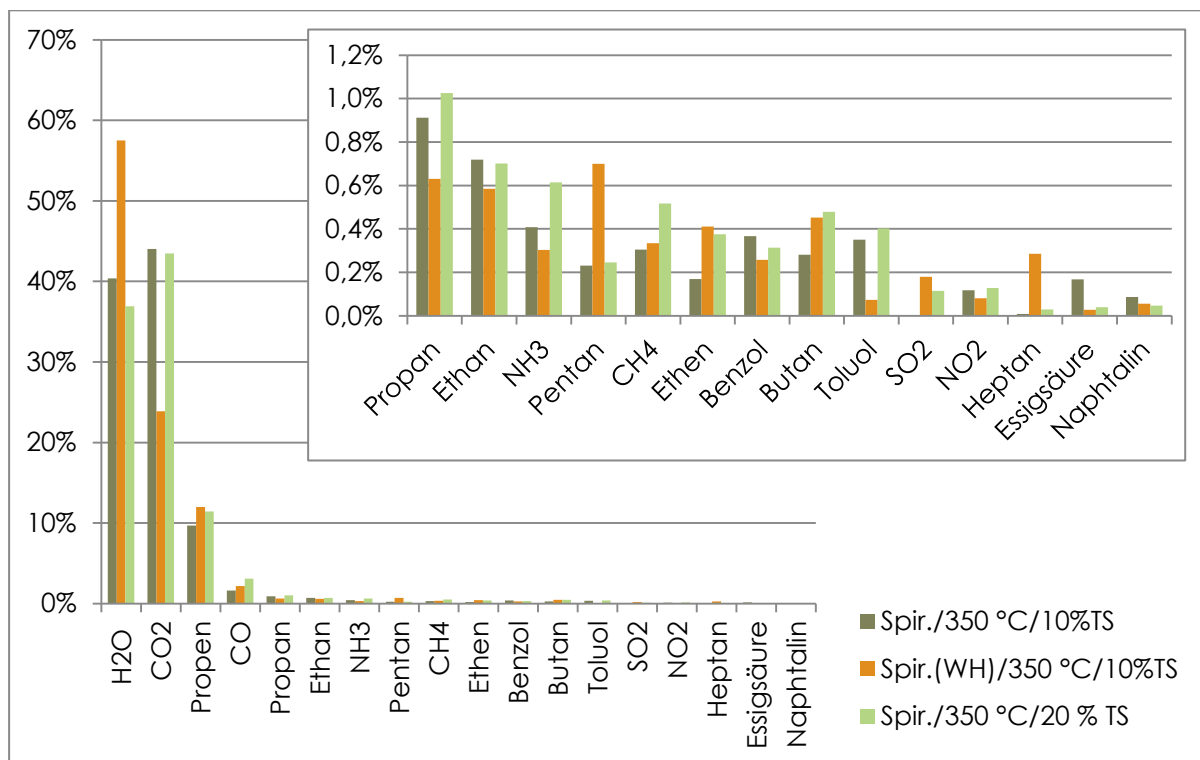


Abbildung 43: Relative Gaszusammensetzung des Produktgases bei unterschiedlicher Ausgangskonzentration

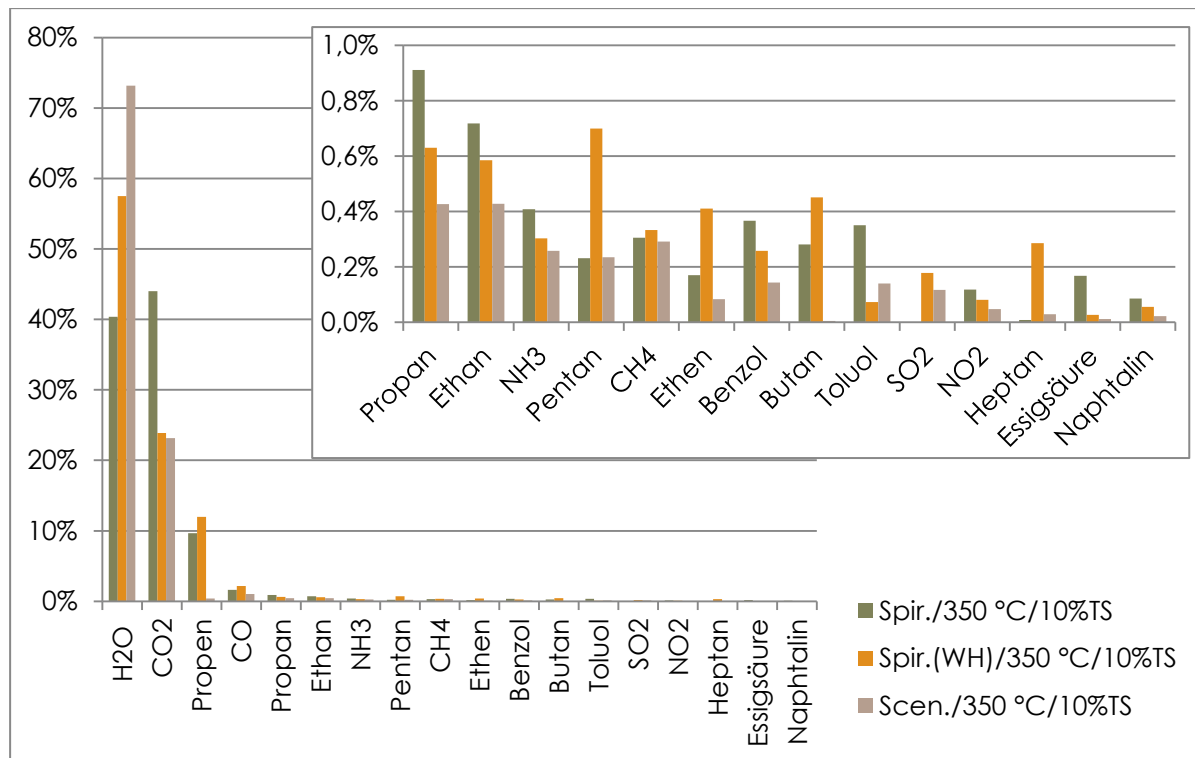


Abbildung 44: Relative Gaszusammensetzung der Versuche mit unterschiedlichen Algenstämmen

Die Chromatogramme der GC-MS-Analytik sind im Anhang angeführt.

4.3.4 Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse

Bei Betrachtung der Daten aus der Auswertung der Prozessparameter ist zu erkennen, dass eine Verbesserung hinsichtlich der Einhaltung der Sollparameter von Versuchsreihe „B“ zu Versuchsreihe „C“ stattgefunden hat (Tabelle 18). Die absolute mittlere Abweichung der Temperatur konnte von 3 bis 6 auf 1 bis 5 °C reduziert werden. Eine mögliche Erklärung dafür könnte in der Adaption der Haltezeit auf dem gewünschten Sollwert, welche in Reaktion auf das Trägheitsverhalten des Systems (Differenz der Innentemperatur zur Manteltemperatur) neu programmiert wurde, liegen. Dies hat wahrscheinlich auch zur Folge, dass bei Versuchen der Reihe „C“ die mittlere Temperatur besser der Sollwerttemperatur entspricht. Eine weitere Begründung ist darin zu sehen, dass die Regelungsparameter für einen Temperaturbereich um 350 °C optimal funktionieren, da sie für diesen Bereich werkseitig eingestellt wurden. So wurden Abweichungen der tatsächlichen mittleren Temperatur zur Zieltemperatur von 10 bis 11 °C auf 0 bis 3 °C verringert. Bei den Versuchen mit größter Ausbeute an hexanlöslichen Stoffen (=bio-crude), wurden die Prozessparameter „Haltezeit“ und „Solltemperatur“ sowohl in der Versuchsreihe „B“ als auch in der Versuchsreihe „C“ in hoher Übereinstimmung mit den Vorgaben eingehalten (Versuch 04B 350 °C und 02C Wiederholung 350 °C, Ausbeute: 39,8 und 44,8 %). Somit können Abweichungen in den Prozessparametern als mögliche Gründe für unterschiedliche

Ergebnisse der Ausbeuten und der qualitativen Untersuchungen als unwahrscheinlich erachtet werden.

Bei der Betrachtung der Ausbeute an verschiedenen Produktfraktionen (

Tabelle 19) muss folgendes beachtet werden: Wie schon als Kommentar in

Tabelle 19 angemerkt, kam es zu Abweichungen bei der der Verarbeitung der Proben 01B und 02B (275 und 300 °C). Bei 01C und 02B wurde die Destillation, also das Abtrennen der Lösungsmittel aus der Wasserphase und der Hexanphase, als unzureichend beobachtet. Auf Grund dessen wurde die Verwendung von Siedesteinen ab Versuch 03C eingeführt. Als Folge sind die Ausbeuten an hexanlöslichen und wasserlöslichen Stoffen im Vergleich zu den in der Literatur auffindbaren Werten für diese Temperaturen sehr hoch. Bei Versuch 02C kam es zum Bruch des Glaseinsatzes und damit verbunden zum Verlust von Probenmasse für die Bestimmung der Masse an Filtrerrückständen, hexanlöslichen und wasserlöslichen Stoffen. Die hier dargestellten Werte wurden durch Analyse des verbleibenden Probenmaterials gewonnen und müssten eigentlich höher sein.

Betrachtet man die Auswertung der Ausbeute-Ergebnisse lediglich aus der Versuchsreihe „B“ unter Berücksichtigung der beschriebenen Abweichungen, so kann festgestellt werden, dass die Streuung der Ergebnisse sehr hoch ist, wodurch kein eindeutiger Trend festzustellen ist. Eine Wiederholung der Versuche 01B und 04B (275 und 350°C) in der nachfolgenden Versuchsreihe „C“ sollte Daten zur Bestätigung der Ergebnisse liefern. Es zeigt sich allerdings, dass die Ausbeuten der einzelnen Phasen um bis zu 5 Prozentpunkte von den Daten aus der Versuchsreihe „B“ abweichen. Die in Versuchsreihe „B“ erkennbaren Tendenzen in Zusammenhang mit der Temperatur gehen daher in der Streuung der Werte unter. Es können daher nur folgende Aussagen zu den Ausbeuten getroffen werden: die Filtrerrückstände umfassen zwischen 12 und 24 % der Ausbeute, wobei kein eindeutiger Zusammenhang mit der Prozesstemperatur abzulesen ist. Die Ausbeute an hexanlöslichen Stoffen liegt zwischen 38 und 45 % bei höheren Temperaturen und 26 und 38 % bei niedrigeren Temperaturen. Die Ausbeute an wasserlöslichen Stoffen schwankt zwischen 33 und 57 % ohne erkennbaren Trend hinsichtlich der Prozesstemperatur. Die Gasausbeute liegt zwischen 7 und 10 %, wobei auch hier kein erkennbarer Temperaturtrend abzulesen ist. Es muss angenommen werden, dass das verwendete Verfahren nur bedingt aussagekräftige, quantitative Daten liefern kann. Zur Abschätzung von Temperaturtrends sind die Schwankungen der Einzelversuche untereinander zu hoch. Mögliche Gründe dafür liegen in der schwierigen Probengewinnung und -aufbereitung nach dem Autoklavieren bzw. in der heterogenen Zusammensetzung des biogenen Ausgangsmaterials. Eine weitere Fehlerquelle könnte die Verschleppung von Rückständen anderer Versuche sein, die bei der zweiten Versuchsreihe zu Beeinflussungen der Reaktion geführt haben könnten. Generell sind die Gesamtausbeuten teilweise höher bzw. unter 100% (

Tabelle 19). Die Gründe dafür liegen in den oben erwähnten Schwierigkeiten bei Probenahme und -analytik. Darüber hinaus kann es zur Bildung von Wasser oder zum

Einbau von Wasserstoff oder Sauerstoff aus dem Wasser in organische Moleküle gekommen sein.

Eine Erhöhung der Ausgangskonzentration von 10 auf 20 % TS führt zu einer Erhöhung der Filtrerrückstände von 12 auf 20 %. Dieser Wert liegt jedoch in der Schwankungsbreite der Einzelversuche, wodurch sich keine eindeutige Aussage dazu treffen lässt. Die Ausbeute an hexanlöslichen Stoffen verringerte sich hingegen auf 14 %, was dem niedrigsten Wert in den durchgeführten Untersuchungen entspricht und somit durchaus auffällig ist. Begründet ist dies möglicherweise darin, dass das Probengewinnungsverfahren und die Filtration nicht für derart große Mengen an Produktstoffen anwendbar sind. Die Produkte führten zu einer subjektiv beobachteten, höheren Anbackung von Probenmaterial im Autoklaven und den Einbauten. Dies führte auch bei gründlichster Abreinigung zu einem höheren Verlust an Probe. Die Menge an wasserlöslichen Stoffen ist im Vergleich dazu innerhalb des Bereiches der Streuungen, genauso wie die Ausbeute an Gas. Eine Behebung des Problems der schlecht abreinigbaren Anbackungen könnte die Wahl eines stärkeren Lösungsmittels darstellen. Dichlormethan, Ethanol oder Aceton würden möglicherweise eine bessere Abreinigung und Probengewinnung ermöglichen, stellen allerdings hohe Anforderungen an die nachfolgende Analytik bzw. Arbeitssicherheit (Dichlormethan).

Die Verwendung der Algenspezies *Scenedesmus* liefert im Vergleich zur der verwendeten Probe *Spirulina* eine größere Menge an Filtrerrückständen, aber mit 44 % auch eine sehr hohe Ausbeute an hexanlöslichen Stoffen. Der Anteil an wasserlöslichen Stoffen ist bemerkenswert gering und liegt unterhalb der Referenzwerte bzw. deren Streuung. Auch die Menge an produziertem Gas ist nur halb groß, wie die bei der Alge *Spirulina*.

Die Betrachtung der Daten aus der Elementaranalyse (Tabelle 20) gibt Aufschlüsse über den Verbleib der einzelnen Elemente im Prozess. Beim Ausgangsmaterial, den getrockneten Algenproben, ist ersichtlich, dass *Spirulina* im Vergleich zu *Scenedesmus* etwas mehr Kohlenstoff (47,39 vgl. mit 45,15 %) und Sauerstoff (27,56 % vgl. mit 25,21 %) enthält, in etwa gleich viel Wasserstoff und Schwefel, jedoch deutlich mehr Stickstoff (8,47 % vgl. mit 6,42 %). Die höheren Stickstoffwerte deuten auf einen höheren Proteingehalt von *Spirulina* im Vergleich zu *Scenedesmus* hin. Auch Restwasser und Asche konnten in den getrockneten Algenproben noch festgestellt werden. Dabei enthält die getrocknete Algenprobe von *Scenedesmus* um etwa 1 Prozentpunkt mehr Wasser und mehr als doppelt so viel Asche als *Spirulina*. Der Brennwert ist mit 21,2 und 21,7 MJ kg⁻¹ etwa gleich groß. Dies liegt daran, dass der Aschegehalt den unterschiedlichen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in der Berechnungsformel in etwa ausgleicht.

Wenn man die Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse der Algen A-01 und A-08 mit der Zusammensetzung des daraus entstehenden bio-crude vergleicht, so ist zu erkennen, dass je nach Prozessbedingungen der Massenanteil an Kohlenstoff von etwa 45 bis 47 % auf 77 bis 80 % erhöht wird. Auch der Wasserstoffanteil wird von ca. 7 auf 12 bis 14 % erhöht. Der Anteil an Stickstoff und Schwefel sowie von Sauerstoff wird hingegen bei allen Proben deutlich geringer. Mit der elementaren Zusammensetzung des bio-crude lässt sich auch

dessen Brennwert berechnen. Dieser stieg von $21,7 \text{ MJ kg}^{-1}$ auf $42,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ und ist damit etwa gleich groß wie der Literaturwert von natürlichem Rohöl ($42,7 \text{ MJ kg}^{-1}$, Anastasakis und Ross (2011)). Sowohl bei den erhaltenen bio-crude-Proben als auch bei den Ausgangsmaterialien lassen sich Unterschiede zwischen den untersuchten Algenstämmen *Scenedesmus* und *Spirulina* feststellen: so ist die Zunahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffanteils bei *Scenedesmus* höher als dies bei der Alge *Spirulina* der Fall ist. Weiters sind der Stickstoff- und Sauerstoffanteil geringer als bei *Spirulina*-Proben, was zu einem etwas höheren Brennwert als bei *Spirulina* bio-crude führt. Da der Sauerstoffanteil im *Scenedesmus* bio-crude nur ca. halb so groß wie der in dem *Spirulina* bio-crude ist, führt dies auch zu einem besseren O/C-Verhältnis. Der Schwefelanteil ist in etwa gleich groß. Auf Basis der Ergebnisse der Elementaranalysen führt die Verwendung von Biomasse der Alge *Scenedesmus* zu deutlich besseren Produktqualitäten hinsichtlich des Brennwertes, des Reststauerstoffs und des Anteils an Heteroatomen (N und S).

Betrachtet man die beiden Versuche mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration an *Spirulina* (10 % TS und 20 % TS), so kann festgestellt werden, dass der Kohlenstoff- und Wasserstoffanteil im erhaltenen bio-crude etwa gleich groß ist, jedoch erhöhte Stickstoff- und Schwefelgehalte festgestellt werden können. Während sich der Schwefelgehalt verdoppelt, verdreifacht sich der N-Gehalt nahezu. Dies könnte womöglich daran liegen, dass mehr höhermolekulare, organische Verbindungen in der Phase mit hexanlöslichen Stoffen auftreten, da deren Ausgangskonzentration entsprechend höher ist. Zudem könnten Proteine und deren Abbauprodukte bei höheren TS-Gehalten weniger gut abgebaut werden und daher vermehrt in der bio-crude-Phase verbleiben. Der Sauerstoffgehalt im bio-crude ist bei einer Konzentration von 20 % TS um ca. 2,4 Prozentpunkte geringer. Dies ergibt auch ein niedrigeres O/C-Verhältnis. Der Brennwert sinkt allerdings mit höherer TS-Konzentration auf Grund der höheren Massenanteile von Stickstoff sowie dem etwas geringeren Wasserstoffanteil von $42,3$ auf $41,3 \text{ MJ kg}^{-1}$.

Die Auswertung der Produktgaszusammensetzungen anhand der Daten aus der FTIR-Analyse zeigen einen großen Anteil von Wasser, CO_2 und Propen. Die Messwerte schwanken allerdings ähnlich stark wie die Daten der Ausbeuteberechnungen. Im Mittel ist bei allen Versuchen ein Anteil von etwa 45 % Wasser, 40 % CO_2 und 10 % Propen im Kopfgas feststellbar. Diese drei Hauptbestandteile machen nahezu 95% der gesamten Gaszusammensetzung aus. Weiters ist auffällig, dass sich die Anteile an Wasser und CO_2 scheinbar gegenseitig ergänzen: in Versuchen mit hohem Wasseranteil, wurde weniger CO_2 gemessen und umgekehrt. Die anteilmäßig geringen, aber doch messbaren, Komponenten sind CO mit 1 % danach folgen Propan, Ethan und NH_3 mit Anteilen unter 0,5 %. Auch CH_4 , Ethen, Benzol, Toluol, SO_2 und NO_2 konnten nachgewiesen werden, wobei deren Anteil unter 0,4 % liegt. Es wurden auch die Stoffe Pentan, Butan, Heptan, Essigsäure und Naphthalin untersucht, wobei deren Nachweis bzw. Identifikation nicht immer eindeutig war. Während der Versuchsreihe „B“ stieg die produzierte Menge an Propen mit steigender Temperatur ebenfalls an, was mit dem höheren Gasbildungspotential, das in der Literatur prognostiziert wird, übereinstimmt. Dieser Trend konnte in den Wiederholungsversuchen

auch beobachtet werden, jedoch verschwindet er in der Schwankungsbereite der viel höheren Werte bei den Wiederholungsversuchen. Die beschriebenen Gaszusammensetzungen beziehen sich auf die Ergebnisse mit dem Algenstamm *Spirulina*. Die Versuchsdaten mit *Scenedesmus* zeigen einen deutlich geringeren Anteil an Propen (0,5 % im Vergleich zu knapp 10 % bei *Spirulina*). Zudem wurde auch etwas weniger CO₂ produziert, hingegen stieg der Wassergehalt deutlich an. Als dritthäufigste Verbindung konnte CO mit Anteil von etwa 1% identifiziert werden. Bei den restlichen Spezies scheinen keine Veränderungen der Anteile aufzutreten, beziehungsweise bewegen sich diese in den üblichen Schwankungsbreiten der Ergebnisse der Gasanalytik.

GC-MS Untersuchungen wurden an allen bio-crude-Proben (Rückstände nach Destillation der Hexanphase) aus Versuchsreihe „B“ (Proben 01B-H, 02B-H, 03B-H und 04B-H) und an ausgewählten Proben der Versuchsreihe „C“ durchgeführt (Proben 02C-HR bis 07C-HR). Zusätzlich wurden bei Versuch 04B auch einzelne Proben der Destillate der Hexan- und Wasserphase analysiert (Proben 05B-H und 05B-W), um festzustellen, ob und in welchem Ausmaß gewisse Stoffe im Zuge der Destillation in die Wasser- bzw. gereinigte Hexanphase übergehen, welche eigentlich Bestandteile des Produktes bio-crude wären. Die am Kolben anhaftenden Rückstände aus der Destillation der Wasserphase bei Versuch 04B wurden in Ethanol gelöst und ebenfalls mittels GC-MS analysiert (Probe 04B-W Ethanol). Alle übergebenen Proben wurden vor der Analyse in die drei Fraktionen Alkohole, Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe getrennt. Die in diesem Abschnitt diskutierten Chromatogramme sind im Anhang dargestellt.

Das Chromatogramm des Hexan-Destillates (05B-H) zeigt, dass nur ein geringer Anteil des bio-crude mit Hexan abgetrennt wird - von ca. 10 g Probe des destillierten Lösungsmittels blieben nach der Probenaufbereitung am Lehrstuhl für Erdölgeologie ca. 0,68 mg als Rückstand übrig, welche analysiert wurden. In der Probe finden sich hauptsächlich n-C₁₇, 16:0 und 18:1 n-Fettsäuren sowie Squalen, deren Vorhandensein im Destillat wahrscheinlich mit dem hohen Anteil im bio-crude selbst in Verbindung steht. Das Chromatogramm der Probe aus dem Wasserdestillat (Probe 05B-W) zeigt ebenfalls Anteile an n-C₁₇ und 16:0 n-Fettsäuren. Darüber hinaus treten aber auch Methyl-Phenole und aromatische Heterocyklen (Indol) bzw. sekundäre Amine auf (Piperidin). Auffällig ist bei dieser Probe die Menge an unidentifizierten Peaks im Bereich zwischen 10 und 25 Minuten Verweilzeit. Im in Ethanol gelösten Rückstand der Wasserdestillation sind im Wesentlichen ähnliche Verbindungen wie in den übrigen bio-crude-Proben der Serie „B“ zu finden. Auffällig ist das Vorhandensein von Palmitinsäuremethylester und Dimethyl-Pyrrolidinon, welche in den anderen Proben nicht identifiziert werden konnten. In Summe kann davon ausgegangen werden, dass mit den einzelnen Destillatphasen nur geringe Mengen an Produkt bzw. bio-crude-Bestandteilen ausgetragen werden und verloren gehen.

Bemerkenswert ist im Zusammenhang mit den GC-MS-Analysen im Allgemeinen, dass sich bei allen Proben der Versuchsreihe „C“ vorwiegend in der Alkoholfraktion ein starkes Hintergrundrauschen der Chromatogramme mit einer Spitze im Bereich von 30 Minuten Verweilzeit zeigte, welches in den Chromatogrammen der Versuchsreihe B nicht vorhanden

ist. Weiters sind bei den Alkoholen auch Substanzen im Bereich der Molekülfraction von 10 bis 25 Minuten Verweilzeit aufzufinden, wohingegen in den Analysenergebnissen der Proben der Versuchsreihe B diese Peak-Gruppe praktisch nicht detektiert wird. Es besteht hier möglicherweise ein Zusammenhang mit einer Änderung der Proben-Vorbehandlung. Bei Proben der Versuchsreihe „B“ könnten diese Stoffe (kleiner C_{15}) effektiver abtrennt worden sein. Betrachtet man nur die Chromatogramme der Proben mit zunehmender Versuchstemperatur (01B-H bis 04B-H), so können in der Alkohol-Fraktion in allen Proben Phytol und Derivate davon festgestellt werden. Die Peak-Höhe ist bei Probe 02B-H (Versuchstemperatur 300°C) am höchsten und sinkt in den Proben bis 350°C ab. Auch C_{12} -, C_{16} -, C_{18} - und C_{20} -Alkohole können festgestellt werden, wobei mit steigender Temperatur die Peak-Höhen der identifizierten Stoffe absinken.

Innerhalb der Fraktion der Kohlenwasserstoffe zeigt sich ein Auftreten von mehreren Stoffen in einem sehr engen Bereich des Chromatogramms (20 bis 33 Minuten). Es können C_{15} -, C_{16} - und vorherrschend C_{17} -n-Alkane sowie untergeordnet n-Alkene festgestellt werden. Auch C_{16} -iso-Alkane sind nachweisbar. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffphase ändert sich mit der Versuchstemperatur aus qualitativer Sicht praktisch nicht und aus quantitativer Sicht nur leicht, wobei in allen Proben C_{17} -n-Alkane die Hauptspezies sind.

Die Chromatogramme der Fettsäuren-Fraktion weisen zwei bedeutende Peakgruppen auf: die erste zeigt das Vorhandensein von 16:0 (Hauptspezies) und 16:1 n-Fettsäuren, die zweite das von 18:0, 18:1, 18:2 Fettsäuren an. Auch bei den Fettsäuren scheint es keine Veränderung der vorkommenden Stoffe bzw. deren Anteile mit der Temperatur zu geben.

Ein Vergleich der Chromatogramme der Versuche mit 10 und 20 % TS (02C-HR und 03C-HR) zeigt keine wesentliche Veränderung in der stofflichen Zusammensetzung. Allerdings wurde hier in der Fraktion der Fettsäuren einen gewissen Anteil an n- C_{17} festgestellt, welcher bei steigender TS-Konzentration zunimmt. Dies deutet auf eine unvollständige Auftrennung der Fraktionen Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren hin.

Ein Vergleich der Chromatogramme der bio-crude-Proben der Algen-Stämme *Spirulina* (02C-HR) und *Scenedesmus* (07C-HR) zeigt eindeutige stoffliche Unterschiede: in der Alkoholfraktion werden bei *Scenedesmus* wesentlich weniger C_{16} -, C_{18} - und C_{20} -Alkohole festgestellt, dafür findet sich eine neue Peak-Gruppe im Bereich zwischen 50 und 60 Minuten. Es handelt sich dabei unter anderem um Ergosterin und Stigmasterin, welche beide zur Gruppe der Sterine (Lipide der Zellmembran) gezählt werden. Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe weist bei Probe 07C-HR (*Scenedesmus*) einige nicht identifizierte Peaks im Bereich 40 bis 55 Minuten auf. Der Peak an C_{15} -n-Alkenen ist bei *Scenedesmus* im Vergleich zu *Spirulina* deutlich höher und liegt auf nahezu einer Höhe mit dem C_{17} -n-Alkan Peak und den Alkylcyclohexanen ähnlich hoch. Das Chromatogramm der Fettsäuren-Fraktion zeigt eine deutliche Erhöhung des Peaks für die 18:x-n-Fettsäuren, welcher bei *Scenedesmus* ähnlich ausgeprägt ist wie der 16:0 n-Fettsäurepeak. Weiters treten untergeordnet auch einige unidentifizierte Peaks im Bereich ab 45 Minuten auf, die bei *Spirulina* bio-crude nicht in der Fettsäure-Fraktion in Erscheinung treten.

Zusammenfassend zeigt die GC-MS-Analyse, dass unterschiedliche Versuchstemperaturen bzw. TS-Gehalte der Einwaage auf die qualitative Zusammensetzung des produzierten bio-crude wenig Einfluss haben. Die Zusammensetzung wird erst durch Änderung des Ausgangsmaterials bzw. des verwendeten Algenstammes beeinflusst. Die Wahl des Algenstammes spielt demnach für die Qualität des produzierten bio-crude eine entscheidende Rolle.

Auf Grund der Daten der bisherigen Versuche wurden die Prozessparameter für die Versuche zur Untersuchung der katalytischen Wirkung ausgewählt. Eine Prozesstemperatur von 350 °C, die einen Prozessdruck von 150 bis 165 bar ergibt, wird angewendet, die Haltezeit bleibt mit 60 min unverändert. Als Konzentration der Ausgangssuspension werden 10 % TS gewählt, da bei der Herstellung der Suspension und der Produktaufbereitung eine gute Verarbeitbarkeit gegeben ist. Der Zusatz von heterogenen Katalysatoren würde eine 20 % TS Suspension weiter verdicken und so das Befüllen und Abreinigen des Autoklaven erschweren. Für die Versuche wurde der Algenstamm *Spirulina* verwendet, da die Alternativkultur *Scenedesmus* erst zu einem späteren Zeitpunkt zur Verfügung stand.

4.4 Variation der Gasatmosphäre und Einsatz von heterogenen Katalysatoren

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche mit veränderter Gasatmosphäre (Argon statt N₂) sowie beim Einsatz heterogener Katalysatoren (Zeolith „ZSM5“ und Montmorillonit) angeführt.

4.4.1 Versuchsziel

Im Rahmen dieser Versuche soll der Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren und einer anderen Prozessatmosphäre untersucht werden. Dabei wird das Hauptaugenmerk sowohl auf die Veränderung der Ausbeute als auch auf mögliche qualitative Veränderungen gelegt werden. Zusätzlich sollen mittels Elementaranalyse Daten über die Beschaffenheit des bio-crude gewonnen werden.

Als heterogene Katalysatoren kommen ein Fluid-Catalytic-Cracking-Katalysator (Zeolith „ZSM5“) sowie ein Tonmineral (Bentonit MED® mit Montmorillonitanteil 90-95 %) zum Einsatz. Beide Versuche werden mit Stickstoff als Prozessgas durchgeführt. Ein weiterer Versuch soll mit Argon als Prozessgas durchgeführt werden. Weiters ist das Ziel dieser Versuche, routinierter und standardisierter zu arbeiten und so die Vergleichbarkeit der gewonnenen Daten zu verbessern.

4.4.2 Aufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau und die Durchführung entsprechen den Informationen, die in Kapitel 4.3.1 Aufbau und Durchführung angeführt wurden. Folgende Veränderungen wurden vorgenommen:

- Die in Kapitel 4.1.1 beschriebene Herstellung der Suspension wurde geändert: hier erfolgt eine Herstellung in einem 250 ml Becherglas, wobei zunächst die entsprechende Menge an Algen-Chips eingewogen wird, um den gewünschten TS-Gehalt von 10 % zu erreichen. Anschließend wird auf einem Uhrglas die Menge an Katalysator eingewogen, welche untersucht werden soll (Abbildung 45). In den Fällen der Feststoffkatalysatoren waren dies 50 % der Algen-Trockenmasse. Anschließend wurde der Katalysator den Algen zugegeben und die trockene Mischung mit destilliertem Wasser auf 80 % der Gesamtprobenmasse aufgefüllt. Die folgenden Schritte entsprechen wieder dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Prozedere, wobei als nächster Schritt das Homogenisieren folgt.

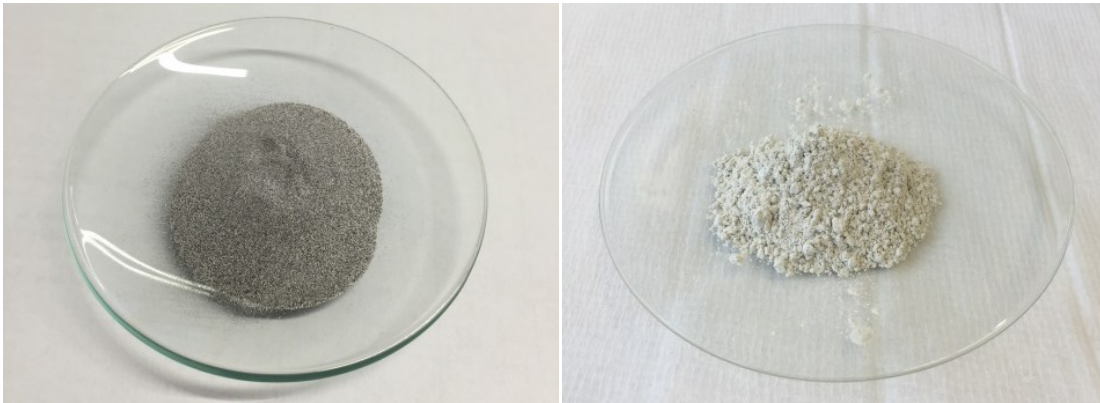


Abbildung 45: Pulverförmige Katalysatoren vor der Herstellung der Suspension; Rechts: Montmorillonit; Links: FCC-Katalysator „ZSM5“

- Von beiden pulverförmigen Katalysatorproben wurden Teilproben entnommen und die Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer (HELOS) am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.4.4.1.
- Auf Grund der Katalysatoren ergaben sich Änderungen in der Durchführung von Kapitel 4.3.1.3 Probengewinnung und Phasentrennung. Beim Abreinigen der Autoklaven-Teile und der Entnahme der Reaktionsprodukte aus der Bombe wurde darauf geachtet, möglichst keinen festen Katalysator zu werfen. Aus diesem Grund wurde mehr Spüllösung (1:1 n-Hexan und Wasser) eingesetzt als in den Versuchen ohne Katalysator. Anschließend erfolgte das gründliche Nachreinigen der Reinigungsutensilien selbst. Es ergab sich dadurch eine höhere Menge an zu filtrierender Probe als bei den Versuchen ohne Katalysator. Abbildung 46 zeigt die anhaftenden Reaktionsprodukte (bio-crude und Katalysator) und soll verdeutlichen, warum sich die Abreinigung entsprechend schwieriger gestaltet.



Abbildung 46: Anhaftendes Produkt-Katalysatoren-Gemisch an der Kühlspirale bei Versuch 05C

- Bei der Filtration des Produktes mussten durch die höhere Menge an Spüllösung mehr Filterpapiere eingesetzt werden, da der zusätzliche Feststoff das Verschließen der Filter zu begünstigen scheint. Es ergab sich jedoch eine verbesserte (raschere) Filtration, vermutlich durch den sich bildenden Kuchen aus Katalysator und festen Reaktionsprodukten auf dem Filterpapier.
- Die Trocknungszeit der Filter nach abgeschlossener Filtration wurde nicht verändert. Bei der Auswaage konnten entsprechend größere Mengen an Rückständen beobachtet werden.

4.4.3 Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung

Die Rechengänge für die Auswertung der Massen sowie der Prozessdaten und FTIR-Daten entsprechen den Rechengängen, wie sie in Kapitel 4.3.2 Beschreibung der Mess- und Rechengänge für die Auswertung beschrieben wurde. Bei der Auswertung der Massen wurde zur Berechnung der Filtrerrückstände angenommen, dass sich diese aus 100 % der hinzugefügten Katalysatoren-Masse und den Rückständen der durch die HTL veränderten Algen bestehen. Es wurden also die Masse an Katalysatoren von der Differenz-Menge der Filterauswaagen abgezogen, um die Masse an Filtrerrückständen zu erhalten.

4.4.4 Auswertung der Ergebnisse

4.4.4.1 Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren

In den folgenden Abbildungen (Abbildung 47 und Abbildung 48) und Tabellen (Tabelle 21 und Tabelle 22) sind die Ergebnisse der Korngrößenbestimmung mittels Lasergranulometer für die beiden eingesetzten Katalysatoren angeführt.

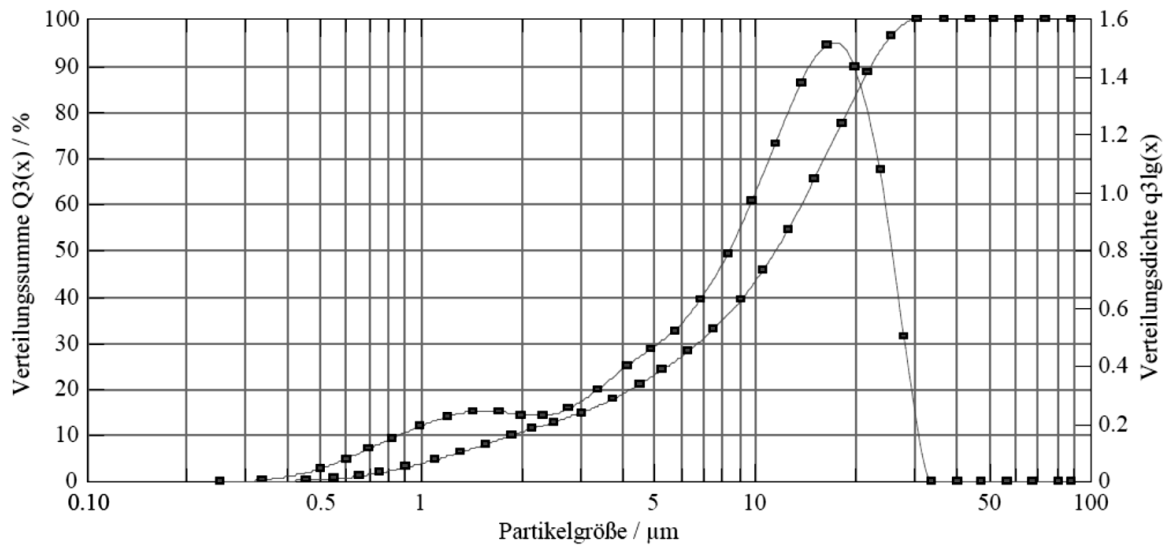


Abbildung 47: Korngrößenverteilung des Katalysators „Montmorillonit“

Tabelle 21: Ergebnisse der Korngrößenverteilungsmessung des Katalysators „Montmorillonit“

Analysewert		Wert	Einheit
Zehnprozent-Durchmesser	X_{10}	1,91	μm
Fünfzigprozent-Durchmesser	X_{50}	11,54	μm
Neunzigprozent-Durchmesser	X_{90}	22,43	μm
Sauterdurchmesser	SMD	5,00	μm
Volumenspezifische Oberfläche	S_v	1,20	$\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
„Volume mean diameter“	VMD	11,95	μm
Massenspezifische Oberfläche	S_m	11998,16	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$

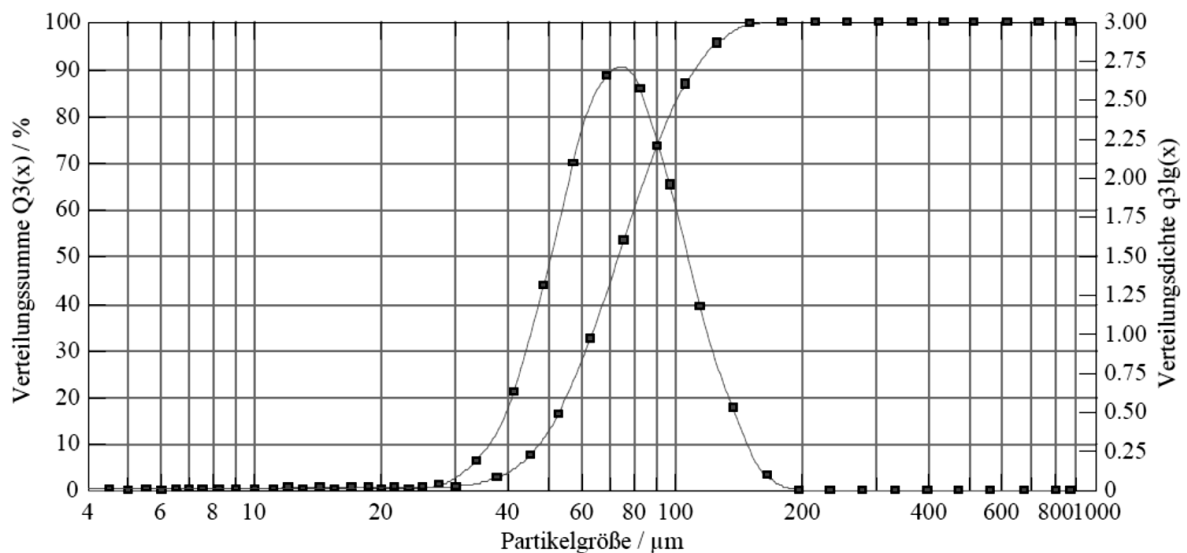


Abbildung 48: Korngrößenverteilung des Katalysators „Zeolith ZSM5“

Tabelle 22: Ergebnisse der Korngrößenverteilungsmessung des Katalysators „Zeolith ZSM5“

Analysewert		Wert	Einheit
Zehnprozent-Durchmesser	X_{10}	47,19	μm
Fünfzigprozent-Durchmesser	X_{50}	73,23	μm
Neunzigprozent-Durchmesser	X_{90}	113,27	μm
Sauterdurchmesser	SMD	68,10	μm
Volumenspezifische Oberfläche	S_v	0,09	$\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$
„Volume mean diameter“	VMD	77,00	μm
Massenspezifische Oberfläche	S_m	881,05	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$

4.4.4.2 Quantitative Ergebnisse der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren

Die Versuche 04B und 02C sind in den folgenden Tabellen als Vergleichsversuche angeführt und wurden bei 350 °C und 10 % TS-Gehalt durchgeführt. Im Versuch 04C wurde Argon als Prozessgas eingesetzt. Alle anderen Parameter wurden gleich gehalten. Im Versuch 05C wurde Montmorillonit als Katalysator zugesetzt, im Versuch 06C ZSM5 Zeolith. Bei allen Versuchen wurden Algen vom Stamm *Spirulina* verwendet (Probe A-01).

Tabelle 23: Prozessdaten und Produktmassen der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren

Versuch	Versuchsgegenstand	Zielhaltezeit	tatsächliche Haltezeit	Zieltemperatur	tatsächliche mittlere Temperatur	minimale Temperatur	maximale Temperatur	absolute mittlere Abweichung	maximaler Druck	durchschnittlicher Druck	absolute mittlere Abweichung
		[min]	[min]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[bar]	[bar]	[bar]
04B	Spirulina, 350°C, 10%TS	60	58	350	348	314	351	3	164	156	6
02C	Spirulina, 350°C (WH), 10%TS	60	59	350	349	339	351	2	163	158	4
04C	<i>Spirulina</i> , 350°C, 10%TS, Argon*	60	56	350	348	341	351	2	149	117	14
05C	Spirulina, 350°C, 10%TS, Montmorillonit	60	55	350	346	344	348	1	156	152	2
06C	Spirulina, 350°C, 10%TS, ZSM5	60	52	350	349	342	353	1	160	151	5

*Druckangabe nicht korrekt durch Störung des Druckmessumformers

Tabelle 24: Relative Ausbeute der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren

Versuchsgegenstand	tatsächliche mittlere Temperatur	durchschnittlicher Druck	Filterrückstand	hexanlösliche Stoffe	wasserlösliche Stoffe	Gas
	[°C]	[bar]	[g/g Algenbiomasse, trocken]			
Spirulina 350 °C, 10%TS	348	156	12,62%	39,81%	35,57%	9,76%
Spirulina 350 °C (WH), 10%TS	349	158	11,46%	44,83%	38,04%	8,18%
<i>Spirulina</i> 350 °C, 10%TS, Argon*	348	117	19,37%	27,77%	24,77%	9,29%
Spirulina 350 °C, 10%TS, Montmorillonit	346	152	11,19%	34,43%	15,86%	8,27%
Spirulina 350 °C, 10%TS, ZSM5	349	151	20,57%	36,06%	18,62%	9,84%

*Druckangabe nicht korrekt auf Grund einer Störung des Druckmessumformers

4.4.4.3 Qualitative Ergebnisse der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren

In Tabelle 25 und Abbildung 49 sind die qualitativen Ergebnisse der Versuche mit den Katalysatoren dargestellt.

Tabelle 25: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Versuche

Versuchs-gegenstand	Elementaranalyse Massenprozent [%]							H/C [mol mol ⁻¹]	O/C [mol mol ⁻¹]	Brennwert [MJ kg ⁻¹]
	C	H	N	S	Rest (O)	Wasser	Asche			
Spirulina, 350°C (WH), 10%TS	77,44	13,57	1,30	0,32	7,37	-	-	2,08	0,07	42,3
Spirulina, 350°C, 10%TS, Argon	80,29	13,74	1,61	0,38	3,98	-	-	2,03	0,04	43,8
Spirulina, 350°C, 10%TS, Montmorillonit	80,53	14,03	1,34	0,32	3,78	-	-	2,07	0,04	44,3
Spirulina, 350°C, 10%TS, ZSM5	80,52	13,95	1,48	0,34	3,71	-	-	2,06	0,03	44,2

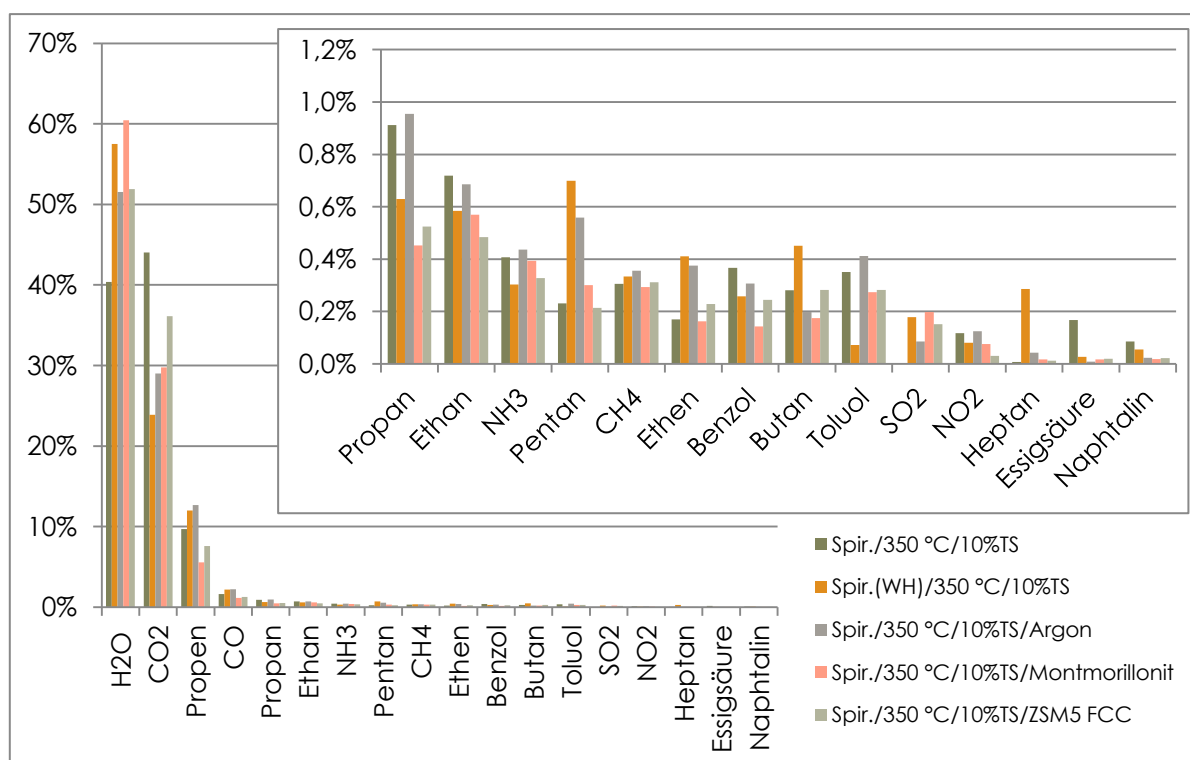


Abbildung 49: Gaszusammensetzung der Katalysatoren-Versuche

Die Chromatogramme der GC-MS Analyse der Proben aus den Versuchen mittels Katalysatoren sind im Anhang angeführt.

4.4.5 Diskussion der Ergebnisse und Erkenntnisse

Die Betrachtung der Prozessparameter zeigt, dass die gewünschten Sollparameter von 350 °C und 60 Minuten Haltezeit mit geringen Abweichungen eingehalten wurden. So betrug die maximale Abweichung bei Versuch 05C 4 °C, bei allen anderen lediglich 1 bis 2 °C. Auch die maximal erreichte Temperatur liegt mit 348 °C etwas unter der sonst maximal erreichten Temperatur von 351 °C. Hervorzuheben ist, dass die Messdaten des Druckes von Versuch 04C nicht dem tatsächlichen Druck entsprechen dürften. Vermutlich hervorgerufen durch Ablagerungen auf dem Druckmessumformer wurde hier im Mittel nur ein Druck von 117 bar gemessen. Es wurde beobachtet, dass nach Erreichen der Versuchstemperatur und einem Druck von 149 bar der Messwert abfiel und sich eine widersprüchliche Anzeige zur analogen Druckanzeige einstellte. In Verbindung mit den Erfahrungen aus den anderen Versuchen, ist davon auszugehen, dass der aus den Daten berechnete mittlere Druck nicht dem tatsächlichen Druck entspricht. Die Fehlfunktion des Druckmessumformers konnte durch Reinigung mit Ethanol und neukalibrieren behoben werden. Der durchschnittliche Druck bei den anderen Versuchen liegt zwischen 150 und 156 bar. Die absolute mittlere Abweichung der Temperaturen betrug maximal 3 °C und die absolute mittlere Abweichung des Druckes maximal 5 bar. Es traten also wesentlich geringere Schwankungen im Versuchsfenster auf als bei den Versuchen der Reihe B.

Die berechneten Werte der Ausbeuten für Filtrerrückstände, hexanlösliche Stoffe, wasserlösliche Stoffe und Gas weisen in den beiden Vergleichsversuchen 04B und 02C eine Schwankungsbreite von etwa 5 Prozentpunkten auf. Die Ausbeuteergebnisse unter Verwendung von Argon als Prozessatmosphäre zeigt eine Erhöhung der Ausbeute an Filtrerrückständen um etwa 7 Prozentpunkte auf 19 % im Vergleich zu den Versuchen unter N₂-Atmosphäre. Die Ausbeute an Hexan- und wasserlöslichen Stoffen sinkt auf knapp 28 und 25 % und liegt damit deutlich unter den Vergleichsversuchen mit Stickstoff. Allerdings ist auch die Gesamtausbeute mit knapp 81 % wesentlich geringer als bei den Vergleichsversuchen, weshalb es hier möglicherweise zu Verlusten im Zuge der Probenahme gekommen ist. Die Gas-Ausbeute zeigt sich unverändert im Vergleich zu den Referenzversuchen. Unter Verwendung von Argon-Atmosphäre sollte daher noch genauer überprüft werden, ob sich der Stickstoff an den Flüssigreaktionen beteiligt und es zu einer unterschiedlichen Stickstoff-Konzentration im bio-crude kommt. Effekte auf die quantitative Produktzusammensetzung waren nicht erwartet. Es müssten weitere Wiederholungsversuche durchgeführt werden, um zu überprüfen, ob die veränderten Mengen an Produkt-Fractionen in einem Zusammenhang mit der Argon Atmosphäre stehen, oder ob es sich bei den Ergebnissen um Ausreißer bzw. probenahmebedingte Schwankungen handelt.

Die Verwendung von Montmorillonit als heterogener Katalysator führte zu einer Ausbeute an Filtrerrückständen, die den Referenzversuchen entspricht. Mit 34 % Ausbeute wurde etwas weniger bio-crude erzielt als bei den Referenzversuchen. Die Ausbeute an wasserlöslichen Stoffen ist mit 16 % äußerst niedrig. Diese beiden Ausbeuten könnten in Zusammenhang mit der subjektiven Beobachtung stehen, dass der Montmorillonit Katalysator beim Filtrieren des

Reaktionsproduktes eine Art Filterkuchen gebildet hat. Vor allem die Ausbeute an wasserlöslichen Stoffen könnte ein Indiz dafür sein, dass diese Stoffe besser bzw. nahezu vollständig durch die Filtration abgetrennt bzw. adsorptiv am Filterkuchen gebunden wurden. Eine Untersuchung der Filtrerrückstände auf deren Zusammensetzung könnte darüber mehr Informationen liefern. Diese Theorie steht im Einklang mit Daten der Siebanalyse der beiden verwendeten, heterogenen Katalysatoren. Dabei wurde festgestellt, dass der verwendete Montmorillonit in Pulverform eine ungefähr zehn Mal größere volumenspezifische Oberfläche aufweist als der ZSM-5 Zeolith ($11998 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ zu $881 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$). Weiters fällt auf, dass sich die Partikelzusammensetzung des Montmorillonit offensichtlich aus einer Gruppe sehr feiner Partikel um $1 \mu\text{m}$ Größe und einer zweiten Gruppe um $20 \mu\text{m}$ zusammensetzen dürfte (bimodale Verteilung). Der ZSM-5 Zeolith weist hingegen eine ausgeprägte Verteilungskurve um einen mittleren Partikeldurchmesser von $73 \mu\text{m}$ auf. Des Weiteren ist subjektiv zu beobachten, dass der Montmorillonit besser mit dem Prozessmedium benetzbar sein dürfte als der Zeolith.

Die Ausbeute an Produkten unter Verwendung von ZSM-5 Zeolith zeigen eine deutliche Erhöhung der Ausbeute an festen Rückständen, was mit einer besseren Probenrückgewinnung zusammenhängen könnte, die auch durch die höhere Gesamtausbeute bestätigt wird (rund 85 % bei ZSM-5 im Gegensatz zu 69 % bei Montmorillonit). Die Ausbeute an hexanlöslichen Stoffen und wasserlöslichen Stoffen liegt in der Größenordnung, die auch beim Montmorillonit festgestellt wurde (36 % und 19 %). Die Gasausbeute zeigt sich unverändert im Vergleich zu den Referenzversuchen.

Generell sind Aussagen über die Variation der Ausbeute einzelner Fraktionen in den Katalysatorversuchen nur schwer möglich, da die Rückgewinnung der Proben sich teilweise schwierig gestaltete und so selektiv Verluste bei einzelnen Phasen aufgetreten sein können.

Hinsichtlich der Elementaranalyse ist zu erörtern, dass diese nur für Versuche aus der Versuchsreihe „C“ durchgeführt wurde. Es stehen also nur Werte für den Vergleich mit Referenzversuch 02C zur Verfügung. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass es unter Verwendung von Montmorillonit Katalysator zu einem etwas höheren Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff im bio-crude kommt. Der Massenanteil an Kohlenstoff steigt um drei Prozentpunkte auf 80,53 % und der Wasserstoffanteil um einen halben Prozentpunkt auf 14,03 %. Die Stickstoff- und Schwefelanteile entsprechen Werten, die auch im Referenzversuch ohne Katalysator erzielt wurden. Die Betrachtung des Sauerstoffanteiles zeigt eine Verringerung um fast die Hälfte auf 3,78 %. Dies bringt eine deutliche Verbesserung des O/C-Verhältnisses mit sich und einen höheren Brennwert, der bei $44,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ im Vergleich zu $42,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ beim Referenzversuch liegt. Die elementare Zusammensetzung des bio-crude unter Verwendung von ZMS-5 Zeolith entspricht beinahe exakt jener, die unter Verwendung des Montmorillonit-Katalysators erzielt wurde. Auffällig ist der leicht erhöhte Gehalt an Stickstoff (1,48 % vgl. mit 1,34 %). Das H/C-Verhältnis ist bei beiden heterogenen Katalysatoren im Bereich des Referenzwertes. Dies ist die Folge einer Erhöhung sowohl des Kohlenstoffanteiles als auch des Wasserstoffanteils im gleichen Verhältnis.

Die elementare Zusammensetzung des unter Argon-Atmosphäre hergestellten bio-crude im Vergleich zur N₂-Atmosphäre zeigt einen erhöhten Anteil an Kohlenstoff (80,29 %) und einen leicht erhöhten Anteil an Wasserstoff (13,74 %). Der Stickstoffanteil ist deutlich höher als im Referenzversuch. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich Stickstoff aus der Prozessatmosphäre nicht an den Reaktionen im flüssigen Prozessmedium beteiligt, da ansonsten die N₂-Gehalte im bio-crude niedriger und nicht höher sein müssten. Auch der Schwefelgehalt zeigt eine leichte Erhöhung im Vergleich zum Referenzversuch (0,38 % vgl. mit 0,32%). Beide Beobachtungen müssten allerdings im Zuge weiterer Versuche überprüft werden. Was deutlich zu sehen ist, ist der niedrige Gehalt an Sauerstoff im bio-crude unter Argon-Atmosphäre. Er liegt im Bereich der Werte, die mit den heterogenen Katalysatoren erzielt werden konnten (3,98 %). Es ergibt sich dadurch auch ein etwas höherer Brennwert als beim Referenzversuch.

Die FTIR-Messungen der Prozessgase zeigen eine große Schwankungsbreite, wie bereits bei den Versuchen zur Evaluierung der Prozessparameter. Als Hauptkomponenten sind wiederum Wasser, CO₂ und Propen festzustellen. Die Wasseranteile liegen im Bereich um 45 %, wobei Werte von 40 bis 60 % festgestellt wurden. Den größten Wasseranteil hatte das Prozessgas unter Verwendung des Montmorillonit (60,4 %). Die Anteile von CO₂ waren etwas niedriger als in den Versuchen zur Evaluierung der Prozessparameter und liegen zwischen 24 und 44 %. Der Anteil an Propen schwankt zwischen 5,5 und 12,7 %. Das Prozessgas mit dem niedrigsten Anteil an Propen war jenes bei Verwendung von Montmorillonit. Als anteilmäßig nächstkleinerer Gasbestandteil kann CO angeführt werden, wobei dessen Anteile zwischen 1 und 3 % liegen. Zudem konnten Propan, Ethan, NH₃, CH₄, Ethen, Benzol, Toluol, SO₂ und NO₂ in unterschiedlichen Anteilen und Schwankungen nachgewiesen werden. Nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnten Pentan, Butan, Heptan, Essigsäure und Naphtalin. NH₃ war auch beim Versuch mit Argon-Prozessatmosphäre mit einem Anteil von 0,4 % nachweisbar. Die Quelle des zur NH₃-Bildung benötigten Stickstoffs muss in diesem Fall der in der organischen Materie gebundene Stickstoff sein. Da die Konzentration in etwa so groß ist wie bei den übrigen Versuchen (etwa 0,4 %) kann man daraus schließen, dass sich auch dort Ammoniak aus organischem Stickstoff im Rahmen der HTL-Reaktionen bildet. Gleiches gilt für die Quelle des SO₂, das sich ebenfalls aus dem organischen Schwefel gebildet haben muss. Generell sind Veränderungen der Gaszusammensetzung bzw. Anteile der einzelnen Gaskomponenten unter Verwendung von Montmorillonit und ZSM-5 Zeolith nicht eindeutig feststellbar.

Die Betrachtung der Chromatogramme der bio-crude-Proben aus den Versuchen mit Argon (Probe 04C-HR), Montmorillonit (05C-HR) und Zeolith ZSM5 (06C-HR) wird für die Fraktionen Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren durchgeführt. In der Alkoholfraktion der Argon-Probe sind im Vergleich zur Referenzprobe (02C-HR) keine wesentlichen Unterschiede festzustellen. Alle Chromatogramme dieser Proben weisen bei der Alkoholfraktion ein starkes Hintergrundrauschen auf, welches eine Spitze bei ca. 25-30 Minuten Verweilzeit hat. Die auftretenden Peaks können C₁₂-, C₁₆-, C₁₈- und C₂₀-Alkanolen

bzw. Phytol und dessen Derivaten zugeordnet werden. Die restlichen Verbindungen wie Pyridin, Chinolin und Pyrrolidin sind Heteroaromaten, d.h. Verbindungen in Ringform oder aus mehreren Ringen mit u.a. eingebautem Stickstoff und organischen Resten aufgebauten Verbindungen. Auch das Keton Pentadecanon mit einer C_{15} -Kette sowie Squalen wurde gefunden.

Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe zeigt bei den drei untersuchten Proben (04C-HR, 05C-HR, 06C-HR) keine wesentlichen Veränderungen von identifizierbaren Peaks im Vergleich zur Referenzprobe (02C-HR). Die auftretenden Signale beschränken sich vorwiegend auf eine enge Gruppe bei einer Verweilzeit von 20 bis 35 Minuten. Dabei können den Ausschlägen C_{15} -n-Alkan und -n-Alken, C_{16} - und C_{17} -n-Alkan zugeordnet werden. Des Weiteren kommen Cyclohexane und Hexadecan-1-ol vor.

Die Peak-Silhouette der Chromatogramme in der Fettsäure-Fraktion zeigt bei den drei untersuchten Proben wie auch bei der Referenzprobe zwei markante Peaks: der erste bei Minute 35 wird den 16:x-n-Fettsäuren zugeordnet und ist bei allen Proben bedeutend größer als der zweite, welcher bei Minute 39 auftritt und den 18:x-n-Fettsäuren zugeordnet werden kann. Weiters ist ein dem C_{17} -n-Alkan zugeordneter Peak bei Minute 27 zu erkennen. Das Vorkommen dieses Kohlenwasserstoffes könnte ein Hinweis auf eine außerordentlich hohe Konzentration im Ausgangsprodukt sein, da er praktisch in allen drei Fraktionen zu finden ist. Auch eine mögliche, unvollständige Trennung der Fraktionen muss in Betracht gezogen werden.

5 Ergebnisse / Diskussion

Der Inhalt dieses Kapitels beschäftigt sich reflektierend mit den erzielten Ergebnissen und einer kritischen Betrachtung der Faktoren für deren Zustandekommen. Inhaltlich wird zuerst auf die Ziele und Ergebnisse des theoretischen Teils eingegangen und anschließend auf die Ziele und Ergebnisse der praktischen Versuche.

Am Beginn dieser Arbeit wird die hydrothermale Biomasseverflüssigung als Teil einer Prozesskette dargestellt. Diese Prozesskette dient dazu, aus mit Sonnenenergie kultivierter Algen-Suspensionen über einen mechanischen Aufbereitungsschritt, einen optionalen Extraktionsschritt von Wertstoffen und den Schritt der hydrothermalen Verflüssigung als Produktion eine synthetischen Öl-Phase zu erzeugen. In dieser Arbeit wird lediglich der Teilschritt der hydrothermalen Verflüssigung behandelt. Es sei jedoch angemerkt, dass vor allem für die ökologische Rentabilität die gesamte Produktionskette schlussendlich Energieträger mit mehr Energieinhalt hervorbringen muss als Energie in die Produktion hineingesteckt wurde. Diese Betrachtung findet in der vorliegenden Arbeit nicht statt und muss bei Vertiefung nachgeholt werden. Literaturquellen sprechen bei der hydrothermalen Verflüssigung von einer Energie-Rentabilität um etwa 90 % (Biller und Ross 2012) im Vergleich zwischen Ausgangssuspension und entstehendem bio-crude. Dies zeigt, dass allein im HTL-Prozessschritt bereits ein Energieverlust auftritt. Hier sind die Energieeinträge für Aufheiz-, Steuerungs- und logistische Herausforderungen noch gar nicht eingerechnet. Zukünftig müsste dahingehend eine detaillierte Betrachtung der Energiebilanz in einer Versuchsanlage sowie die Ermittlung des ökologischen Rentabilitätspunktes erfolgen. Dieser kann nur durch schrittweise Optimierung und Vergrößerung der Versuche erreicht werden.

Ein Ziel der Untersuchungen zum Stand der Technik im Bereich der HTL war es, die verwendeten Versuchsparameter (Temperatur, Druck und Konzentration) zu recherchieren und zu erfassen. Dies konnte durch eine Vielzahl von Literaturquellen erreicht werden. Temperaturen von mehr als 280 °C und Konzentrationen von 5 bis 20 Massenprozent führten bei unterschiedlichen Spezies zu optimalen Ausbeuten an bio-crude. Es wurde herausgefunden, dass die Art der Spezies offensichtlich maßgeblich die Ausbeute und die Qualität beeinflussen dürfte. Bei der Recherche zum Stand der Technik wurden weitestgehend nur Informationen über Versuche im Labormaßstab behandelt. Zwar konnten einige Hinweise gefunden werden, dass Algen-Triebstoffe auch im größeren Maßstab bereits erprobt wurden, es konnten aber keine Quellen mit detaillierteren Informationen dazu ausfindig gemacht werden. Ein zukünftiges Recherchefeld könnte daher eine genauere Betrachtung der Pilot- und großmaßstäblichen Versuche in diesem Sektor sein.

Generell wird die HTL in der Literatur als vielversprechender Down-Stream-Prozess beschrieben. Wenn man den Prozess unter dem Gesichtspunkt einer stofflichen Aufbereitung betrachtet, so ist festzuhalten, dass eine Umwandlung des festen Ausgangsenergieträgeres (Algenbiomasse) in einen flüssigen Energieträger (bio-crude) verwirklicht wird. Eine mittlere Massenreduktion von 1:0,4 und eine Erhöhung der Energiedichte von 1:2 konnten in den Versuchen dieser Arbeit gefunden werden. Auf Basis

des Energieinhalts der Produkte entspricht dies einem gesamten Aufkonzentrierungsfaktor von 5 (40% der Masse mit doppeltem Energieinhalt).

Optimierungsmöglichkeiten hinsichtlich der Gesamtprozesskette sind in der Eingangskonzentration der Biomassesuspension für die HTL zu finden. Grundsätzlich sollte die Biomassekonzentration für die HTL so hoch und der Wassergehalt so gering wie möglich sein, da mit steigendem Wasseranteil auch ein höherer Energieeintrag für die HTL notwendig ist. Einerseits verlagern höhere Biomassekonzentrationen die Kosten und Anforderungen hin zum vorhergehenden Prozessschritt der Abtrennung und Entwässerung von Biomasse aus der Photobioreaktor-Suspension, welche üblicherweise TS-Gehalte um 1 bis 2 g l⁻¹ aufweist. Andererseits sollten die Eingangskonzentrationen auch aus Gründen der Verarbeitbarkeit (Pumpfähigkeit, Verstopfungsneigung) und des im Zuge der durchgeführten Versuche beobachteten Eintrages von zusätzlichem N und S ins bio-crude nicht zu hoch sein. Als generelle Empfehlung für eine optimale Eingangskonzentration kann ein Bereich von etwa 10 bis max. 20 % TS angegeben werden.

Bei der biochemischen Zusammensetzung ist festzuhalten, dass die Literatur durchwegs bestätigt, dass Fette und Lipide als biochemische Bestandteil der Ausgangsbiomasse den wichtigsten Beitrag zur Bildung von bio-crude leisten. Weitere Qualitätskriterien für die Auswahl von geeigneten Algenstämmen stellen eine hohe Wachstumsrate und ein niedriger Gehalt an Schwefel und Stickstoff dar, da diese Elemente später nur noch schwer aus dem bio-crude zu entfernen sind. Ein hervorzuhebender Punkt bei der HTL ist, dass nicht ausschließlich nur die Fette bzw. Lipide zu bio-crude umgewandelt werden, sondern alle biochemischen Stofffraktionen im Rahmen der HTL-Reaktionen zur Bildung von bio-crude beitragen. Generell zeigte sich in den durchgeführten Versuchen auch, dass lipidreichere Algen zu einer höheren Ausbeute und Produktqualität führen als z.B. proteinreiche (Vergleich *Scenedesmus* und *Spirulina* in der vorliegenden Arbeit)

Bei der Untersuchung von Katalysatoren wurde bewusst die Betrachtung von negativen Auswirkungen auf die prozesstechnische Energiebilanz außer Acht gelassen. Es ging vor allem darum, ein besseres Verständnis für die reaktionstechnischen Einflüsse von Katalysatoren zu erhalten. Eine genauere Betrachtung ist nötig, ob der reaktionstechnische Gewinn bei Einsatz eines Katalysators nicht durch dessen Verbrauch und den zusätzlichen Aufbereitungsaufwand aufgewogen wird.

Ziel der Recherche über die Genese von natürlichem Rohöl war die Sammlung und umfangreiche Darstellung der physikochemischen Mechanismen, die aus abgelagerter Biomasse natürliches Rohöl entstehen lassen. Inhaltlich ist als Ergebnis der Recherchen zur Rohöl-Bildung festzuhalten, dass dieser Vorgang nur eingeschränkt als natürliches Vorbild für den HTL-Prozess gesehen werden kann. Einerseits werden wichtige Vorprozesse der Diagenese als nicht simulier- bzw. technisch nachstellbar beschrieben, andererseits können auch Transport-Mechanismen nach und während der Katagenese nicht im flüssigen Reaktionsmedium nachgebildet werden. Dennoch konnten bei den Prozessparametern mögliche Querverbindungen zwischen natürlichem und technischem Prozess gefunden werden: durch die höheren Prozesstemperaturen der hydrothermalen Verflüssigung

(üblicherweise ca. 280 bis 350 °C) kann im Vergleich zum natürlichen Prozess, der bei etwa 100 bis 150 °C stattfindet, offensichtlich die große Zeitspanne, die für die natürliche Ölbildung notwendig ist, kompensiert werden. Die vorherrschenden Prozessdrücke bei der natürlichen Genese sind deutlich höher als bei den bis jetzt untersuchten Laborversuchen und scheinen ein neues, näher zu untersuchendes Parametergebiet darzustellen, wobei in diesem Zusammenhang auch der Zustand der Wasserphase beachtet werden muss (über-/unterkritisch).

Als ergiebigstes Ausgangsmaterial für die Ölbildung beim natürlichen Prozess wird Kerogen vom Typ I aus Algenbiomasse und maritimer Biomasse beschrieben, wodurch im Hinblick auf das Einsatzmaterial für den HTL-Prozess mit Mikroalgen ein äquivalentes Material verwendet wird. Eine exakt der Natur nachempfundene, technische Prozesskette müsste einen Schritt des biologischen bzw. enzymatischen Abbaus vor der HTL (Diagenese) und einen Filtrationsschritt nach der HTL mittels einer Art Sandbettfiltration (Migration) enthalten. Dieser Ansatz ist allerdings im technisch/kommerziellen Bereich nur schwer umsetzbar. Weitaus vielversprechender stellen sich kontinuierliche Hydrothermalprozesse dar, von denen einige Beispiel in der Recherche zum Stand der Technik gefunden wurden. Hier könnten mit entsprechendem Aufwand auch die höheren Drücke von 300 bis 1500 bar realisiert werden (vergleichbare Prozessdrücke herrschen z.B. auch bei der Kunststoffherstellung in Polymerisationsreaktoren vor). In Zusammenhang mit höheren Prozessdrücken steht vermutlich auch die Freisetzung von Gasen während der Verflüssigung: während bei der natürlichen Erdölgenese die Bildung von Wasser als vermutetes Reaktionsprodukt für eine Verringerung des Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehaltes in der Biomasse sorgt, wird beim HTL-Prozess ein hoher Anteil an CO₂ gebildet. Dadurch kommt es zum Verlust von Kohlenstoff aus der Biomasse und das H/C-Verhältnis sinkt nicht so stark ab, wie es bei der Katagenese im natürlichen Prozess der Fall ist. Es liegt die Vermutung nahe, dass ein höherer Druck und eine höhere Reaktionstemperatur möglicherweise zu einer bevorzugten Bildung des im Vergleich zu CO₂ deutlich kleineren Wassermoleküls führen könnten, wobei auch thermodynamische und kinetische Faktoren eine Rolle spielen werden. Zukünftige Versuchsfelder im Bereich von 400 °C und 1500 bar Druck in kontinuierlichen Systemen könnten hier vielversprechende Ansätze liefern. Kontinuierliche Systeme eignen sich auf Grund der Entkoppelung von Druck und Temperatur im Vergleich zu geschlossenen, diskontinuierlichen Autoklaven besser für Untersuchungen in diesem Parameterbereich.

Die hohen Gehalte an Heteroatomen wie Stickstoff und teilweise auch Schwefel werden im natürlichen Prozess bereits bei der Diagenese maßgeblich verringert bzw. treten Effekte bei der Wanderung der Ölphase (Migration) auf, die ebenfalls zum Abfallen des Stickstoff- und Schwefelanteils führen können. Beide Prozesse können im Rahmen einer thermischen Behandlung nur schwer nachgebildet werden. Eine anaerobe enzymatische Vorbehandlung der Biomassesuspension, wie sie im Rahmen der Diagenese erfolgt, könnte einer Verringerung des Stickstoff- und Schwefelgehaltes dienen und ein zukünftig interessantes Forschungsthema sein. Bezüglich Migration und möglichen Wechselwirkungen mit

Gesteinsschichten und Tonmineralen wurden in der vorliegenden Arbeit auch Versuche mit Montmorillonit-Zugabe während der HTL durchgeführt.

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten, praktischen Versuche war es, zunächst einen generellen Versuchs- und Probenaufbereitungsprozess zu testen und dann verschiedene Prozessparameter wie Druck, Temperatur und TS-Gehalt der Ausgangsbiomasse zu untersuchen. In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss einer Zugabe von (heterogenen) Katalysatoren auf die Qualität und Ausbeute an bio-crude untersucht.

Zunächst wurden Trocknungsversuche für beide verwendete Algenproben (A-01: *Spirulina*, A-08: *Scenedesmus*) durchgeführt, um eine gemeinsame Basis für die Einwaage der unterschiedlichen Algen-Proben zu schaffen. Die Elementaranalyse der getrockneten Proben zeigte jedoch, dass diese nach der Trocknung bei 45 °C für 48 h immer noch Restwasser in der Größenordnung von 5 Massenprozent beinhalten. Weiters muss drauf hingewiesen werden, dass die Ausbeuten in der vorliegenden Arbeit immer auf die getrocknete Algenbiomasse bezogen werden. Für eine Vergleichbarkeit mit einigen Literaturquellen müsste die Ausbeute jedoch auf die wasser- und aschefreie Algenbiomasse bezogen werden. Dieser veränderte Bezug würde eine Erhöhung der hier erzielten Ausbeuten mit sich bringen.

In den Vorversuchen sollte zunächst ein optimales Prozedere für die Durchführung der Autoklavenversuche gefunden werden, um möglichst gleichbleibende Abläufe bei der Vorbereitung, Versuchsdurchführung und Probengewinnung zu gewährleisten. Trotz hoher Sorgfalt konnten Schwankungen in den Ergebnissen der Ausbeutebestimmungen bzw. der Gasanalytik nicht vermieden werden, welche vorwiegend durch den komplexen Versuchsaufbau und die Fülle an notwendigen Aufbereitungsschritten zustande kamen. Speziell im Bereich der Probengewinnung wäre künftig die Verwendung eines anderen Lösungsmittels wie zum Beispiel Dichlormethan anstelle von Hexan bzw. Ethanol zu empfehlen. Dichlormethan würde eine raschere und vollständigere Probengewinnung ermöglichen, ist allerdings aus sicherheitstechnischer Sicht bei den verwendeten Mengen problematisch.

Ziel der Untersuchungen zum Thema Prozessparameter war es, die Temperatur, die Konzentration und die Spezies mit der größten Ausbeute an bio-crude zu finden. Die erzielten Ausbeuten von 30 bis 45 % bio-crude stimmen zwar mit den Werten überein, die auch in der Literatur gefunden werden konnten, jedoch war es auf Grund der oben erwähnten Streuungen in den Ergebnissen nicht möglich, einen eindeutigen Trend im Zusammenhang mit der Temperatur zu identifizieren. Im Hinblick auf weitere Versuche wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass bei Beibehaltung der Versuchsdurchführung wie beschrieben, vermutlich keine signifikante Verringerung der Streuung erreicht werden kann. Ein anderes, eventuelle kontinuierliches Verfahren mit unter Druck stehendem Reaktionsraum, ohne überstehender Gasatmosphäre und in Kombination mit einem stärkeren Lösungsmittel könnte konstantere Daten liefern. Für eine repräsentative Aussage wären zudem mehrfache Wiederholungen der Einzelversuche anzustreben. Bedingt durch

die Dauer der Versuche von ca. zweieinhalb Tagen pro Versuch waren mehrfache Wiederholungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Weitere Faktoren, welche die Ergebnisse der praktischen Versuche punktuell während des zehnstufigen Versuchsablaufes beeinflusst haben könnten, sind anschließend angeführt:

- Das Ausgangsmaterial (Algenbiomasse) ist biogenen Ursprungs und kann daher in seiner Zusammensetzung variieren. Auch wenn die Proben aus einer großen, durchmischten Quelle stammen, können dadurch Inhomgenitäten auftreten, die die Analysenergebnisse beeinflussen.
- Zu Beginn wurde das Lösen der Algenchips noch mit einem Glasstab bewerkstelligt. Subjektiv konnten noch vereinzelt feste, ungelöste Klumpen beim Befüllen beobachtet werden, was eine Verringerung der Reaktionsoberfläche während der HTL bedeutet. Bei den nachfolgenden Versuchen (ab 01C) wurde aus diesem Grund auf die Durchmischung mittels Magnetprüher umgestellt.
- Die Algen-Suspension der Spezies *Scenedesmus* wurde schon als 20 % TS Suspension bereitgestellt. Die Biomasse musste hier nicht wieder gelöst werden, sondern nur verdünnt. Dies gewährleistet eine von vornherein maximale Reaktionsoberfläche und könnte Unterschiede bei den Reaktionen während der HTL bedeutet haben. Die Vergleichsversuche mit *Spirulina* wurden mit getrockneten und wieder in Wasser gelösten Algenchips durchgeführt, wobei es vereinzelt zu Klumpenbildung gekommen ist.
- Während der HTL kamen in den ersten Versuchen der Reihe B Glas-Einsätze zum Einsatz. Diese hatten zwar den Vorteil, dass die Probe ohne Verlust in den Reaktionsraum eingebracht werden konnte, jedoch kam es auch zu vermehrten Anbackungen durch die zusätzliche produktberührende Oberfläche (Innen und Außen am Glas). Da die Glas-Einsätze zudem den höheren Prozesstemperaturen nicht standhielten, wurde auf deren Verwendung wieder verzichtet (ab Versuch 03B). Einflüsse auf die Ergebnisse der unter Verwendung der Einsätze durchgeführten Versuche (höherer Probenverlust) sind jedoch anzunehmen.
- Die Regelparameter des Autoklaven wurden werkseitig für den oberen Temperaturbereich von ca. 300 bis 350 °C eingestellt bzw. optimiert. Bei Versuchen im unteren Bereich kann es deshalb zu Überschwingen und Abweichungen vom Sollbereich. Dies führt teilweise zu Verschiebungen der tatsächlich erreichten Temperaturen im Autoklaven hin zu höheren Werte, die eigentlich nicht für die Probe vorgesehen waren.
- Bei der Analyse des Prozessgases mittels FTIR kann es zu zeitlichen Verschiebungen zwischen dem detektierten und aufgezeichneten Volumenstrom (thermischer Massendurchflussmesser am Beginn der Messkette) und den zugeordneten Konzentrationen laut FTIR (Ende der Messkette) kommen. Dadurch werden den Konzentrationswerten zeitlich verzögerte Volumenströme zugeordnet, was wiederum Auswirkungen auf die Berechnung der Gaszusammensetzung hat.
- Ein Ansaugen von Fremdluft aus der Umgebung (Undichtheiten bei der Gasprobenahme) kann auf Grund des kontinuierlich mitgemessenen

Sauerstoffgehaltes ausgeschlossen werden. Allerdings kann es bei lokalen Überdrücken im Messsystem zum Austreten und Verlust von Gas kommen, wodurch sich eine niedrigere Gesamtgasmenge ergeben könnte.

- Einige Konzentrationswerte bei der FTIR-Messung wurden in Bereichen über dem Kalibrationsbereich gemessen, was aufgrund der Extrapolation der Messwerte durch die Auswertesoftware zu hohen Ungenauigkeiten führen kann. Dies betrifft insbesondere während der Messung auftretende Konzentrationsspritzen, die sich trotz langsamer, manueller Öffnung der Gasventile nicht vollständig vermeiden lassen.
- Im Zuge der Probengewinnung sind einige Stellen und produktberührende Flächen im Autoklaven nicht im erforderlichen Maße für eine Abreinigung mit Lösungsmittel zugänglich. Dadurch kann es zu einem unregelmäßigen Verlust von Probe kommen.
- Zudem wurden bei der Abreinigung der Einbauten aufgrund der unterschiedlichen Grade an Verschmutzung und Anbackungen im Probenraum unterschiedliche Mengen an Lösungsmittel verwendet. Ein Einfluss auf die Menge an gewonnener Probe kann nicht ausgeschlossen werden und könnte für einen Großteil der Schwankungen verantwortlich sein.
- In seltenen Fällen kam es zu einem Durchreißen des Filterpapiers bei der Vakuum-Filtration. Damit kann bei einigen Proben nicht ausgeschlossen werden, dass auch Proben-Anteile, die eigentlich den Filterrückständen angehören, in die wässrige- und bio-crude-Phase überführt wurden und dort die Masse fälschlicherweise erhöht haben. In diesen Fällen wurde versucht, diese Rückstände durch nachträgliche Filtration beim Überführen der Phasen aus dem Scheidetrichter in die Rundkolben herauszufiltern.
- Der Zeitpunkt für den Destillationsabbruch wurde bei einem Abfallen der Kopftemperatur um mehr als 20 °C festgelegt. Dies ist zwar ein systemspezifischer Orientierungswert, gewährleistet jedoch nicht, dass das Lösungsmittel vollkommen abgetrennt wird. Aus diesem Grund wird empfohlen, zukünftig Rotationskolben zu verwenden und eine Destillation in zwei Schritten durchzuführen.

Vergleicht man die Ausbeute an bio-crude aus den im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Laborversuchen, muss angeführt werden, dass die hexanlösliche Fraktion und deren Destillationsrückstand (der hier als bio-crude bezeichnet wird) in einigen Literaturquellen als „Leichtfraktion“ bezeichnet wird. Diese Quellen zählen zum bio-crude auch einige in dieser Arbeit nicht erfasste Stoffe, die beispielsweise in Dichlormethan löslich sind, es in Hexan jedoch nicht sind. Das Resultat einer Einbeziehung dieser Stoffe würde eine Erhöhung der Ausbeute im Vergleich zu den jetzigen Werten bedeuten.

Trotz all dieser Einflussfaktoren wurden in den vorliegenden Untersuchungen Ausbeuten von 30 bis 45 % an bio-crude erzielt, was sich Großteils mit den Ausbeuten in der Literatur (ca. 30 bis 40 %) deckt. Eine Erhöhung der Konzentration führte in den durchgeführten Versuchen zu einem Abfall der Ausbeute, was möglicherweise durch das hier praktizierte Probengewinnungsverfahren verursacht wurde, da in der Literatur berichtet wird, dass eine Erhöhung von 10 auf 20 % TS zu keiner oder einer leichten Erhöhung der Ausbeute führen

sollte. Stofflich, d.h. hinsichtlich der Zusammensetzung der Phasen, konnten keine Veränderungen bei zunehmendem TS-Gehalt festgestellt werden.

Durch die Elementaranalyse und die GC-MS können umfangreiche Aussagen über die Produktphasen getroffen werden. In weiteren Versuchen ist allerdings zu empfehlen, auch GC-MS-Analysen der organischen Bestandteile kleiner als C_{15} durchzuführen, woraus weitere Aussagen über die Beschaffenheit und mögliche Unterschiede in den bio-crude-Fractionen getroffen werden könnten.

Das O/C-Verhältnis aller mittels Elementaranalyse untersuchten Proben liegt mit ca. 0,05 im Schnitt unter den in der Literatur angegebenen Werten von ca. 0,1 für typische bio-crude-Qualitäten. Das H/C-Verhältnis ist mit 2,05 im Schnitt etwas höher als die Werte, die in der Literatur für HTL-Versuche angesetzt werden. Die Literaturwerte weisen zudem eine Verringerung des H/C-Verhältnisses auf und nicht wie in dieser Arbeit beobachtet eine Erhöhung. Der erhaltene Brennwert (42 bis 44 $MJ\ kg^{-1}$) liegt über den Werten, die in der Literatur im Schnitt gefunden wurden (30 bis 40 $MJ\ kg^{-1}$), obwohl die pessimistische Berechnungsmethode (Anastasakis und Ross 2011) für dessen Bestimmung herangezogen wurde. Die GC-MS-Daten deuten auf keine wesentlichen stofflichen Unterschiede bei der Untersuchung von Temperatur oder Ausgangskonzentration hin. Lediglich bei der Verwendung von unterschiedlichen Spezies konnten eindeutige Unterschiede in der stofflichen Zusammensetzung festgestellt werden (sowohl bei der Elementaranalyse als auch bei GC-MS). Die Chromatogramme der Spezies *Scenedesmus* weisen im Vergleich mit den Chromatogrammen der *Spirulina*-Versuche eine Vergrößerung des Peaks für 18:x-n-Fettsäuren auf und zusätzlich identifizierbare Alkohole (Ergosterol und Stigmastanol). Die deutlichsten Unterschiede bei den Werten der Elementaranalyse sind der geringere Stickstoffgehalt bei *Scenedesmus* und der höhere Aschegehalt bei *Scenedesmus*. Nähere Diskussion der Daten finden sich im Entsprechenden Diskussions-Kapitel des Versuches (4.3.4).

Der Einsatz von heterogenen Katalysatoren brachte ebenfalls keine Veränderungen in der stofflichen Zusammensetzung mit sich. Es konnte nicht nachgewiesen werden, dass Montmorillonit zur zunächst vermuteten, vermehrten Abspaltung von Carboxylgruppen mit einem C-Atom führt. Auch bei der Verwendung von Zeolith ZSM5, welcher in der Erdölraffination als Cracking-Katalysator eingesetzt wird, konnten keine qualitativen Änderungen der Zusammensetzung laut den GC-MS-Daten gefunden werden. Da es sich bei den beiden durchgeführten Experimenten zum Einsatz von Katalysatoren um erste Prinzipversuche handelt, muss die beobachtete Erhöhung des Brennwertes der katalytisch produzierten bio-crude-Phasen durch mehrfache Versuchswiederholungen erst gesichert nachgewiesen werden. In jedem Fall war aber beim Einsatz von Katalysatoren ein deutlicher Rückgang des O_2 -Gehaltes im bio-crude zu beobachten.

Eine kritische Betrachtung der Rechengänge zeigt, dass im Bereich der Gasmengenberechnung eine höhere Genauigkeit der Eingabedaten anzustreben wäre. Eine höhere Genauigkeit der Prozessdruckmessung (ca. 0,01 bar Auflösung) könnte die Sensibilität der Ergebnisse gegenüber diesem Eingabewert kompensieren. Ein

dementsprechend sensibler Druckmessumformer müsste jedoch auch den Versuchsdruck von mindestens 165 bar aushalten und anschließend mit entsprechender Genauigkeit den resultierenden Druck der Prozessgase nach dem Abkühlen des Autoklaven (ca. 2 bis 4 bar Restdruck im Probenraum) erfassen. Durch Einbau eines zusätzlichen Druckmessers für den Messbereich 0 bis 10 bar, welcher während der Reaktion mittels Ventil vom Reaktionsraum getrennt ist, könnte eine genauere Messung der Gasmenge nach Abkühlen der Reaktionsprodukte bzw. des Autoklaven möglich werden. Ein Vergleich der gemessenen Volumina (Bestimmung aus den FTIR-Daten und dem Trägergasstrom im Vergleich zum über den Restdruck im Autoklaven berechneten Gasvolumen) stimmt in den meisten Fällen nicht überein. Alle weiteren Berechnungswege sind bei kritischer Betrachtung haltbar. Die getroffenen Annahmen und Vereinfachungen sind in den entsprechenden Kapiteln bei der Beschreibung der Durchführung der Mess- und Rechengänge erörtert. (Kapitel 4.1.2, 4.3.2 und 4.4.3)

Zusammenfassend liefert die vorliegende Arbeit einen Überblick über die Möglichkeiten zur hydrothermalen Behandlung von Mikroalgenbiomasse und spannt den Bogen von der natürlichen Bildung von Rohöl zu technischen Hydrothermalprozessen. Die experimentelle Durchführung von Hydrothermalversuchen lieferte Großteils eine Bestätigung der in der Literatur beschriebenen Messdaten und -ergebnisse, zeigt aber auch den enormen Aufwand und die Fülle an möglichen Einflussparametern bei der experimentellen Arbeit in diesem Bereich auf.

6 Empfehlungen für künftige Forschungsarbeiten

Für zukünftige Arbeiten ist auf Basis der Ergebnisse und Erfahrungen der vorliegenden Arbeit die Durchführung der nachfolgend dargestellten Punkte zu empfehlen bzw. ergeben sich folgende Forschungsansätze:

- Eine Betrachtung der energetischen und wirtschaftlichen Rentabilität der gesamten Prozesskette von der Kultivierung der Mikroalgen bis zum verkaufbaren Erdölprodukt. Dies könnte durch Prozesssimulation geschehen aber auch durch Bau von Versuchs- oder Pilotanlagen für die gesamte Wertschöpfungskette oder Teilabschnitte davon.
- Eine Extremwert-Betrachtung für die Zusammenführung von mechanischer Aufbereitung/Entwässerung nach dem Photobioreaktor und der hydrothermalen Verflüssigung. Es soll untersucht werden, welche Eingangskonzentration der HTL insgesamt den minimalsten Energieinput und Kostenaufwand für den Gesamtprozess ergibt.
- Hydrothermale Umsetzung von Algenspezies mit sehr geringen Stickstoff- und Schwefel-Gehalten. Da eine Abtrennung dieser Elemente aus dem bio-crude nur schwer möglich ist, müsste eine für Hydrothermalprozesse optimale Algenspezies gefunden werden. Dies sollte auch einen entsprechenden Ausgangslipidgehalt aufweisen, um eine hohe bio-crude-Ausbeute im HTL-Prozess zu gewährleisten.
- Vertiefung und Ausweitung der Recherche auf Pilot- und Produktionsanlagen im Zusammenhang mit HTL. Eventuell sind hier auch andere Branchen interessante Informationsquellen.
- Klärung der Fragestellung, inwieweit die Rentabilität des Verfahrens durch die Wachstums-/Kultivierungsfaktoren der Algenbiomasse beeinflusst wird. Suche nach einer optimalen Bilanz zwischen Eignung von Algenbiomasse aus Sicht der biochemischen Zusammensetzung und Eignung aus Sicht einer möglichst hohen Wachstumsrate.
- Weiterführende Recherchen und eventuell experimentelle Umsetzung von Versuchen mit räumlicher Trennung von Katalysatoren-Reaktionsraum und Biomasse-Aufgabe durch Membranen, die für Reaktionszwischenprodukte durchlässig sind.
- Betrachtung des reaktionstechnischen Gewinnes durch Einsatz von effektiven Katalysatoren im Vergleich zum prozesstechnischen Mehraufwand.
- Planung bzw. Umsetzung eines kontinuierlichen Verfahrens zur hydrothermalen Verflüssigung
- Untersuchung der Einflüsse einer Druckerhöhung bei der HTL in einen Bereich von 300 bis 1500 bar.
- Wiederholung der durchgeführten Versuche unter Zuhilfenahme eines stärkeren Lösungsmittels (z.B. Dichlormethan).

7 Zusammenfassung

Ziel einer hydrothermalen Verflüssigung von Biomasse ist es, aus dem biogenen Ausgangsprodukt (Mikroalgen) ein ölähnliches Ersatzprodukt zu gewinnen, das im konventionellen Raffinationsprozess von natürlichem Erdöl verwendet werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Down-Streaming-Prozess zusammen mit dem natürlichen Vorbild (der Bildung von Erdöl) zunächst theoretisch beleuchtet und im Rahmen von Experimenten praktisch untersucht.

Die hydrothermale Verflüssigung ist eine Prozessvariante der hydrothermalen Behandlung und wird im Temperaturbereich von 200 bis 375 °C betrieben. Dabei entstehen vornehmlich flüssige, ölartige Produkte („bio-crude“) aus der zuvor festen Biomasse. Der Mechanismus hinter der hydrothermalen Behandlung ist das Erhitzen des Hauptreaktionsmediums Wasser auf Prozessbedingungen, bei denen sich dessen physikochemischen Eigenschaften ändern. Dies führt zu Reaktionen der und mit der organischen Materie, die suspendiert im Reaktionsmedium vorliegt. Während der hydrothermalen Verflüssigung sollen sich die Hauptstoffgruppen, aus denen die organische Materie aufgebaut ist (Kohlenhydrate, Proteine, Lipide), in kleinere Moleküle zersetzen.

Laut einschlägiger Literatur werden maximale Ausbeuten an bio-crude ab Temperaturen von 280 °C bei Temperaturhaltezeiten zwischen 5 bis 120 Minuten erzielt. Biomassekonzentrationen von 2 bis 50 Massenprozent der Eingangssuspension wurden untersucht, wobei der Bereich der optimalen Ausbeute zwischen 10 und 20 Massenprozent liegt. Als übliche Ölausbeute können laut Literatur 30 bis 40 % der eingesetzten asche- und wasserfreien Algenbiomasse angesehen werden. Um die Vielzahl von Untersuchungen genauer zu beleuchten, wurden Fachartikel aus den Bereichen hydrothermale Verflüssigung (HTL) in diskontinuierlichen Aggregaten, HTL mit kontinuierlicher Betriebsweise, HTL unter Anwendung von homogenen Katalysatoren, HTL unter Anwendung von heterogenen Katalysatoren und HTL unter unterschiedlichen Reaktionsatmosphären diskutiert. Wichtiges Merkmal von kontinuierlichen Prozessen ist die Entkoppelung des Prozessdruckes von der Temperatur. Bei den heterogenen Katalysatoren finden Untersuchungen zu verschiedensten Katalysatoren (u.a. Pd/C, Ru/C, Zeolithe, KOH und CH₃COOH) Einfluss in diese Arbeit, wobei festgestellt werden konnte, dass die Auswirkungen des Einsatzes von Katalysatoren auf Ausbeute und chemische Zusammensetzung eher untergeordnet sind.

Am Beginn der Beleuchtung der Thematik der natürlichen Genese von Erdöllagerstätten erfolgt eine Darstellung der Entstehung von Ablagerungen organischer Materie in Sedimenten. Eine Einteilung in unterschiedliche Typen von organischer Materie anhand der elementaren Zusammensetzung wird gegeben. Die Umwandlung der gebundenen, organischen Materie erfolgt schrittweise in den Prozessen der Diagenese, Katagenese und Metagenese, auf deren Bedeutung und ablaufende physikochemischen Reaktionen im Zuge der Arbeit genauer eingegangen wird. Neben den Reaktionen der Erdölbildung treten auch Wanderungsprozesse der gebildeten Kohlenwasserstoffe auf (Migration). Porengröße und

Beschaffenheit der durchwanderten Gesteinsschichten scheinen einen physikalischen Einfluss auf die Wanderfähigkeit und Geschwindigkeit unterschiedlicher Stoffe zu haben.

Folgende Querverbindungen wurden festgestellt: die Temperatur liegt beim natürlichen Prozess in Schichten der Ölbildung zwischen 100 und 150 °C, wobei sich die lange Zeitdauer der natürlichen Ölbildung durch Temperaturerhöhung exponentiell kompensieren lässt. Als Äquivalenztemperatur stellte sich laut Literatur bei Versuchen 400 °C heraus. Das Temperaturfenster der HTL liegt bei 200 bis 375 °C. Der Druck bei HTL-Versuchen liegt üblicherweise um 200 bar. Im natürlichen Prozess herrschen Drücke von 300 bis 1500 bar. Als Biomasse mit dem größten Ölbildungspotential wird beim natürlichen Prozess maritime Algen-Biomasse beschrieben, für HTL-Prozesse wird mit speziell kultivierten Mikroalgen ein ähnliches Ausgangsprodukt herangezogen. Biologische Degradation als eine der ersten Stufe der natürlichen Ölbildung kann im Hydrothermal-Prozess durch Temperaturbehandlung nicht nachgestellt werden, obwohl dadurch ein Teil des störenden Stickstoffes und Schwefels abgetrennt werden könnte. Eine enzymatische, anaerobe Vorbehandlung könnte demnach die Qualität der erhaltenen HTL-Produkte verbessern. Als Abspaltungsprodukte während der thermischen Degradation wird im natürlichen Prozess Wasser angegeben, was sowohl den Sauerstoff- als auch den Wasserstoff-Gehalt der Biomasse verringert. Bei der HTL wird als Abspaltungsprodukt hauptsächlich CO₂ erzeugt, was zu keiner Verringerung des Wasserstoffgehaltes führt und Kohlenstoffverluste verursacht. Als weiterer N- und S-reduzierender Prozess wurde die selektive Zurückhaltung von größeren, asphaltenen Molekülen im Erdöl-Quellgestein identifiziert. Kleinere Kohlenwasserstoffe können in geeignete Schichten mit Speichergesteinen abwandern und sich dort ansammeln, während die N- und S-reichere Fraktion im Muttergestein gebunden bleibt. Zusätzliche, qualitätsbeeinflussende physikalische Effekte und reaktive Eigenschaften werden in diesem Zusammenhang auch Tonmineralen (insbesondere Montmorillonit) zugeschrieben.

Die praktischen Versuche dieser Arbeit umfassen eine Reihe von Vorversuchen und Untersuchungen zur Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, eine Versuchsreihe B mit dem Zweck der Ermittlung der günstigsten Prozessparameter für die HTL und eine Versuchsreihe C, in der die Auswirkungen einer Zugabe von Montmorillonit, Zeolith ZSM5 und dem Einsatz von Argon anstatt N₂ als Prozessgas auf die Ausbeute und Eigenschaften des produzierten bio-crude untersucht werden. In der Versuchsreihe B wurden Temperaturen von 275, 300, 325 und 350 °C getestet. Eine Veränderung der Konzentration von 10 auf 20 Massenprozent wurde durchgeführt und die Spezies *Scenedesmus* wurde mit der Spezies *Spirulina* verglichen. Es wurden Ausbeuten von 14,03 bis 44,83 % an bio-crude erzielt, wobei der höchste Wert bei 350 °C und 60 Minuten Haltezeit unter Verwendung der Spezies *Spirulina* bei einer Suspensionskonzentration von 10 % TS erreicht wurde. Ein Wiederholungsversuch unter denselben Bedingungen ergab eine Abweichung der Ausbeute von 5 Prozentpunkten, weshalb eine in der Literatur beschriebene Zunahme der Ausbeute mit steigender Temperatur in den durchgeführten Versuchen nicht eindeutig erkennbar ist. Niedrigere Temperaturen erzielten Ausbeuten von 26,16 bis 38,65 %, höhere 39,67 bis 44,83 %. Eine Erhöhung der Konzentration führte hingegen zu einem deutlichen Abfall der

Ausbeute, was mit der schlechten Eignung des Probengewinnungsverfahrens für diese großen Mengen an Probe begründet werden kann. Die Spezies *Scenedesmus* ergab eine Ausbeute von 43,70 % an bio-crude. Die Elementaranalyse ergab einen deutlich geringen Anteil an Stickstoff und Sauerstoff im bio-crude der Spezies *Scenedesmus*. Auch der Brennwert des bio-crude dieser Spezies liegt mit $44,5 \text{ MJ kg}^{-1}$ etwas über dem von *Spirulina* ($42,3 \text{ MJ kg}^{-1}$). Die Betrachtung der Gaszusammensetzung anhand der FTIR-Daten ergibt, dass das Prozessgas hauptsächlich aus Wasser und CO_2 besteht. Als drittgrößte Fraktion mit etwa 10 % Anteil wird Propen produziert, wobei die *Scenedesmus*-Probe einen erheblich niedrigeren Propen-Anteil aufweist. Die GC-MS Chromatogramme zeigen hinsichtlich der bio-crude-Zusammensetzung keine wesentlichen Änderungen bei Variation der Prozessbedingungen. Die bio-crude-Proben von *Scenedesmus* weisen im Vergleich zu *Spirulina* aber deutliche Unterschiede im Bereich der Fettsäure und Alkohol-Fraktion auf: zum einen zeigt sich der Peak um 18:x-n-Fettsäuren deutlich größer, zum anderen treten bei *Scenedesmus* neben einem grundsätzlich ähnlichen Spektrum an Spezies auch andere, neue Verbindungen in den Chromatogrammen auf (z.B. Squalen, Ergosterin und Stigmasterin).

Diskutiert man die Ausbeuten der Versuchsreihe C, so ist zu erkennen, dass Argon als Prozessgas mit 27,77 % die geringste Ausbeute aufweist und im Vergleich zu einer Stickstoffatmosphäre deutlich schlechter abschneidet. Die Anwendung der heterogenen Katalysatoren Montmorillonit und Zeolith führt ebenfalls zu einer Verringerung der bio-crude Ausbeute (34,43 bzw. 36,06 % im Gegensatz zu 40 bis 44 % beim Referenzversuch ohne Katalysatoreinsatz). Die Anwendung von Montmorillonit und Zeolith führt zu leicht erhöhten Brennwerten von 44,3 und $44,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ vgl. mit $42,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ bei der Referenzprobe sowie zu einer deutlichen Verringerung des Sauerstoffgehalts im bio-crude. Die Prozessgas-Zusammensetzung zeigt sich unverändert. Hauptbestandteile sind auch hier Wasser, CO_2 und Propen. Auf Basis der GC-MS-Chromatogramme konnte die erwartete vermehrte Abspaltungsreaktion von Carboxylgruppen bei Montmorillonit nicht nachgewiesen werden, da im Vergleich zur Referenzprobe keine neuen oder fehlenden Peaks identifiziert werden konnten. In weiterer Folge ist der Übergang zu kontinuierlichen Systemen zu empfehlen, da hier eine bessere Prozesskontrolle möglich scheint.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- Anastasakis, K.; Ross, A. B. (2011): Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition. In: *Bioresource Technology* 102 (7), S. 4876–4883. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.031.
- Bechtel, A.; Gratzner, R.; Horsfield, B.; Sachsenhofer, R. F. (2014): Report on geochemical investigations on microalgal biomass. Interner Bericht. Lehrstuhl für Erdölgeologie, Montanuniversität Leoben.
- Biller, P.; Ross, A. B. (2012): Hydrothermal processing of algal biomass for the production of biofuels and chemicals. In: *Biofuels* 3 (5), S. 603–623. DOI: 10.4155/bfs.12.42.
- Biller, P.; Sharma, B. K.; Kunwar, B.; Ross, A. B. (2015): Hydroprocessing of bio-crude from continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. In: *Fuel* 159, S. 197–205. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.06.077.
- BP Statistical Review of World Energy (2015): BP Statistical Review of World Energy 2015, zuletzt geprüft am 21.02.2016. Online verfügbar unter <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html>, zuletzt aktualisiert am 23.02.2016, zuletzt geprüft am 23.02.2016.
- Duan, P.; Savage, P. E. (2011): Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (1), S. 52–61. DOI: 10.1021/ie100758s.
- Ellersdorfer, M. (2013): Projektbeschreibung für Förderungsansuchen Next Generation Crude Production. Interner Bericht. Institut für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben.
- Elliott, D. C.; Hart, T. R.; Schmidt, A. J.; Neuenschwander, G. G.; Rotness, L. J.; Olarte, M. V. et al. (2013): Process development for hydrothermal liquefaction of algae feedstocks in a continuous-flow reactor. In: *Algal Research* 2 (4), S. 445–454. DOI: 10.1016/j.algal.2013.08.005.
- Garcia Alba, L.; Torri, C.; Samori, C.; van der Spek, J.; Fabbri, D.; Kersten, S. R. A.; Brillman, D. W. F. (2012): Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Evaluation of the Process As Conversion Method in an Algae Biorefinery Concept. In: *Energy Fuels* 26 (1), S. 642–657. DOI: 10.1021/ef201415s.

- Jazrawi, C.; Biller, P.; Ross, A. B.; Montoya, A.; Maschmeyer, T.; Haynes, B. S. (2013): Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. In: *Algal Research* 2 (3), S. 268–277. DOI: 10.1016/j.algal.2013.04.006.
- Jena, U.; Das, K. C.; Kastner, J. R. (2011): Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. In: *Bioresource Technology* 102 (10), S. 6221–6229. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.02.057.
- Jena, U.; Das, K. C.; Kastner, J. R. (2012): Comparison of the effects of Na₂CO₃, Ca₃(PO₄)₂, and NiO catalysts on the thermochemical liquefaction of microalga *Spirulina platensis*. In: *Applied Energy* 98, S. 368–375. DOI: 10.1016/j.apenergy.2012.03.056.
- Le, Y.; Li, Y.; Savage, P. E. (2014): Catalytic Hydrothermal Liquefaction of a Microalga in a Two-Chamber Reactor. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (30), S. 11939–11944. DOI: 10.1021/ie5020684.
- Lechner, M. D.; Ans, J.; Lax, E.; Synowietz, C. (1992): Taschenbuch für Chemiker und Physiker. 4., neubearb. und rev. Aufl. Berlin [u.a.]: Springer.
- Li, J.; Wang, G.; Gao, C.; Lv, X.; Wang, Z.; Liu, H. (2013): Deoxy-Liquefaction of *Laminaria japonica* to High-Quality Liquid Oil over Metal Modified ZSM-5 Catalysts. In: *Energy Fuels*, S. 130822121244008. DOI: 10.1021/ef4004208.
- Ross, A. B.; Biller, P.; Kubacki, M. L.; Li, H.; Lea-Langton, A.; Jones, J. M. (2010): Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. In: *Fuel* 89 (9), S. 2234–2243. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.01.025.
- Series 4740-4742 High Pressure/High Temperature Pressure Vessels, 25-75 mL - Parr Instrument Company (2015). Online verfügbar unter <http://www.parrinst.com/products/non-stirred-pressure-vessels/series-4740-25-75-ml-hpht-vessels/>, zuletzt aktualisiert am 12.10.2015, zuletzt geprüft am 12.10.2015.
- Siskin, M.; Katritzky, A. R. (1991): Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications. In: *Science (New York, N.Y.)* 254 (5029), S. 231–237. DOI: 10.1126/science.254.5029.231.
- Tissot, B. P.; Welte, D. H. (1984): Petroleum formation and occurrence. 2nd, rev. and enl. ed. Berlin, New York: Springer-Verlag.
- Torri, C.; Garcia Alba L.; Samori, C.; Fabbri, D.; Brillman, D. W. F. (2012): Hydrothermal Treatment (HTT) of Microalgae: Detailed Molecular Characterization of HTT Oil in View of HTT Mechanism Elucidation. In: *Energy Fuels* 26 (1), S. 658–671. DOI: 10.1021/ef201417e.

- Weidendorfer, D.; Amrein, J. M.; Ruppen, D.; Erni, M.; Zographos, G.; Lehmann, S.; Jeske, T. (2010): Topics in Geochemistry Topic: Origin of hydrocarbons and petroleum: What can geochemistry tell us? Group II, Conversion of organic matter to petroleum, coal and gas. Projektarbeit. ETH Zürich, Zürich. Online verfügbar unter <http://jaristoteles.com/geologie/arbeitenberichte/Topics%20in%20Geochemistry%20-%20Report%20Group%202%20PDF.pdf>.
- Zhou, D.; Zhang, L.; Zhang, S.; Fu, H.; Chen, J. (2010): Hydrothermal Liquefaction of Macroalgae *Enteromorpha prolifera* to Bio-oil. In: *Energy Fuels* 24 (7), S. 4054–4061. DOI: 10.1021/ef100151h.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

AA	Aminosäuren
ACF	Aktivkohlefilter
BPRV	Gegendruckregulierventil
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
CH	Kohlenhydrate
CSTR	kontinuierlicher Rührkesselreaktor
DCM	Dichlormethan
FA	Fulvinsäuren
FCC	„Fluid catalytic cracking“
HA	Huminsäuren
HC	Kohlenwasserstoffe
HHV	„higher heating value“; Brennwert
HL	„High lipid“; höherer Lipidanteil
HTL	„hydrothermal liquefaction“; hydrothermale Verflüssigung
KPB	„Medium- and high-Pressure Piston-Sensing Back-Pressure Regulator“
KW	Kühlwasser
L	Fette
LL	„Low lipid“; wenig Lipidanteil
N	Stickstoff
oS	organische Stoffe
PZOF	„Prinzipal zone of oil formation“; Zone der Erdölentstehung
S	Schwefel
SMD	Sauterdurchmesser
TS	Trockensubstanzgehalt
u.a.	unter anderem
vgl.	verglichen
VMD	„Volume mean diameter“; volumenbezogener mittlerer Durchmesser
z.B.	zum Beispiel

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Zusammenstellung von Informationen über hydrothermale Verflüssigung ohne Einsatz von Katalysatoren aus der Arbeit von Biller und Ross (2012)	11
Tabelle 2: Prozessparameter der Untersuchungen zur hydrothermalen Verflüssigung in diskontinuierlichen Systemen	13
Tabelle 3: Prozessparameter der Untersuchungen zur hydrothermalen Verflüssigung in kontinuierlichen Systemen.....	18
Tabelle 4: Ergebnisse der HTL-Versuche von Elliott et al. (2013).....	22
Tabelle 5: Zusammenfassung von Biller und Ross (2012) über veröffentlichte Literatur zur katalytischen hydrothermalen Verflüssigung.....	24
Tabelle 6: Elementare Zusammensetzung, atomare Verhältnisse und berechnete Brennwerte des bio-crude, produziert unter Inert-Atmosphäre (Duan und Savage 2011)	28
Tabelle 7: Elementarzusammensetzung und Brennwerte des bio-crude (Li et al. 2013).....	32
Tabelle 8: Elementaranalyse unterschiedlicher Kerogen-Proben zusammengefasst nach Daten von Tissot und Welte (1984)	46
Tabelle 9: Durchschnittliche Atomverhältnisse der Kerogen-Typen am Beginn der Bildungszonen bestimmter Kolhenwasserstoff-Materie, nach Daten von Tissot und Welte (1984).....	57
Tabelle 10: Zusammenstellung von Untersuchungsmethoden und deren Effizienz für die Beurteilung von Quellgestein (Tissot und Welte 1984)	58
Tabelle 11: Vergleich der in der HTL-Literatur verwendeten Formel zur Berechnung des Brennwertes (HHV) anhand einer Ausgangs- und einer bio-crude-Probe.....	65
Tabelle 12: Ergebnisse der Trocknungsversuche	73
Tabelle 13: Überblick und Gliederung der durchgeführten Versuche	74
Tabelle 14: Berechnung der Masse an festen Rückständen aus der Filtration (Versuch 04B)	89
Tabelle 15: Berechnung der Masse an hexanlöslichen Stoffen (bio-crude) aus Versuch 04B	89
Tabelle 16: Berechnung der Masse an wasserlöslichen Stoffen aus Versuch 04B	89
Tabelle 17: Berechnung der mittleren molaren Masse des Produktgases mit Werten aus Versuch 04B.....	91
Tabelle 18: Prozessdaten der Versuche zur Evaluierung von Prozessbedingungen.....	96
Tabelle 19: Relative Ausbeute der Versuche zur Evaluierung von Prozessbedingungen.....	96
Tabelle 20: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Versuche.....	97

Tabelle 21: Ergebnisse der Korngrößenverteilungsmessung des Katalysators „Montmorillonit“	108
Tabelle 22: Ergebnisse der Korngrößenverteilungsmessung des Katalysators „Zeolith ZSM5“	109
Tabelle 23: Prozessdaten und Produktmassen der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren	110
Tabelle 24: Relative Ausbeute der Versuche zur Variation der Gasatmosphäre und zum Einsatz von Katalysatoren	110
Tabelle 25: Ergebnisse der Elementaranalyse ausgewählter Versuche.....	111

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Die hydrothermale Verflüssigung im Gesamtprozess; Blockfließbild	6
Abbildung 2: Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Prozesse; Daten entnommen aus Lechner et al. (1992)	9
Abbildung 3: Auswirkungen der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit auf die Produktausbeute der hydrothermalen Verflüssigung, (a) 5 min Reaktionszeit (b) 60 min Reaktionszeit (Garcia Alba et al. 2012)	12
Abbildung 4: Ein 31ml Batch-Reaktor aus Edelstahl mit Swagelok-System (Duan und Savage 2011).....	14
Abbildung 5: Model 4740, 75 ml Vessel, mit Gage Block Assembly der Firma Parr Instrument Company (2015)	16
Abbildung 6: Prozessflussdiagramm der kontinuierlichen HTL-Pilotanlage (Jazrawi et al. 2013).....	19
Abbildung 7: Schematische Darstellung des HTL-Reaktor mit Steuerung (Jazrawi et al. 2013)	19
Abbildung 8: Prozessflussdiagramm der Versuchsanlage von Elliott et al. (2013)	21
Abbildung 9: Prozessflussdiagramm des HTL Reaktors von Biller et al. (2015)	23
Abbildung 10: Ausbeute an bio-crude aus den Versuchen von Duan und Savage (2011) für Inert-Atmosphäre und Hochdruck-Wasserstoff-Atmosphäre	26
Abbildung 11: Zwei-Kammern-Batch-Reaktor und Membran (Le Yang et al. 2014)	29
Abbildung 12: bio-crude-Ausbeute der HTL Versuche bei 350 °C und einer Stunde Haltezeit für unterschiedliche Atmosphären (Le Yang et al. 2014)	29
Abbildung 13: Ausbeute der Versuche für bio-crude (Oil), Wasserphase (Water), Gas und feste Rückstände (Char) aus der Arbeit von Li et al. (2013)	31
Abbildung 14: [A] 1,8 Liter Batch-Reaktor der für die Versuche von Jena et al. (2012) verwendet wird; [B] Typischer Verlauf der Prozessbedingungen während eines Versuchsdurchganges bei der HTL (Jena et al. 2012).....	35
Abbildung 15: Generelles Schema der Evolution von organischem Material in Abhängigkeit der Tiefe in der Erdkruste (Tissot und Welte 1984); CH - Kohlenhydrate, AA - Aminosäuren, FA - Fulvinsäuren, HA - Huminsäuren, L - Fette, HC - Kohlenwasserstoffe, (N,S,O) - N,S,O haltige Stoffe (Nicht-Kohlenwasserstoffe)	39
Abbildung 16: Umwandlung von organischen Stoffen während der Sedimentation und Diagenese (Tissot und Welte 1984)	41
Abbildung 17: Quellen von Kohlenwasserstoffen in geologischen Situationen (Tissot und Welte 1984).....	43

Abbildung 18: Reaktionswege vom Phytol zu C ₁₉ und C ₂₀ durch Oxidation und Hydrierung (Tissot und Welte 1984)	44
Abbildung 19: van Krevelen Diagramm mit den prinzipiellen Entwicklungswegen unterschiedlicher Kerogen-Typen (Tissot und Welte 1984)	45
Abbildung 20: Verlauf der simulierten Reifung von Kerogen-Proben (Tissot und Welte 1984)	47
Abbildung 21: Bildung von Kohlenwasserstoffen in unterschiedlichen Tiefen anhand von vier Beispielen (Tissot und Welte 1984)	48
Abbildung 22: van Krevelen Diagramm mit Darstellung der Auswirkung der Elimination von H ₂ O, CO ₂ und CH ₂ (Tissot und Welte 1984)	50
Abbildung 23: Primäre und sekundäre Wanderung bei der Entstehung von Erdöllagerstätten (Tissot und Welte 1984)	51
Abbildung 24: Zusammenhang von Prozessparametern, Porosität, Porendurchmesser und Moleküldurchmesser (Tissot und Welte 1984)	53
Abbildung 25: Ausschnitte aus den Konstruktionszeichnungen des Autoklaven	69
Abbildung 26: Detailausschnitt der Bombe mit Einbauten (links), Grundriss des Autoklaven (rechts)	69
Abbildung 27: Analysewagen für die kombinierte FTIR/O ₂ /H ₂ -Messung	70
Abbildung 28: Algenproben vor der Trocknung (links), Vergleich Nova Green vor und nach der Trocknung (rechts)	72
Abbildung 29: Trockenschrank für Trocknungsversuche	72
Abbildung 30: Ausgangsmaterial <i>Spirulina</i> -Chips (links) und für Einwaage vorbereitete (gemörserte) Chips (rechts)	76
Abbildung 31: Homogenisieren der Suspension mittels Magnetrührer (links) bzw. mittels Glasstab (rechts)	77
Abbildung 32: Bombe des Autoklaven (links); Einfüllen einer 20 % TS-Suspension in die Bombe (Mitte); vorbereitete Suspension und Spritzen (rechts)	78
Abbildung 33: Panoramaansicht des gesamten Versuchsaufbaues	79
Abbildung 34: Links: Ventilstellung zum Spülen des Autoklaven: Nadelventil (A) und (B) offen, Bypass-Leitung mittels Kugelhahn (C) geschlossen; Rechts: Messwerte der Gasanalyse während eines Spülvorganges	80
Abbildung 35: Aufgezeichnete Autoklaven-Prozessdaten des Versuchs 04B	81
Abbildung 36: Messwerte der Gasanalyse (FTIR) zur Bestimmung der Produktgaszusammensetzung bei Versuch 04B	82
Abbildung 37: Autoklav nach der Demontage (links); Probenablagerungen in der Bombe (Mitte) und an den Einbauten (rechts)	84

Abbildung 38: Vakuumfiltrationsaufbau mit Scheidetrichter und Wasserstrahlpumpe (links und Mitte); Rückstände am Filterpapier (rechts)	85
Abbildung 39: Scheidetrichter vor der Reinigung mit Hexan und Wasser, 50 ml Zentrifugen-Gefäß vor und nach dem Zentrifugieren, 23 ml Zentrifugen-Gefäß nach dem Zentrifugieren (bei geringeren Mengen)	86
Abbildung 40: Versuchsaufbau für die Destillation (Beginn und Ende)	87
Abbildung 41: Proben der Versuchsreihe B (links: Probenvials mit bio-crude (1. Reihe), destilliertem Hexan (2. Reihe), wasserlöslichen Stoffe (3. Reihe) und destilliertem Wasser (4. Reihe); rechts: feste Rückstände am Filterpapier eines Versuches	88
Abbildung 42: Relative Gaszusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit der HTL-Temperatur	98
Abbildung 43: Relative Gaszusammensetzung des Produktgases bei unterschiedlicher Ausgangskonzentration	98
Abbildung 44: Relative Gaszusammensetzung der Versuche mit unterschiedlichen Algenstämmen	99
Abbildung 45: Pulverförmige Katalysatoren vor der Herstellung der Suspension; Rechts: Montmorillonit; Links: FCC-Katalysator „ZSM5“	106
Abbildung 46: Anhaftendes Produkt-Katalysatoren-Gemisch an der Kühlspirale bei Versuch 05C	107
Abbildung 47: Korngrößenverteilung des Katalysators „Montmorillonit“	108
Abbildung 48: Korngrößenverteilung des Katalysators „Zeolith ZSM5“	109
Abbildung 49: Gaszusammensetzung der Katalysatoren-Versuche	111

Anhang

- Daten der Trocknungsversuche
- Vorlage Versuchsprotokoll von Reihe XX_C
- GC-MS-Daten (Chromatogramme) mit Übersichtstabelle

- CD:
 - Arbeit als Word- und PDF-Datei
 - FTIR-Rohdaten
 - Excel-Daten der FTIR-Berechnungen
 - Autoklaven-Rohdaten
 - Excel-Daten des Autoklav mit Massenberechnungen
 - Gescannte Originallaborprotokolle
 - Fotoordner
 - TPT-Laborergebnisse
 - Erdölgeologie-Ergebnisse
 - Konstruktionszeichnung Autoklav

Daten der Trocknungsversuche:

Probennummer	Algenstam	m _U [g]	m _{U+A+W} [g]	m _{U+A (konst.)} [g]	m _{U+A (24)} [g]	m _{U+A (26)} [g]	m _{U+A (28)} [g]	m _{U+A (48)} [g]	m _{U+A (50)} [g]	m _{U+A (52)} [g]	m _{A+W} [g]	m _{A,konst.} [g]	C _w		TS	
													Mittelwert [g]	Abweichung [g]	Mittelwert [%]	Abweichung [%]
			00:00	Mittel 48	24	26	28	48	50	52						
1	Spirulina	27,408	32,488	32,361	32,373	32,371	32,372	32,361	32,360	32,362	5,080	4,953	2,500			
2	Spirulina	31,686	36,754	36,630	36,645	36,637	36,640	36,628	36,630	36,633	5,068	4,944	2,440			
3	Spirulina	28,647	33,617	33,496	33,510	33,504	33,507	33,495	33,496	33,497	4,970	4,849	2,435			
4	Spirulina	25,387	30,814	30,678	30,691	30,687	30,686	30,676	30,680	30,678	5,427	5,291	2,506			
5	Spirulina	29,391	34,402	34,279	34,289	34,285	34,288	34,279	34,278	34,281	5,011	4,888	2,448			
6	Scenedesmus	53,032	58,693	54,114	54,125	54,125	54,125	54,115	54,113	54,114	5,661	1,082	80,887			
7	Scenedesmus	53,262	58,288	54,233	54,241	54,239	54,242	54,232	54,234	54,234	5,026	0,971	80,674			
8	Scenedesmus	53,031	58,068	54,003	54,012	54,011	54,013	54,002	54,003	54,004	5,037	0,972	80,703			
9	Scenedesmus	54,485	59,457	55,444	55,454	55,454	55,452	55,445	55,443	55,444	4,972	0,959	80,712			
10	Scenedesmus	53,027	58,543	54,088	54,093	54,093	54,095	54,091	54,086	54,086	5,516	1,061	80,771			
														2,47 ± 0,03	97,53 ± 0,03	
														80,75 ± 0,06	19,25 ± 0,06	

Versuchsprotokoll Vorlage:

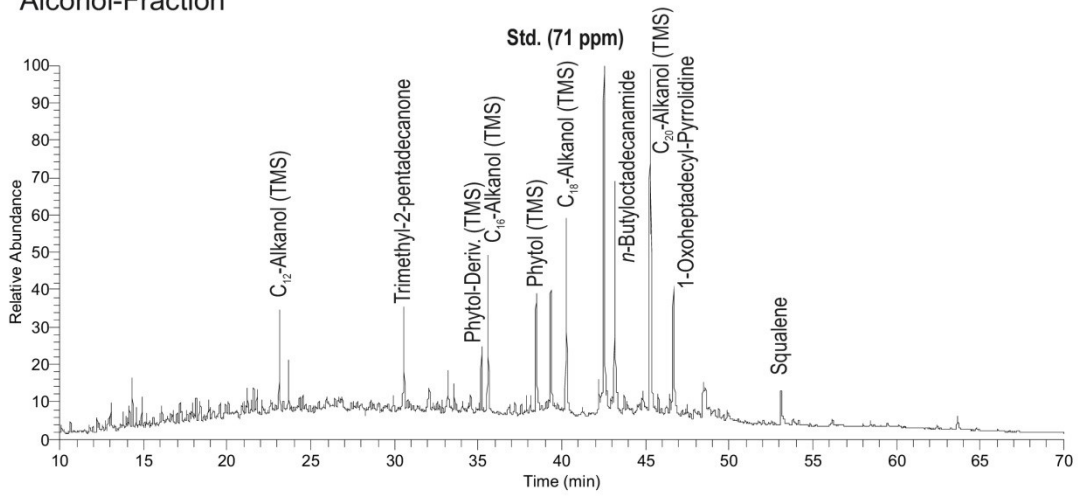
Versuchsprotokoll		Bacher Stefan		
Versuch hydrothermale Behandlung				
Algenstamm/Versuch:				
Datum:		Probennummer:		
Zieltemperatur:		Haltezeit:		
Schritt:	Beschreibung:	Werte:	Beginn/ Abschluss	Ist/Plan- Dauer:
1	<ul style="list-style-type: none"> • Checken der Vollzähligkeit der Versuchsutensilien: <input type="checkbox"/> -Autoklav zerlegt, gereinigt <input type="checkbox"/> -Flaschenputzer <input type="checkbox"/> -Pinsel, Copaslip <input type="checkbox"/> -Bohrmaschine/Akku <input type="checkbox"/> -Mörser <input type="checkbox"/> -Hexan <input type="checkbox"/> -Algenpulver/Probe <input type="checkbox"/> -Aufbau Vakuumfiltration <input type="checkbox"/> -Waage <input type="checkbox"/> -Filterpapier <input checked="" type="checkbox"/> -Einsatz aus Glas, rein <input type="checkbox"/> -Scheidetrichter, rein <input type="checkbox"/> -FTIR <input type="checkbox"/> -Alufolie <input type="checkbox"/> -Gasflasche <input type="checkbox"/> -Destillationsaufbau <input type="checkbox"/> -Leitungen <input type="checkbox"/> -Magnetrührer mit <input type="checkbox"/> -Glasstab Thermooilbad <input type="checkbox"/> -dest. Wasser/Ethanol <input type="checkbox"/> -Werkzeug für Autoklav <input type="checkbox"/> -Spritze mit Kanüle <input type="checkbox"/> -Ultraschallbad <input type="checkbox"/> -Schliff fett <input type="checkbox"/> -Zentrifuge mit Zubehör 			2h
2	<ul style="list-style-type: none"> • FTIR einschalten • Probe in Mörser aufbereiten • <u>Becherglas wiegen</u> • <u>Probenmenge einwiegen in Becherglas</u> • 80% Auffüllen mit dest. Wasser • Homogenisieren • <u>Restwassermenge in Spritze vorbereiten</u> • Spülen des Glasstabes • <u>Gesamtmenge abwiegen</u> • 			0,75h
3	<ul style="list-style-type: none"> • Sichtkontrolle Autoklav • <u>Probe einfüllen, Rest wiegen</u> • Autoklav montieren • Anschlüsse verkabeln mit Schaltschrank • PC/Schaltschrank einschalten • Autoklav mit N₂ Spülen, <u>Dauer, FTIR</u> • 			1h
4	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Rührer und Heizung einschalten, Dauer</u> • <u>Programm starten, Uhrzeit</u> • Ende, <u>Uhrzeit</u> • Vorbereiten Hexan und Reinigung • Gas vermessen mit FTIR • <u>Daten sichern FTIR/Autoklav</u> • 			5h

Versuchsprotokoll		Bacher Stefan		
5	<ul style="list-style-type: none"> • Demontage Autoklav, Sichtkontrolle • Entnahme Probe, <u>abwiegen</u> • Abreinigen der Rückstände mit Hexan und mit Probe • Parallel mit Filtration beginnen 			4h
6	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Wiegen Filterpapier</u> • Zusammensetzen der Vakuumfiltration • Filtration der Probe, <u>Startuhrzeit</u> • Ende, <u>Uhrzeit</u> • Filterpapier zum Trocknen geben • 			3h
7	<ul style="list-style-type: none"> • Flüssigprobe trennen lassen in Scheidetrichter, <u>Dauer</u> • <u>Rundkolben, rein wiegen</u> • Wässrige-Phase in Rundkolben überführen • Mittel-phase zentrifugieren und genauer trennen • Hexan-Phase in Rundkolben überführen • Mit Hexan/Wassermischung Scheidetrichter reinigen und Produkt zentrifugieren • 			3h
8	<p><i>Hexan-Phase</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Destillation zusammensetzen • <u>Wiegen Siedesteinchen</u> • Heizbad montieren und <u>vortemperieren</u> • Destillation starten, <u>Uhrzeit, Tk, Ts, Vakuumanstellen</u> • <u>Alle 15 min Werte kontrollieren, Zeit, Tk, Ts</u> • Ende, <u>Uhrzeit</u> • <u>Wiegen Rundkolben</u> • 			3h
9	<p><i>Wasserphase</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • Destillation zusammensetzen • <u>Wiegen Siedesteinchen</u> • Heizbad montieren und <u>vortemperieren</u> • Destillation starten, <u>Uhrzeit, Tk, Ts, Vakuumanstellen</u> • <u>Alle 15 min Werte kontrollieren, Zeit, Tk, Ts</u> • Ende, <u>Uhrzeit</u> • <u>Wiegen Rundkolben</u> • 			8h
10	<ul style="list-style-type: none"> • Proben in Vials überführen • Reinigen Destillations-Utensilien • Endreinigung des Equipments • <u>Wiegen Filterpapiere</u> 			1h
			SOLL	30,75h
			IST	

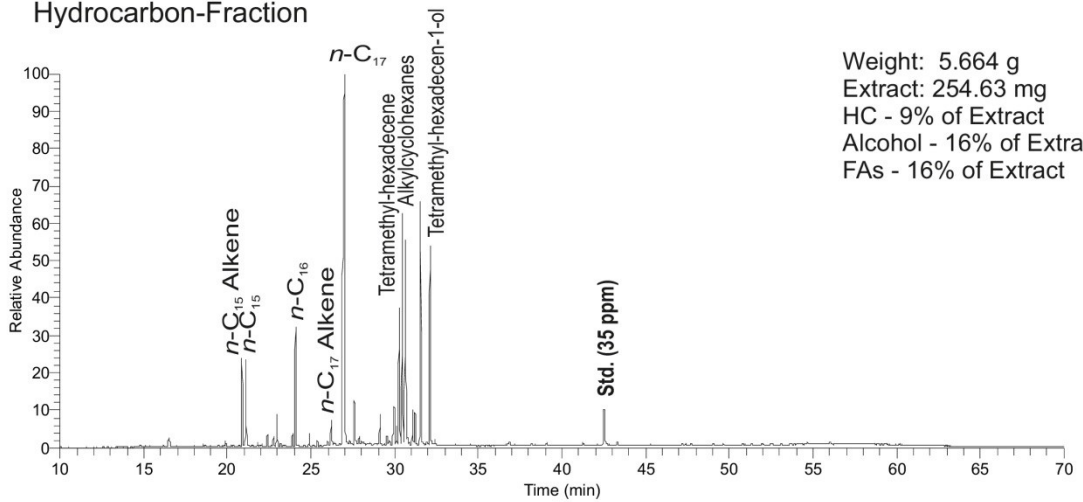
Ergebnisse der GC-MS-Analysen:

Algeol	Sample	Weight (g)	EOM Liquid Prod. (mg)	Verlust (mg)	HC (mg)	Alcohol (mg)	FAs (mg)	Rest (mg)	Alcohols (%)	FAs (%)	HC (%)
A-01	Vorprojekt; unterschiedl. Algen	3,4222	48,84	3373,36	1,95	7,05	6,68	33,16	14,4	13,7	4,0
A-02	Vorprojekt; unterschiedl. Algen	1,0260	113,75	912,25	2,14	14,06	32,69	64,86	12,4	28,7	1,9
A-03	Vorprojekt; unterschiedl. Algen	1,0822	68,09	1014,11	0,95	6,19	18,72	42,23	9,1	27,5	1,4
A-01 15min	Vorprojekt; hydrothermal-behandelt	2,6799	316,46	2363,44	8,39	23,99	56,93	227,15	7,6	18,0	2,7
A-01 30 min	Vorprojekt; hydrothermal-behandelt	2,3443	235,34	2106,96	9,48	20,34	45,49	160,03	8,6	19,3	4,0
01B-H	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 275°C	5,664	254,63	5409,37	24,82	41,88	41,72	146,21	16,4	16,4	9,7
02B-H	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 300°C	3,836	314,32	3521,68	34,61	67,11	50,08	162,52	18,4	13,7	9,5
03B-H	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 325°C	5,806	485,08	5320,92	27,66	103,78	70,60	283,04	21,4	14,6	5,7
04B-H	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	5,853	522,85	5330,15	28,28	96,79	65,17	332,61	18,5	12,5	5,4
04B-W Ethanol	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 110°C	5,230	549,81	4680,19	1,67	8,48	4,53	535,13	1,5	0,8	0,3
05B-H (Destillat-Hexan)	Destillat Hexanphase; Siedepunkt < 72°C		0,68								
05B-W (Wasser-DCM)	Destillat Wasserphase; Siedepunkt < 110°C		3,58								
02C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	6,561	800,34	5760,66	28,08	137,60	115,32	519,34	17,2	14,4	3,5
03C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	4,106	1042,22	3063,78	49,32	220,52	206,96	565,42	21,2	19,9	4,7
04C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	4,065	704,97	3360,03	61,24	173,04	113,48	357,21	24,5	16,1	8,7
05C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	5,037	1008,31	4028,69	42,78	237,74	122,80	604,99	23,6	12,2	4,2
06C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	5,275	982,83	4292,17	64,70	256,46	177,66	484,01	26,1	18,1	6,6
07C-HR	Dest.-Rückst. Siedepunkt > 72°C; 350°C	6,393	1027,82	5365,18	59,08	224,66	233,70	510,38	21,9	22,7	5,7

Algae 01B-H
Alcohol-Fraction

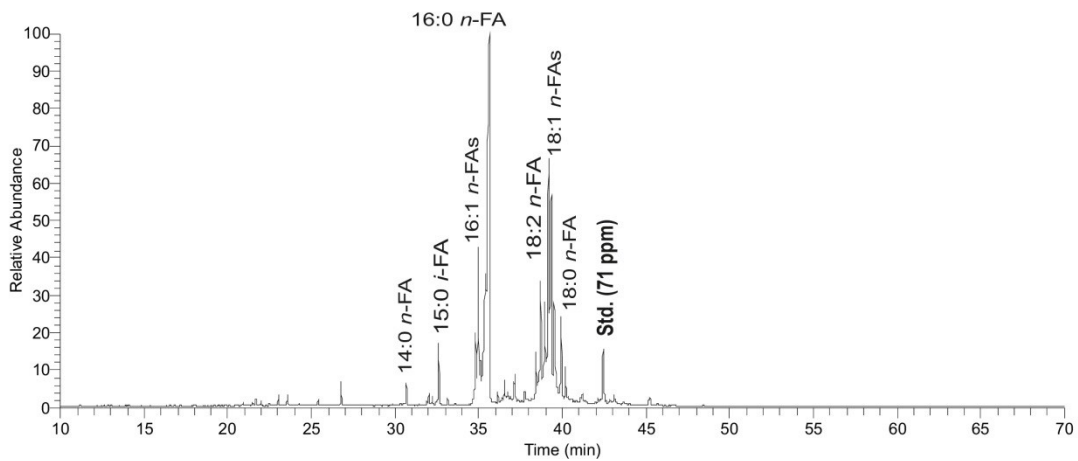


Hydrocarbon-Fraction

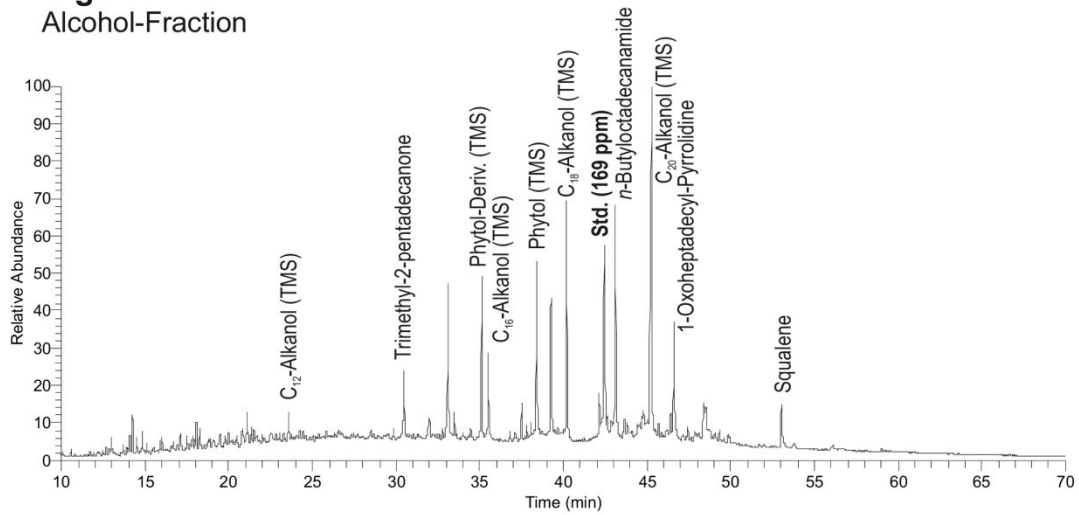


Weight: 5.664 g
Extract: 254.63 mg
HC - 9% of Extract
Alcohol - 16% of Extract
FAs - 16% of Extract

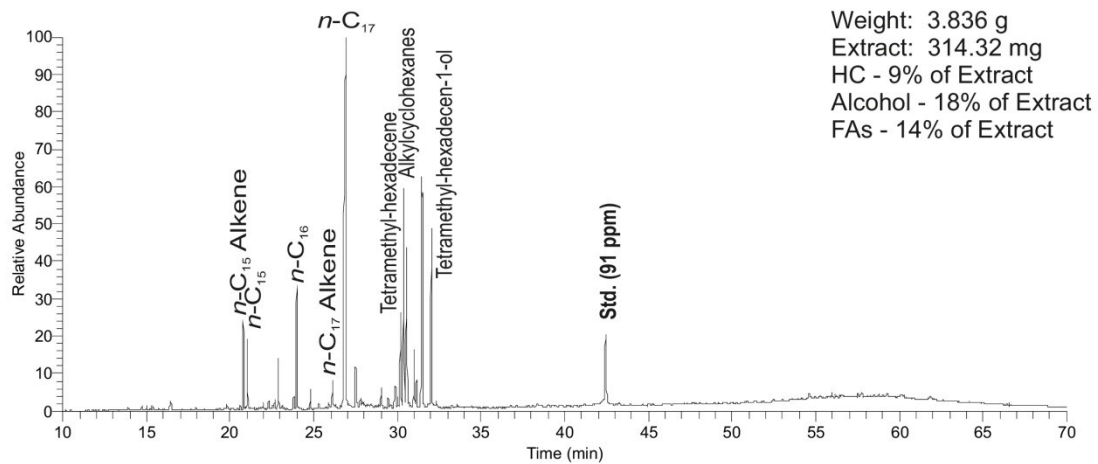
Fatty Acids



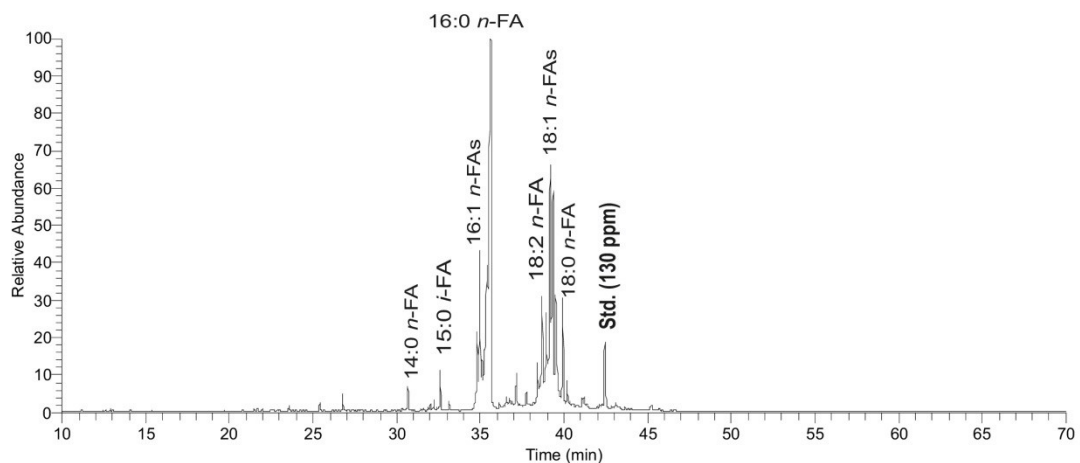
Algae 02B-H Alcohol-Fraction



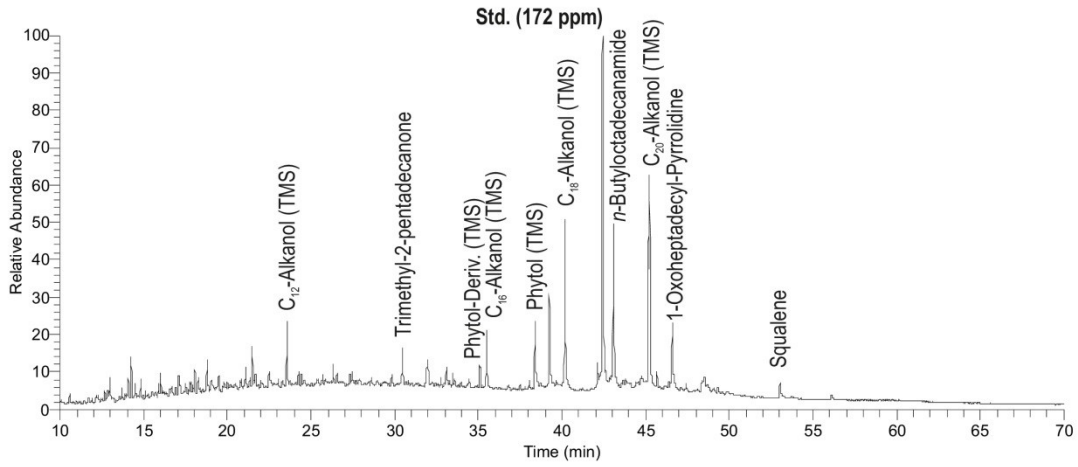
Hydrocarbon-Fraction



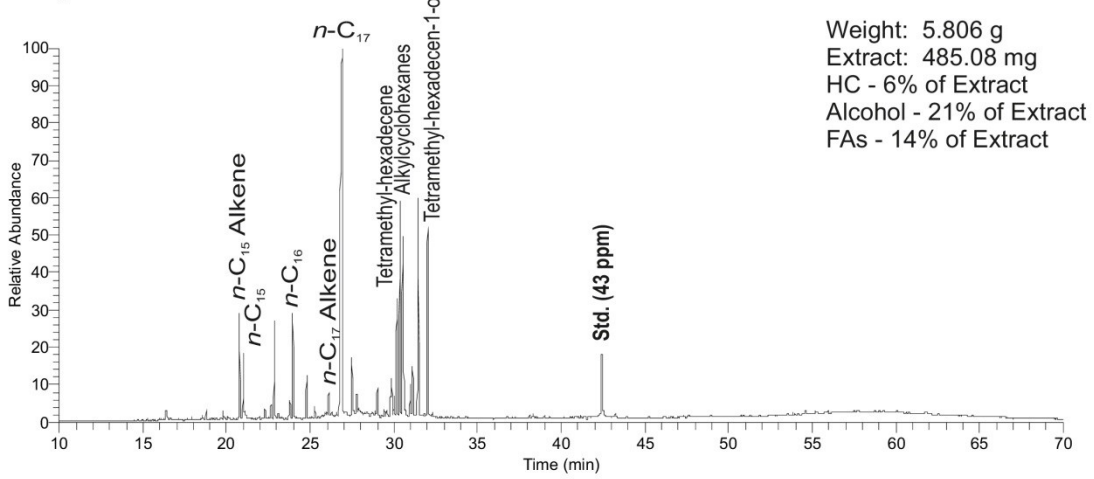
Fatty Acids



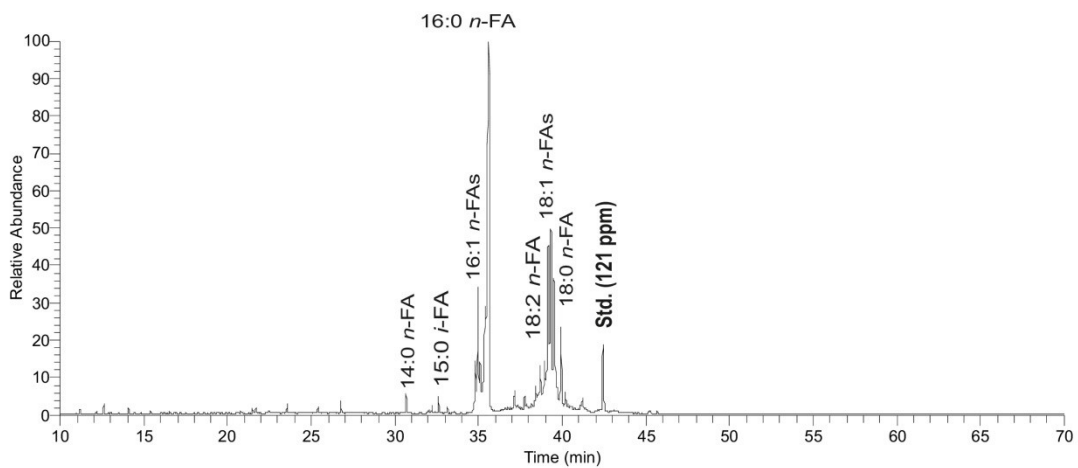
Algae 03B-H
Alcohol-Fraction



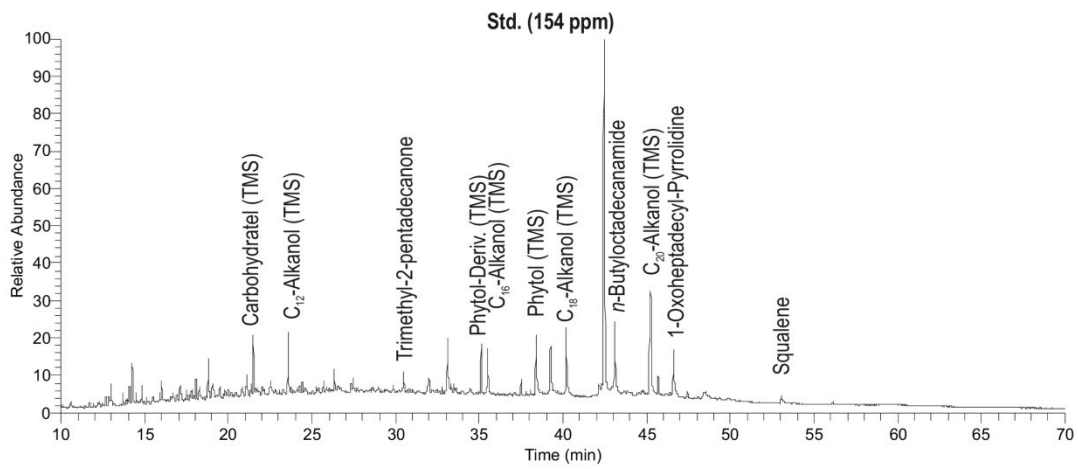
Hydrocarbon-Fraction



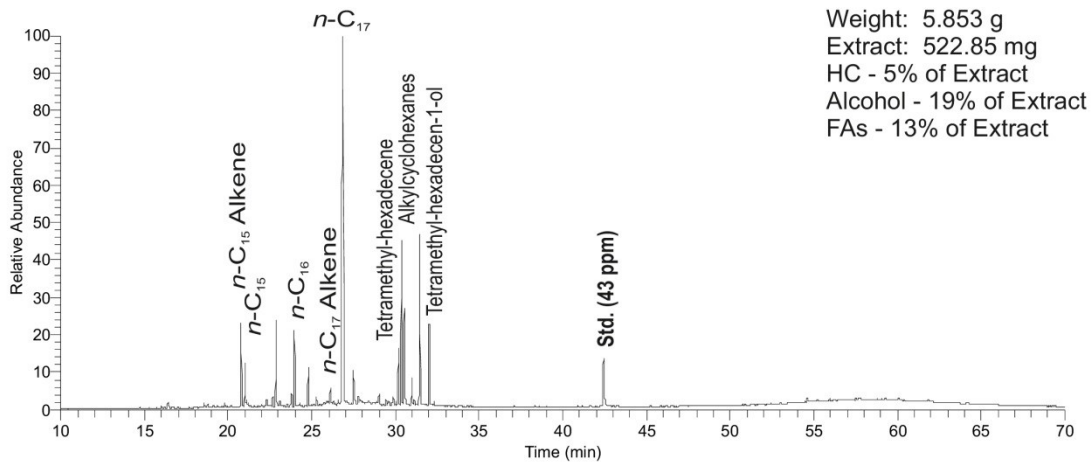
Fatty Acids



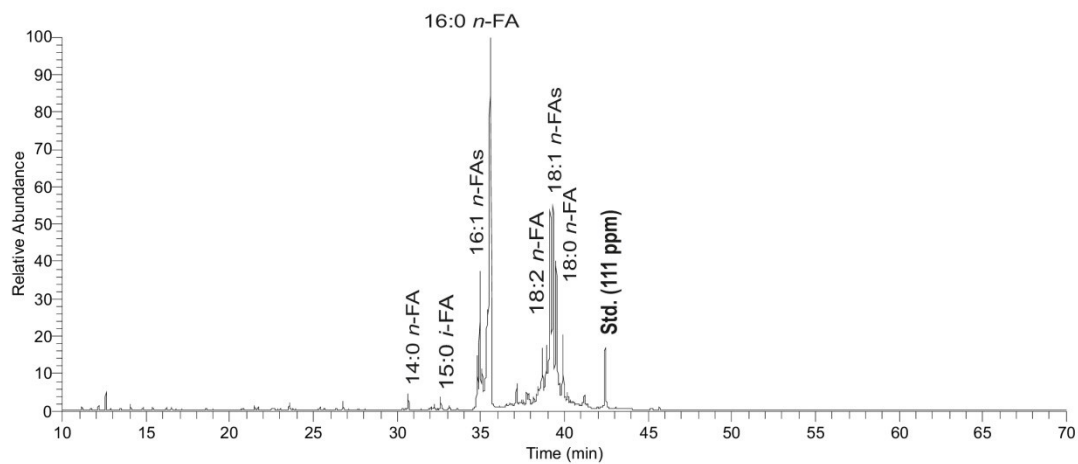
Algae 04B-H Alcohol-Fraction



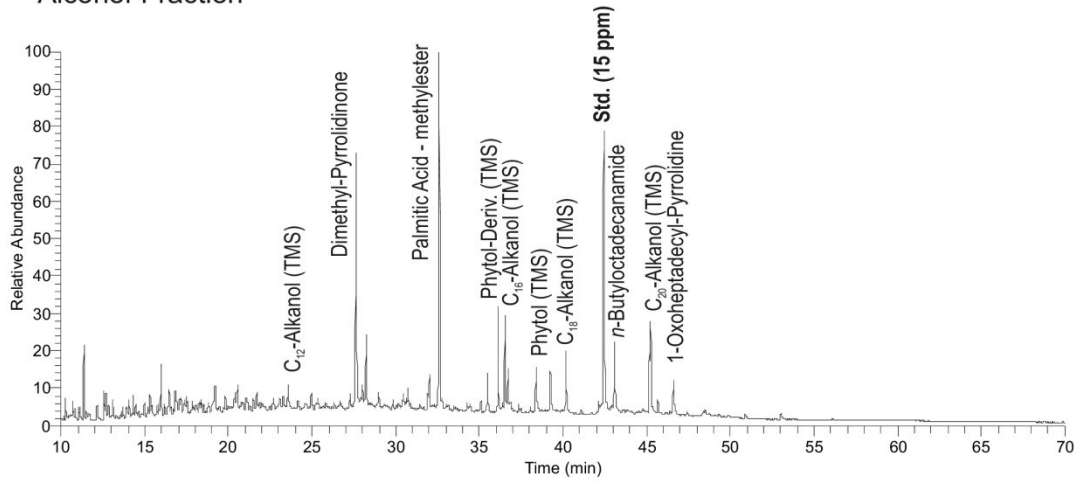
Hydrocarbon-Fraction



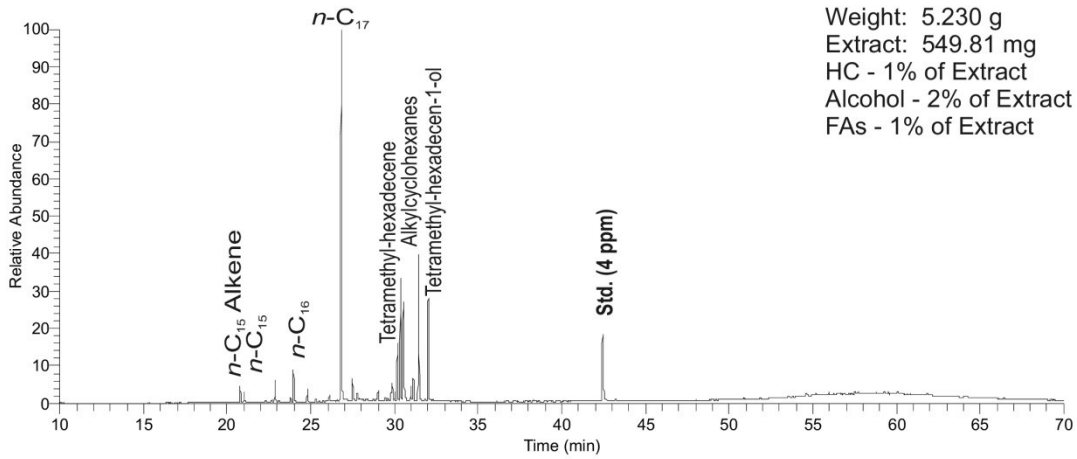
Fatty Acids



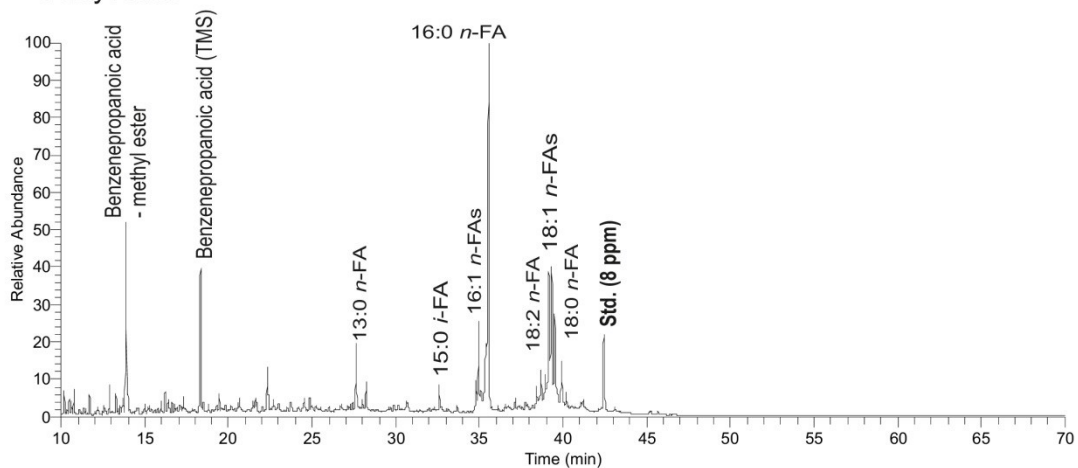
Algae 04B-W (Ethanol)
Alcohol-Fraction

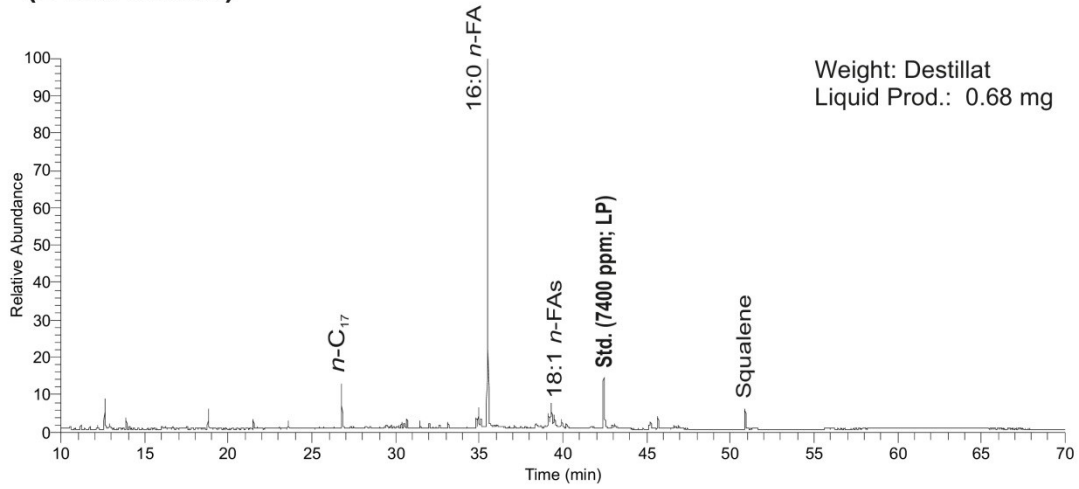
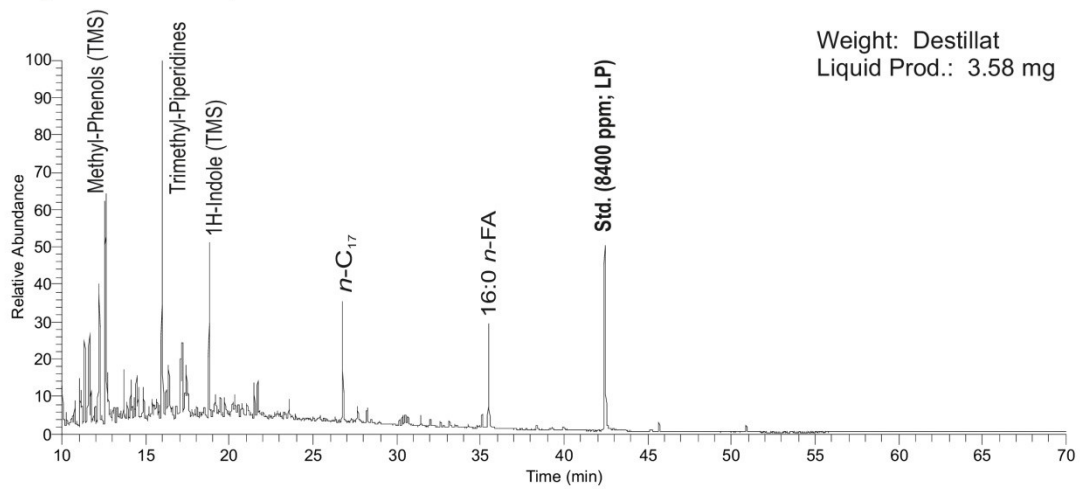


Hydrocarbon-Fraction

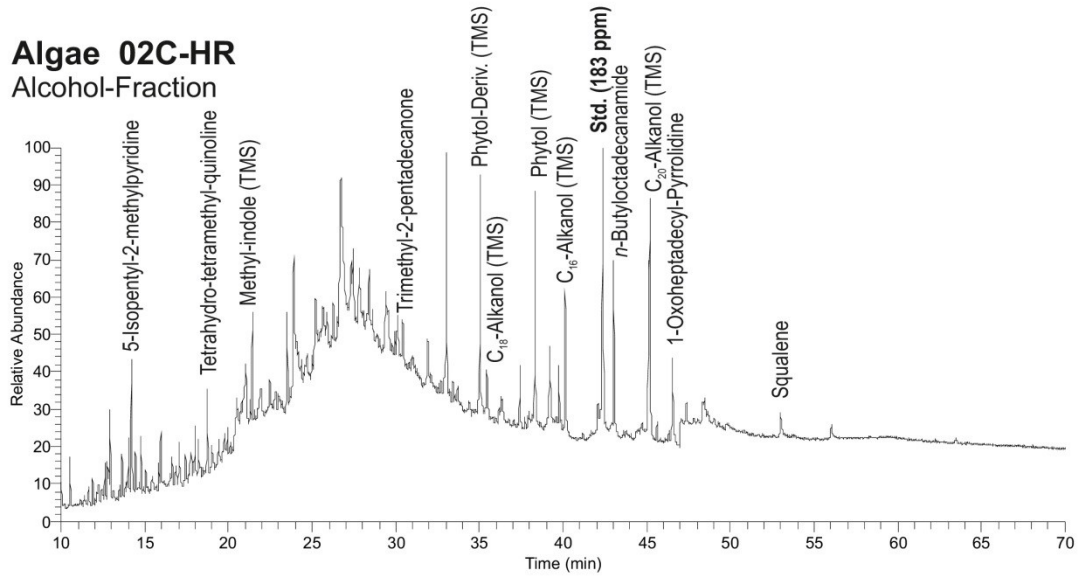


Fatty Acids

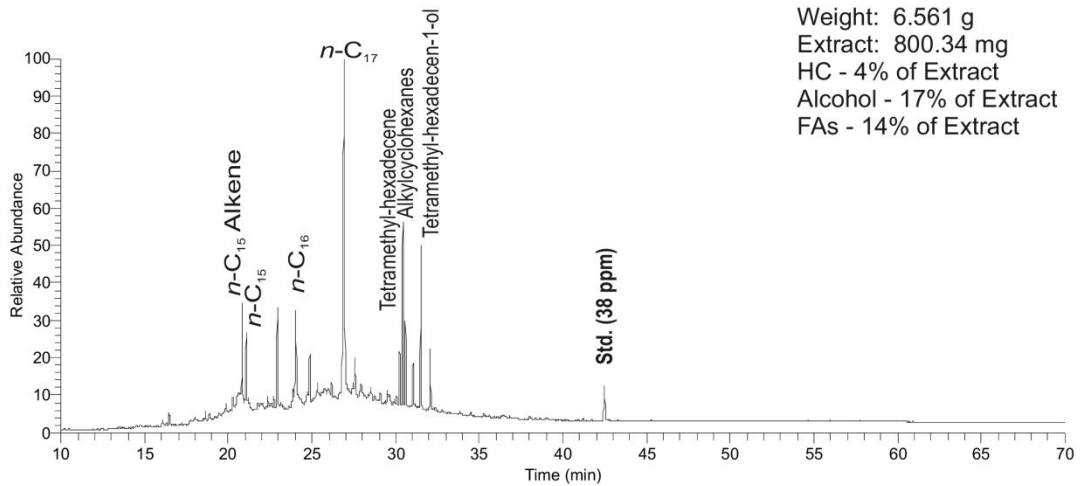


**Algae 05B-H
(Dest.-Hexan)****Algae 05B-W
(Dest.-Water)**

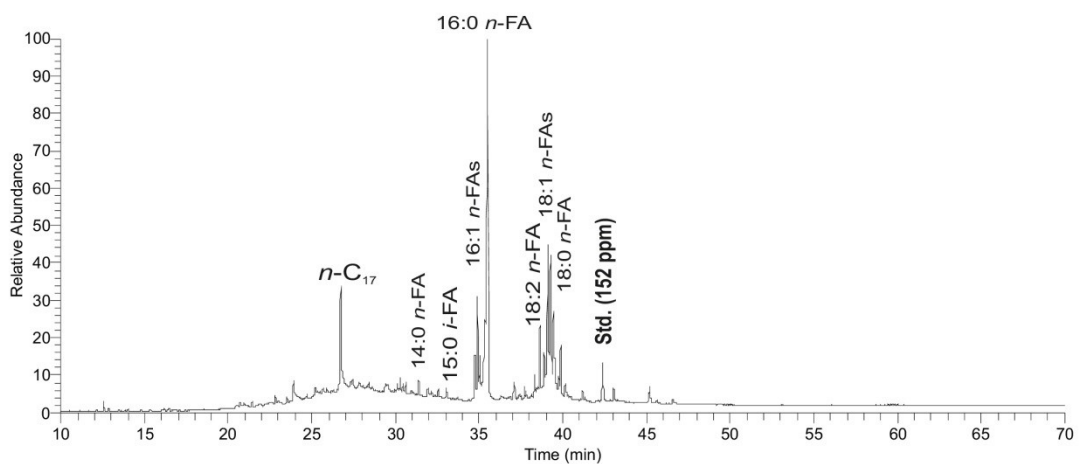
Algae 02C-HR Alcohol-Fraction



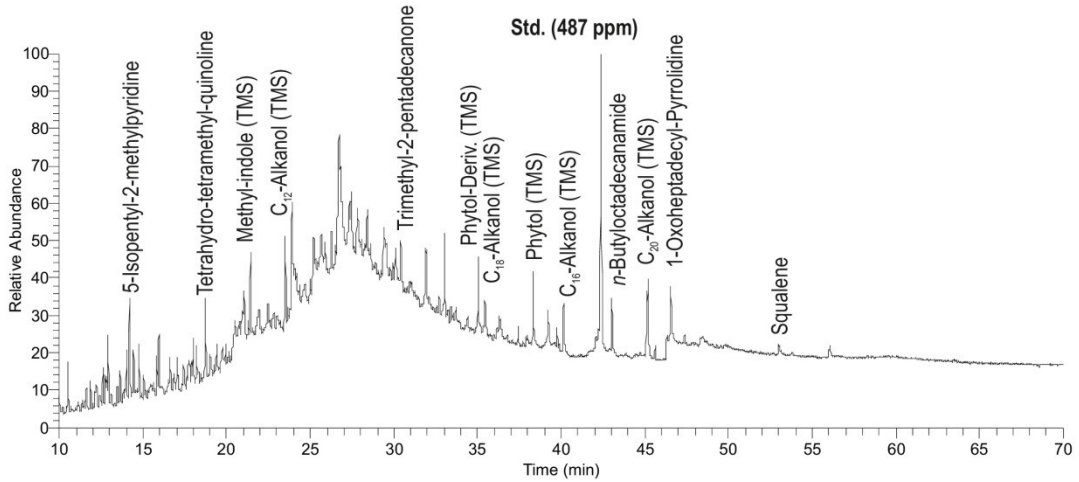
Hydrocarbon-Fraction



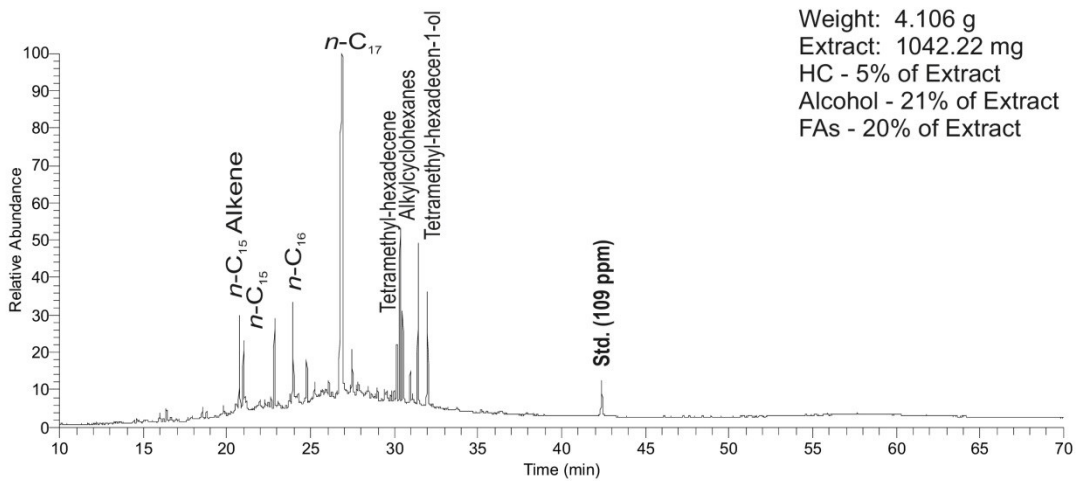
Fatty Acids



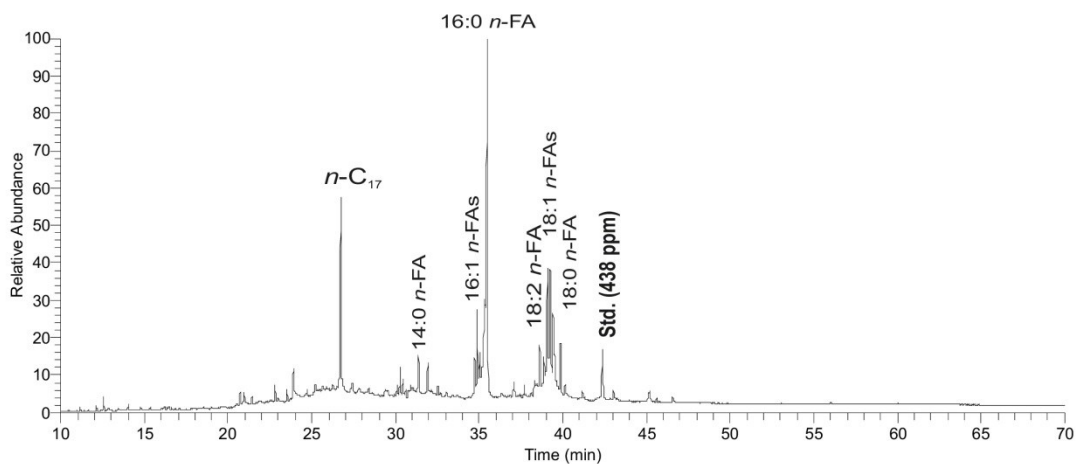
Algae 03C-HR Alcohol-Fraction



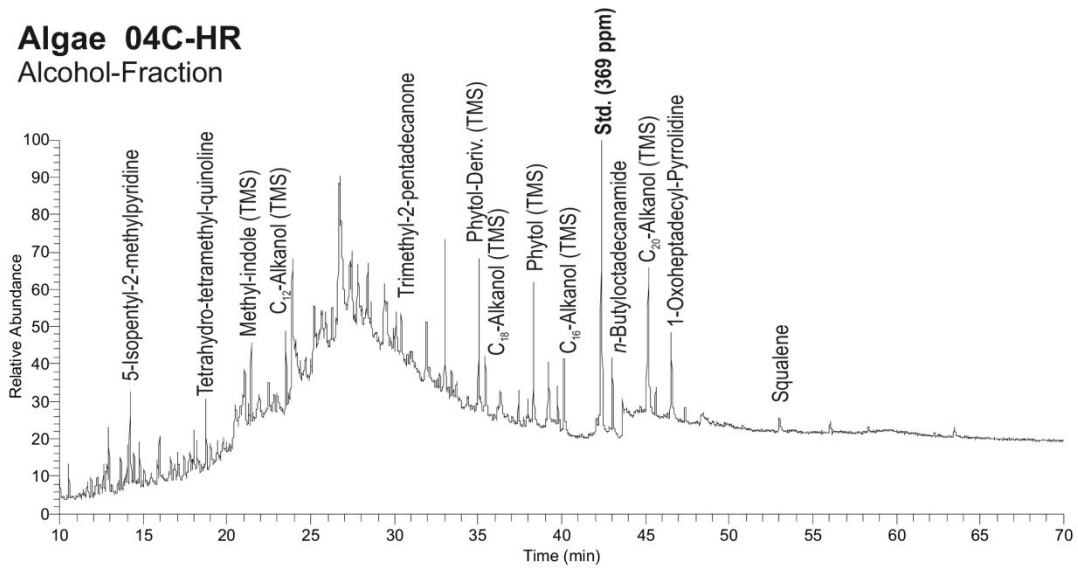
Hydrocarbon-Fraction



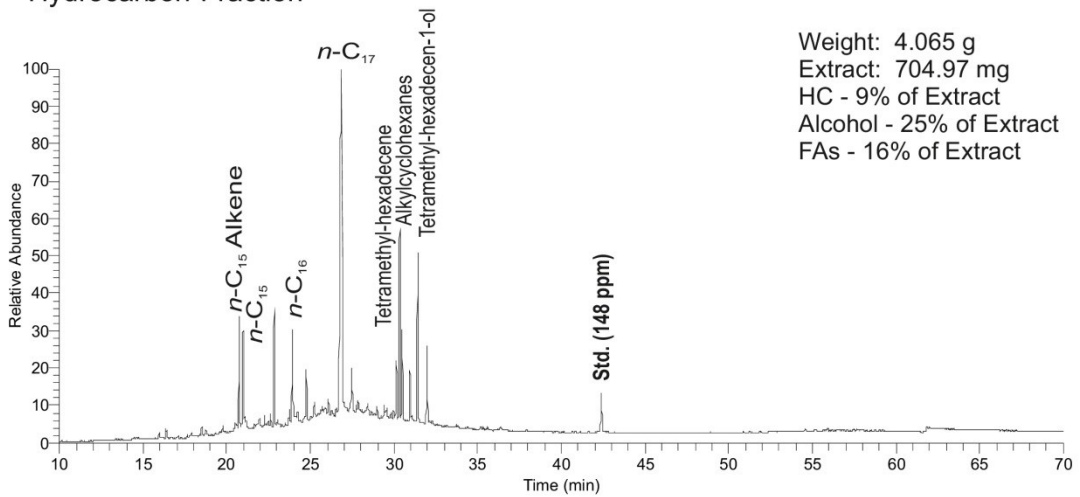
Fatty Acids



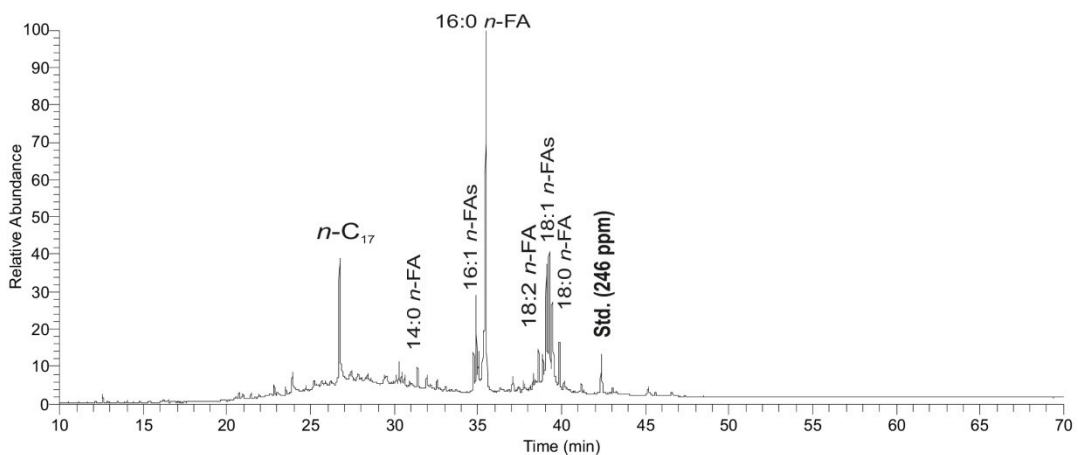
Algae 04C-HR Alcohol-Fraction



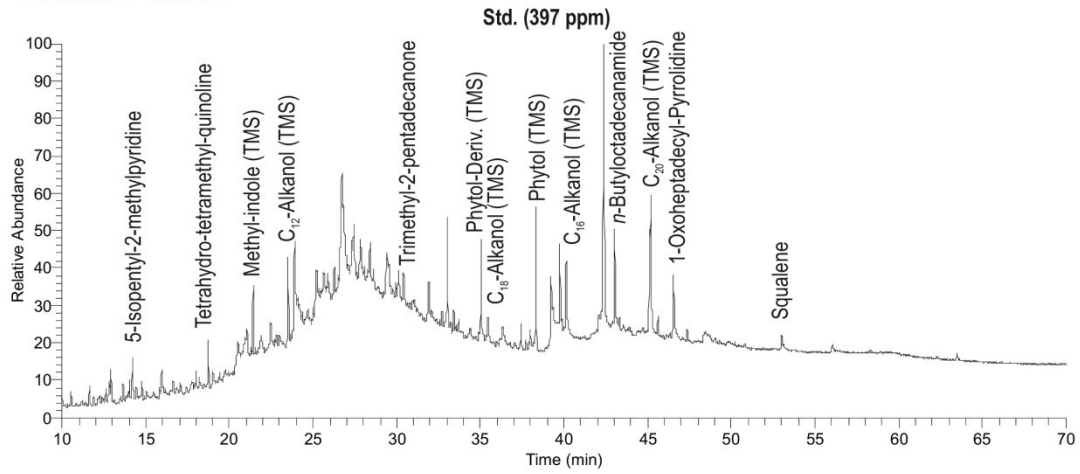
Hydrocarbon-Fraction



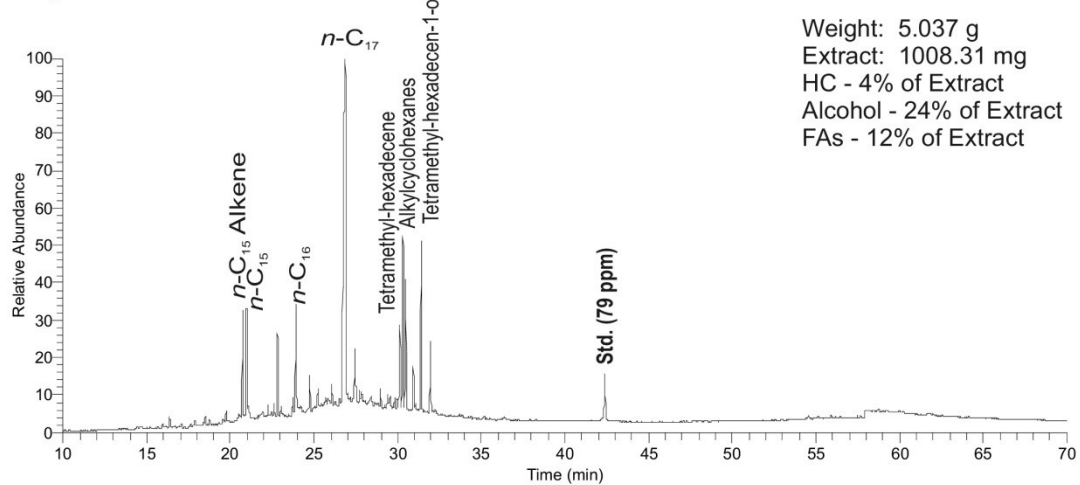
Fatty Acids



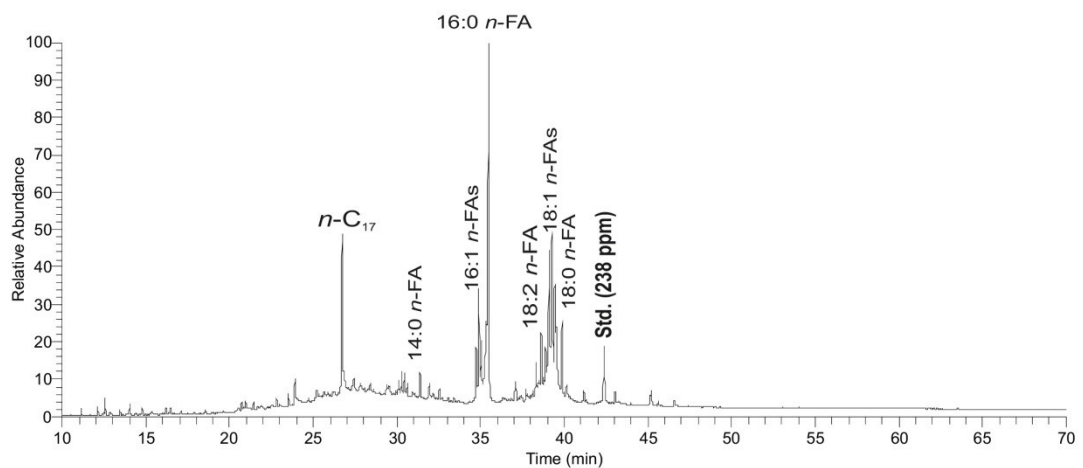
Algae 05C-HR Alcohol-Fraction



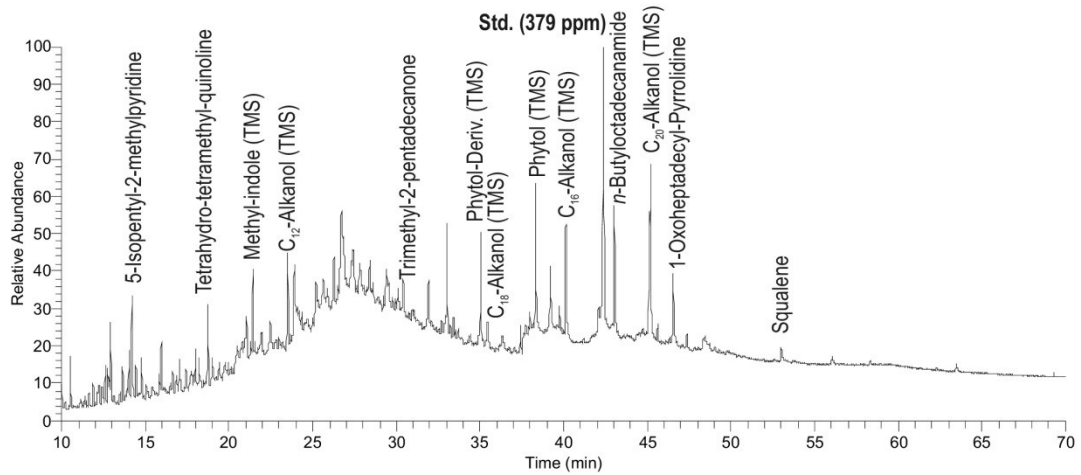
Hydrocarbon-Fraction



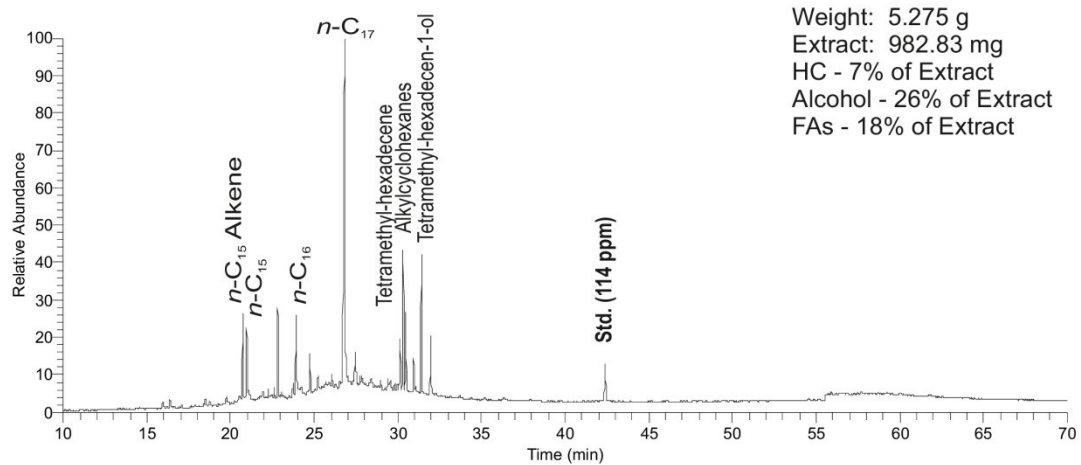
Fatty Acids



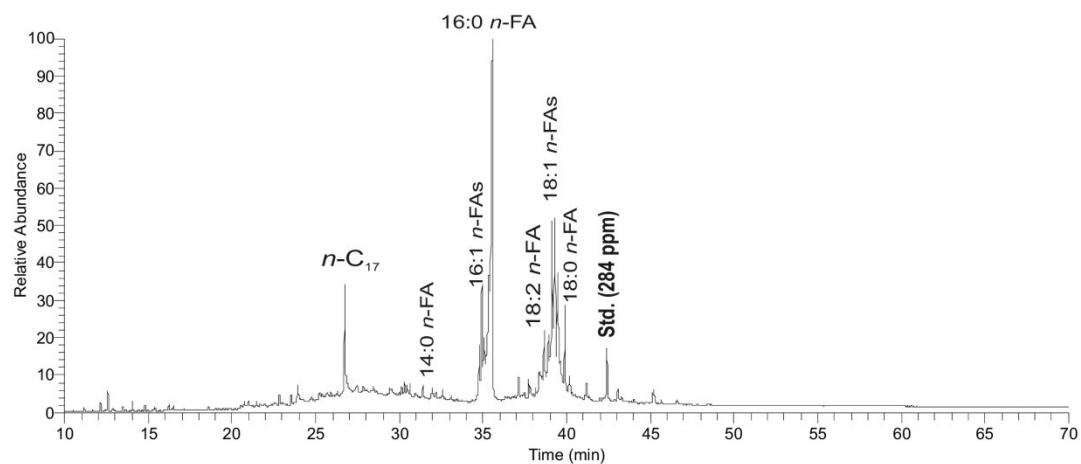
Algae 06C-HR Alcohol-Fraction



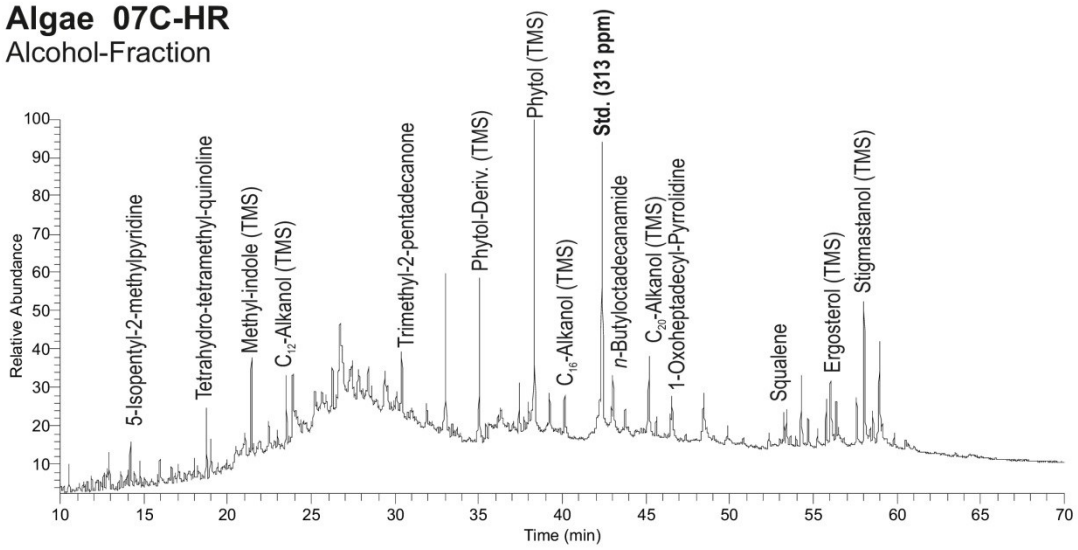
Hydrocarbon-Fraction



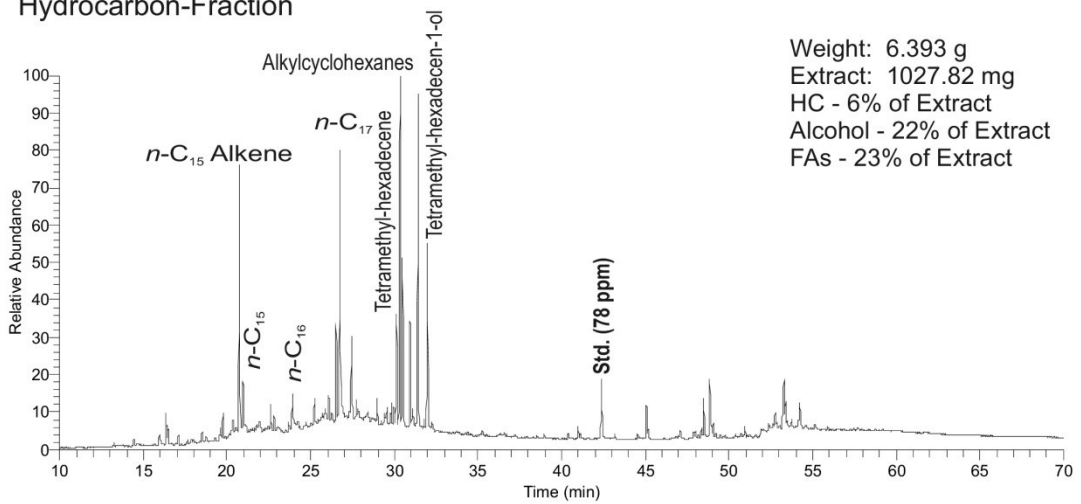
Fatty Acids



Algae 07C-HR
Alcohol-Fraction



Hydrocarbon-Fraction



Fatty Acids

