

Frauke Musterfrau

**Von der Fridericiana zum  
Karlsruher Institut für Technologie**

Forschung und Lehre in Karlsruhe seit 1825



Karlsruhe Schriften zur Forschung und Lehre  
in der Fächerstadt vom 19. bis zum 21. Jahrhundert  
Band 1



# **Von der Fridericiana zum Karlsruher Institut für Technologie**

Forschung und Lehre in Karlsruhe seit 1825

von  
Frauke Musterfrau

## Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
KIT Scientific Publishing  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
[www.ksp.kit.edu](http://www.ksp.kit.edu)

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales  
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz  
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2012  
Print on Demand

ISSN: XXXX-XXXX  
ISBN: 978-3-86644-XXX

## Vorwort

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullamette verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate molore etuerci exeros nonnulla consecet lorpera essequiscip ectet, suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at

augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate molore etuerci exeros nonnulla consecetet lorpera essequiscip ectet, suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat.

Karlsruhe,  
im September 2011

*Frau*ke Musterfrau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)



## Kurzfassung

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequis-  
ciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit  
nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut  
velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad  
digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem  
ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput  
nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis  
acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at  
augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit  
aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese  
vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex  
eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er  
autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver  
sequate molore etuerci exeros nonnulla consecet lorpera essequiscip ectet,  
suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequis-  
ciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit  
nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut  
velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad  
digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem  
ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput  
nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis  
acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at  
augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit

aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate molore etuerci exeros nonnulla consecetet lorpera essequiscip ectet, suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequis-  
ciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit  
nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut  
velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad  
digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem  
ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput  
nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis  
acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at  
augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit  
aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese  
vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin  
ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat.  
Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate  
molore etuerci exeros nonnulla consecetet lorpera essequiscip ectet, suscil el  
utpat luptatum velis nulla.

## Danksagung

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate molore etuerci exeros nonnulla consecet lorpera essequiscip ectet, suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit

aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er autpat. Duis ad minciliquat. Er sis autat ut wis dolorper adion hendre ver sequate molore etueri exeros nonnulla consecet lorpera essequiscip ectet, suscil el utpat luptatum velis nulla.

Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequis-  
ciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit  
nos nibh ex esed exerciduisi tat. Consed et inci tet aci et atem in ut  
velenim vent ullum exeril ut laore molorpe riliscidunt la con ulputat ad  
digna feum quismolesto dolortisl ea feuguercil delit praessim ver ad tem  
ipit, velit, conse enis nonsed mod tincipit augue veniametuer aut vulput  
nonsed molesse miniatuercin hendit in henibh etumsan velessi.

It verilluptat adiatie vel ullum il dolorem zzriuscing et pratinit wis  
acilismodit adions ad magna autat ulput adip eum do eu faci tem ver ipis at  
augue ming erit wiscillan hent iliquisl ullam ecte delent ent adiam zzrit  
aliqui tie volorem inibh essequip enis nullaore vent ametum vullam, velese  
vullametue verit, sit ex er il ute dolortio commy nos el utat.

Nons dolore voloborper sed magnit enisisi. Onsenit digna facip ex  
eraestin ulla consequatie do cons nulla feugiat. Bor irilla feuguer cipsum er  
autpat. Duis ad minciliquat.

Karlsruhe,  
im September 2011

*Frauke Musterfrau*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	<b>I</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>3</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>5</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Ausgangssituation.....	1
1.2 Aufgabenstellung .....	4
<b>2 Überkritisches Wasser</b> .....	<b>5</b>
2.1 Definition und Bedeutung .....	5
2.1.1 Überkritisches Fluid .....	5
2.2 Eigenschaften von Wasser .....	6
2.3 Anwendungen des überkritischen Wassers .....	7
2.4 Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium .....	7
2.5 Überkritisches Wasser als Reaktant .....	8
2.6 Tabellen .....	9
2.7 Mathematik-Modus .....	9
<b>A Zur Bestimmung der Reaktionsvariablen</b> .....	<b>11</b>
A.1 Gaschromatographie .....	11
A.2 Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Abwasser .....	12
<b>B Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>15</b>
<b>C Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>17</b>
<b>D Literaturverzeichnis</b> .....	<b>19</b>



# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangssituation

Der Energiebedarf ist in den letzten Jahren ständig gewachsen und wird voraussichtlich um 54% von 383 EJ in Jahr 2001 auf 591 EJ in Jahr 2025 zunehmen. Zur Deckung dieser Nachfrage bei gleichzeitiger Verminderung der Umweltbelastung durch den anthropogenen CO<sub>2</sub>-Anteil in der Atmosphäre, der durch den Verbrauch von fossilen Brennstoffen freigesetzt wird, ist Biomasse als Energiequelle von Bedeutung.<sup>1</sup> Biomasse ist in großen Mengen vorhanden. Daher kann die Abhängigkeit von den Erdölproduzenten vermindert werden. Außerdem kann die Energie aus Biomasse wirtschaftlich im Energiemarkt, der aktuell von hohen Erdölpreisen gekennzeichnet ist, wettbewerbsfähig sein.

Die in Biomasse enthaltene Energie kann durch verschiedene Verfahren gewonnen werden und ist CO<sub>2</sub>-neutral. Umwandlungsverfahren zur Energiegewinnung aus Biomasse werden auf biologischen, physikalischen und thermischen Wegen durchgeführt. Beispiele von Umwandlungsprozessen sind anaerobe Gärung (Biogasanlage), Verbrennung von Biomasse-Öl hergestellt durch Pyrolyse oder Verflüssigung, Veresterung von pflanzlichen Ölen (Biodiesel), Vergasung und anschließende Fischer-Tropsch-Synthese, etc.

Ein Großteil der Restbiomasse fällt als nasses Edukt an. Von allen Alternativen zur Energiegewinnung aus nasser Biomasse (Feuchtigkeit über 40%) hat die Vergasung im überkritischen Wasser den höchsten Wirkungsgrad [13], da mit der traditionellen Vergasung bei hohen Wassergehalten aufgrund der nötigen Trocknung der Biomasse nur sehr geringe Wirkungsgrade erzielt werden können.

---

<sup>1</sup> Eine Fußnote

Das 21. Jahrhundert ist als die Ära der Gase charakterisiert [4]. Wasserstoff ist das Hauptprodukt der Biomassevergasung in überkritischem Wasser. Durch die Verbrennung von Wasserstoff entsteht nur Wasser als Nebenprodukt. Deshalb ist Wasserstoff aus erneuerbaren Ressourcen, z.B. Biomasse, als der geeignetste und umweltfreundlichste Brennstoff in diesem Jahrhundert bewertet worden [1].

Der kritische Punkt von Wasser liegt bei etwa 374 °C und 221 bar. Wasser ist billig, ungiftig und durch Senkung der Temperatur einfach vom Gasprodukt abtrennbar. Eigenschaften wie dielektrische Konstante, Dichte, etc. kann man durch Änderung der Temperatur und des Druckes regulieren. Die Anzahl von Wasserstoffbrücken nimmt bei überkritischen Bedingungen stark ab. Aus diesen Gründen wird die Vergasung von nasser Biomasse in überkritischem Wasser begünstigt. Ab 600 °C zeigt überkritisches Wasser Oxidationseigenschaften. Sauerstoff vom Wasser reagiert dann mit dem Kohlenstoff der Biomasse hauptsächlich zu CO<sub>2</sub> [2]. Wasserstoff wird sowohl von Wasser als auch von der Biomasse freigesetzt. Die Reaktion ist nicht vollständig; deshalb werden CO, Methan und geringe Mengen anderer Kohlenwasserstoffe gebildet. Die CO-Bildung ist durch die höhere Temperatur unterdrückt, weil die Wasser-Gas-Shift-Reaktion unter überkritischen Bedingungen begünstigt wird [9].

Wegen des hohen Prozessdruckes wird durch die Vergasung in überkritischem Wasser Kompressionsarbeit für die Speicherung des Gasprodukts gespart. Da die in Biomasse vorhandenen anorganischen Begleitstoffe (K, Na, Si, N, Cl, etc.) mit dem Abwasser abgetrennt werden, erfolgt die Gaskonditionierung nur durch Anwendung einer Washkolonne zur Abtrennung des gebildeten CO<sub>2</sub>. Damit kann Wasserstoff neben Methan und geringe Mengen höherer Kohlenwasserstoffe in einem einstufigen Verfahren produziert werden. Außerdem wird die Bildung von Teeren und Ruß bei überkritischen Bedingungen unterdrückt.



Mehrere Berichte über die Vergasung von Modellsubstanzen sind in der Literatur auffindbar. Lee et al. [5] untersuchten den Einfluss der Temperatur und der Verweilzeit auf die Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser. Sie fanden, dass die Gasausbeute sehr stark mit steigender Temperatur ab 660 °C erhöht wird und in der untersuchten Verweilzeit-spanne kein Unterschied in der erzielten Gasausbeute auftrat. Hao et al. [3] stellten in der Vergasung von Glucose einen vernachlässigbaren Effekt des Druckes fest. Der Effekt der Konzentration wurde bei der Reformierung von Methanol untersucht. Konzentrationserhöhung führte zum Anstieg des CO-Gehalts und zur entsprechenden Abnahme des Wasserstoffanteils im Gasprodukt [11]. In der Vergasung von Glucose bei 600 °C wurde eine Zunahme der Methankonzentration beobachtet [14].

Der Effekt der Zusammensetzung der Mischungen von Modellsubstanzen wurde auch untersucht. Die Gasausbeute sinkt bei Mischungen, die Lignin enthalten [8], und hängt von der Ligninsorte ab [12]. Zur Verbesserung der Vergasung von ligninhaltiger Biomasse wurde die Nutzung von Katalysatoren untersucht. Ruthenium-Katalysatoren zeigten eine höhere Aktivität als andere Metalle [10]. Osada et al. [7] erzielten 30 % Ligninumsatz bei 400 °C an einem Ruthenium-Katalysator. Die Katalysatoren werden in Anwesenheit von Katalysatorgiften wie Schwefel, Chlor, und Metallen deaktiviert [6].

Technische Hürden, wie z. B. die Förderung von feststoffhaltigen Edukten mussten vor der Durchführung der Laboruntersuchung mit realer Biomasse überwunden werden. Antal et al. Untersuchten zuerst die Vergasung von Biomasse. Sie benutzten Maisstärke als Verdickungsmittel für Biomasse wie Sägemehl und Kartoffelreste. Sie ermittelten vollständige Umsätze bei 700 °C mit der Nutzung von Aktivkohle als Katalysator.

Im Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren, wird dieses Verfahren seit mehreren Jahren erforscht. Einerseits wird versucht, den Mechanismus der Vergasung von Biomasse in überkriti-

schem Wasser zu erklären. Kruse et al. identifizierten Schlüsselsubstanzen, die in der Vergasung von Glucose in überkritischem Wasser als Intermediaten auftauchen. In neuen Arbeiten wurden die Einflüsse der Aufheizungsrate, der Zugabe von Additiven und der Biomassekonzentration auf die Bildung von Intermediaten untersucht. Der Temperaturbereich dieser Untersuchungen liegt unter 500 °C. Andererseits werden neuere Reaktorkonzepte zur Optimierung des Verfahrens entwickelt. Hochdruckanlagen im Labormaßstab wurden für diesen Zweck entwickelt. Im Jahr 2003 wurde die weltweit einzige Pilot-Anlage mit einem Durchsatz von 100 kg/h in Betrieb genommen. Die Anlage wurde mit den gewonnenen Daten der Vergasung von Modelsubstanzen für die Vergasung von realer Biomasse ausgelegt.

### 1.2 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die kinetische Untersuchung und Bewertung der Vergasung von realer Biomasse in überkritischem Wasser mit einer Labor-Hochdruckanlage zum Zweck der Simulation und Optimierung des Verfahrens.

In Rahmen des Projektes ReFuelNet wurde Maissilage als Biomasse für die Untersuchungen ausgewählt. Maissilage ist ein stabiles Edukt, das über lange Zeiträume abgelagert werden kann. Mais wird weltweit unter vielen klimatischen Bedingungen angebaut.

In der vorliegenden Arbeit wird über den Einfluss der Prozessvariablen (Temperatur, Druck, Verweilzeit) und der Vorbereitung des Eduktes (Konzentration, Zerkleinerungsgrad, Zusatz von Additiven, Herkunft) auf die Gasausbeute berichtet. Die Versuche wurden zuerst in einem kontinuierlichen horizontalen Rohrreaktor durchgeführt, der zur Verbesserung der erzielten Gasausbeute und zur Verminderung der Feststoffbildung im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde.

## 2 Überkritisches Wasser

### 2.1 Definition und Bedeutung

#### 2.1.1 *Überkritisches Fluid*

Ein Fluid ist *überkritisch*, wenn Druck und Temperatur seine kritischen Werte überschreiten, die durch den sogenannten kritischen Punkt (C) gegeben sind, in dem die Dampfdruckkurve endet. Wenn ein Fluid den kritischen Zustand erreicht hat, ist es nicht mehr möglich, mit Druckerhöhung das Fluid zu verflüssigen. Ab dem kritischen Punkt entsteht ein einphasiger, homogener Bereich, in dem die Stoffeigenschaften zwischen denen der Gas- und Flüssigphase liegen. Bei einem Druck  $p < p_c$  und einer Temperatur von  $T < T_c$  ist der Stoff oberhalb der Dampfdruckkurve gasförmig und unterhalb dieser Kurve flüssig. Am Tripelpunkt (TP) stehen alle Aggregatzustände, d.h. Flüssig-, Gas- und Feststoffphase, miteinander im Gleichgewicht. Die Eigenschaften eines Fluides sind oberhalb seines kritischen Punkts deutlich anders als in der Gasphase und hängen zudem stark von Druck und Temperatur ab. Diese Eigenschaften und deren Variabilität erlauben die Entwicklung von neuen Verfahren.

Überkritische Fluide bieten zahlreiche Vorteile gegenüber anderer Lösungsmitteln, weil die Dichten flüssigkeitsähnlich sind. Zudem liegen die für den Stofftransport verantwortlichen Größen wie Viskosität und Diffusionskoeffizienten eher im Bereich von Gasen, was zu einem schnelleren Stofftransport führt. Daher kann die Nutzung von zusätzlichen Lösungsmitteln oder Edukten durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in der chemischen Synthese vermieden werden. Beispielsweise ist  $\text{CO}_2$  ein gutes Lösungsmittel wegen seiner niedrigen

kritischen Temperatur in Extraktions- und Kristallisationsprozessen zur Erzeugung von Lebensmitteln und pharmazeutischen Wirkstoffen. Mit der Anwendung von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium können höhere Umsätze erzielt und/oder Verfahrensschritte reduziert werden. Außerdem ist die Abtrennung der überkritischen Fluide vom Produkt durch Druckabbau häufig einfach realisierbar.

### **2.2    Eigenschaften von Wasser       (von Umgebungs- zu überkritischen Bedingungen)**

Wasser, das wichtigste Lösungsmittel in der Natur, zeigt bedeutende Eigenschaften als Reaktionsmedium bei überkritischen Bedingungen, bei denen es sich im Vergleich zu Umgebungsbedingungen anders verhält. In der Natur spielt überkritisches Wasser eine wichtige Rolle in geochemischen Prozessen wie in der Bildung von Mineralvorkommen. In der Nähe des kritischen Punkts variieren einige Eigenschaften stark. Die spezifische Wärmekapazität z. B. geht am kritischen Punkt gegen unendlich. Überkritisches Wasser zeigt eine niedrigere Viskosität, die zu hohen molekularen Schwingungen führt. Außerdem ermöglicht eine niedrige Viskosität die Kombination von hoher Lösungsmitteldichte und schnellem Stofftransport, was diffusionslimitierte Reaktionen beschleunigt. Die Anzahl der Wasserstoffbrücken sinkt bei überkritischen Bedingungen. Die Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon$ ) sinkt mit steigender Temperatur und steigt mit zunehmender Dichte. Bei überkritischem Wasser beträgt  $\epsilon$  zwischen 10 und 25, Werte, die typisch für polare Lösungsmittel sind, jedoch nicht so extrem polar wie unter Umgebungsbedingungen ( $\epsilon = 80$ ). Damit werden unpolare Substanzen besser gelöst. Die meisten organischen Substanzen können mit überkritischem Wasser gemischt werden. Die Löslichkeit von unpolaren Gasen wie Sauerstoff und Wasserstoff nimmt mit der Temperatur zu, und oberhalb des kritischen Punktes sind sie vollständig mischbar. Dagegen sinkt die Löslichkeit von Salzen bei überkritischen

Bedingungen. Säuren und Basen liegen in überkritischem Wasser weitgehend dissoziiert vor. Zudem werden ionische Substanzen mit steigendem Druck besser gelöst, was eine Folge zunehmende Dichte. Das Ionenprodukt  $K_w$  steigt bis 10–11 bei 523,2K und fällt ab auf 10–19 bei 673,2K und 10–22 bei 773,2K. Wegen der starken Änderung von  $\epsilon$  und  $K_w$  werden bei Temperaturerhöhung radikalische gegenüber ionischen Reaktionswegen dominant.

### 2.3 Anwendungen des überkritischen Wassers

In den vergangenen Jahrzehnten sind die Eigenschaften des überkritischen Wassers und dessen Anwendung in chemischen Prozessen ausführlich untersucht worden. Überkritisches Wasser ist sowohl als Reaktionsmedium wie auch als Edukt von Bedeutung.

### 2.4 Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium

Das Lösungsvermögen des Wassers ist eine Funktion der Dichte. Bei überkritischen Bedingungen können z.B. Alkane in überkritischem Wasser leicht gelöst werden. Diese Eigenschaft des Wassers führt dazu, dass verschiedene Reaktionen in überkritischem Wasser stattfinden können.

Das SCWO (Supercritical Water Oxidation) Verfahren ist ein Beispiel der Anwendung von überkritischem Wasser als Reaktionsmedium. Organische Schadstoffe beispielsweise können mit diesem Verfahren oxidativ abgebaut werden.

Durch Partialoxidation in überkritischem Wasser können auch schwefelhaltige Kohlenwasserstoffe entschwefelt werden.

Mit der Anwendung von überkritischem Wasser können Edelmetalle von gebrauchten Katalysatoren wiedergewonnen werden. Aktivkohle kann auch durch Oxidierung in überkritischem Wasser regeneriert werden, da

die Schadstoffe desorbiert werden. Auch wird überkritisches Wasser als Co-Lösungsmittel verwendet, z.B. in säure-katalysierten Reaktionen.

### 2.5 Überkritisches Wasser als Reaktant

Außer für die oben genannten Anwendungen kann überkritisches Wasser auch als Reaktant eingesetzt werden. Wasser ist wegen der verminderten Anzahl an Wasserstoffbrücken in der Nähe und oberhalb des kritischen Punktes sehr reaktiv; dann kann sich Spaltung oder Hydrolyse der mit Wasser reagierenden Moleküle ergeben.

Von besonderem technischen Interesse ist die Hydrolyse von Nitrilen, Estern und Ethern. Die Hydrolysereaktionen werden häufig durch Zusatz von Säuren katalysiert. In überkritischem Wasser ist ein Katalysatorzusatz häufig überflüssig. Die Reaktionen können wesentlich umweltfreundlicher gestaltet werden. Hydrolyse ist eine sehr effektive Methode zum Abbauen von Kunststoffen, z.B. können Polymere zu wiederverwendbaren Säuren und Glycolen hydrolysiert werden.

Überkritisches Wasser kann auch in Umlagerungs- oder Eliminierungsreaktionen, die normalerweise sauer katalysiert sind, einen katalytischen Effekt zeigen. Z.B. bei der Herstellung von Perlon tritt die Beckmann-Umlagerung als Zwischenreaktion auf, die in überkritischem Wasser vollständig durchgeführt werden kann. Wasserabspaltung aus Alkoholen ist zum Erzeugen von Doppelbindungen erwünscht. Die Bildung von tert.-Buten aus tert.-Butanol ist in überkritischem Wasser mit vollständigem Umsatz möglich.

Bei der Behandlung von gebrauchtem Polyurethan mit überkritischem Wasser werden die Monomere abgespalten, die für die weitere Produktion neuer Kunststoffe aus Polyurethan verwendet werden können. Biomasse kann auch in überkritischem Wasser gespalten werden. Das Verfahren der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit und wird im Kapitel III ausführlicher erläutert.

## 2.6 Tabellen

Die folgende Tabelle soll als Anhaltspunkt dienen. Die Tabelle selbst ist zentriert auszurichten aber sonst individuell formatierbar. Die Verwendung der *table*-Umgebung kann als Gleitumgebung wieder zur Verschiebung der Tabelle führen.

## 2.7 Mathematik-Modus

Formeln werden zentriert geschrieben, wobei die Nummerierung rechtsbündig erfolgt. Durch Einbindung der Pakete *amsmath* und *amssymb* wird der Mathematikmodus von LATEX2e erweitert.

Formeln werden zentriert geschrieben, wobei die Nummerierung rechtsbündig erfolgt. Durch Einbindung der Pakete *amsmath* und *amssymb* wird der Mathematikmodus von LATEX2e erweitert.

$$\sum_{t=1}^T \gamma_s(t) C_s^{-1} o_t \hat{\mu}_s' = \sum_{t=1}^T \gamma_s(t) C_s^{-1} W \hat{\mu}_s \hat{\mu}_s' \quad [2.1]$$

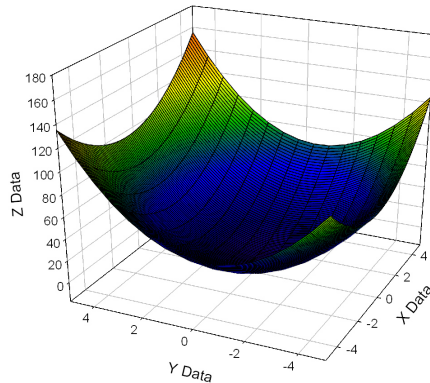


Abb. 2.1: Bildunterschriften stehen einheitlich unter den Grafiken.

	<b>KEA<sub>fossil</sub></b>	<b>Emissionen</b>			
		<b>CO</b>	<b>NO<sub>x</sub></b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2,fossil</sub></b>
Einheit	MWh/MWh	Kg/MWh	Kg/MWh	Kg/MWh	Kg/MWh
Steinkohle (D)	1,06	0,010	0,046	0,062	16,9
Heizöl EL	1,11	0,035	0,107	0,182	29,5
Heizöl S	1,15	0,036	0,106	0,197	38,5
Erdgas (D)	1,07	0,050	0,045	0,047	9,85

Tab. 2.1.: Hier steht eine mögliche Tabellenunterschrift.



## **A Zur Bestimmung der Reaktionsvariablen**

### **A.1 Gaschromatographie**

Die Bestimmung des Wasserstoffanteils mit dem GC HP-5880 A Series erfolgt durch eine Temperaturrampe. Zuerst wird die Temperatur fünf Minuten lang bei 50°C gehalten. Danach wird bis 130°C (15°C/min) aufgeheizt. Der GC besaß eine gepackte Trennsäule (Porapak Q). Als Detektor stand ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zu Verfügung.

Der GC HP 6890 ist mit zwei Säulen ausgestattet, eine für die Bestimmung von Wasserstoff (80/100 Hayesep Q, 2 m lang) mit Stickstoff als Trägergas, und eine andere Säule (60/80 Molekularsieb, 4 m lang) für CO<sub>2</sub>, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe (< C<sub>4</sub>), in der Helium als Trägergas benutzt wird. Für die Konzentrationsmessung wurde zwei Detektoren verwendet: ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID), die in Serie geschaltet waren.

In dem WLD wird die Wärmeleitfähigkeit des Trägergases (Stickstoff) mit der gaschromatographisch getrennten Substanzen verglichen. Der Vergleich erfolgt an einer Wheatstoneschen Brücken. Solange nur Trägergas durch die Wheatstoneschen Brücken fließt, wird die Wärme vollständig abgeführt. Wenn andere Substanzen mit geringe Leitfähigkeit in die Messzelle gelangen, entsteht ein Wärmestau am Hitzdraht (Platin), der den elektrischen Widerstand erhöht.

Für die anderen Komponenten in der Gasphase wird ein FID benutzt, der für Verbindungen mit C-H oder C-C Bindungen eine deutlich höhere Empfindlichkeit besitzt. Die Verbrennung der Komponenten läuft über die Bildung von Radikalen, durch die die Ionisation erhöht wird. Die Messung erfolgt während 31 Minuten. Die Temperatur wird von 60°C auf 220°C erhöht. Zuerst wird nach der Probeeinspritzung die Temperatur bei 60°C zwei Minuten lang gehalten.

Dann erfolgt eine Aufheizungsrate von  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  bis eine Temperatur von  $160^{\circ}\text{C}$  erreicht wird. Anschließend steigt die Temperatur bis  $220^{\circ}\text{C}$  mit einer Aufheizungsrate von  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Bei  $220^{\circ}\text{C}$  wird die Temperatur während 5 min konstant gehalten. Die Gasproben werden mit Gasspritzen aus zwei Probenehmern gezogen. Ein erster Probenehmer befand sich direkt an der Stelle der Phasentrennung, der zweite war hinter dem Abwasserbehälter angebracht. Zur Kalibrierung der Gas-Chromatographen wurden täglich Gasproben mit bekannter Zusammensetzung eingespritzt. Da die Gas-Chromatographen von mehreren Arbeitsgruppen bedient wurden, war eine Ausheizung des GC während mehreren Stunden nötig, die jedes zweites Wochenende durchgeführt wurde. Die Versuchsplanung hängt davon ab, dass die Gasproben gemessen werden konnten.

### **A.2 Analyse zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts im Abwasser**

Das Messprinzip besteht aus einer hochtemperatur-katalysierten Verbrennung der Abwasserprobe. Die Verbrennung findet in einem Quarz-Rohr statt, das gepackt mit dem Katalysator  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ist. Die Ofentemperatur beträgt  $800^{\circ}\text{C}$ . Durch die katalysierte unterstützte Oxidierung mit reinem Sauerstoff ( $250\text{ml}/\text{min}$ ), werden die Abwasserproben vollständig zu  $\text{CO}_2$  und Wasser umgewandelt. Das entstehende  $\text{CO}_2$  wird von dem Wasser in einem Kondensator-Gas-Flüssig-Trennungssystem (Kupfer-Zinn-Adsorber) gereinigt. Die Halogene werden von dem Gasprodukt getrennt. Die reine  $\text{CO}_2$ -Menge wird anhand eines Infrarotdetektors ermittelt. Anorganischer Kohlenstoff (IC) wird mit einem IC Reaktor bestimmt, der Phosphorsäure 20 % enthält. In diesem säuerlichen Medium werden die anorganischen Carbonate der Abwasserprobe zu  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Das entstehende Gas wird zum Trennungssystem geleitet und mit dem Infrarot-detektor gemessen. Die Genauigkeit dieses Messprinzips lag um etwa 2 %.

Küvetten-Test LCK 381 (Dr. Lange GmbH, Düsseldorf, D, Messbereich 60-735 mg/l) Die Proben müssen verdünnt werden, wenn der Messbereich überschritten werden könnte. Zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoff-Gehaltes (TC) wurden 200 $\mu$ l der verdünnten Abwasserprobe in die mit dem Aufschlussreagenz (Natriumperoxidsulfat) gefüllte TC-Küvette (KD 381 B) pipettiert. Nach dem Verschließen mit Originaldeckel und mehrmaligem Umschwenken wurde die TC-Küvette mit einer vorbereiteten Indikatorküvette (LCK 380/381) durch einen Membran-Doppel-deckel verbunden. Gleichzeitig wurde die TiC-Küvette (KE 381 B) mit 1ml der Probe befüllt. Analog zur Aufarbeitung der TC-Bestimmung wurde die TiC-Küvette mit dem Originaldeckel verschlossen und mehrfach geschüttelt. Im Anschluß daran wurde die TiCKüvette mit der entsprechenden Indikatorküvette verbunden. Beide Küvettenkombinationen wurden gleichzeitig in einem vorgeheizten Thermostaten LT 100 (Dr. Lange GmbH) 2 h bei 100°C erwärmt. Während der Erwärmung reagieren die Abwasserproben mit dem Reagenz und es entsteht CO<sub>2</sub>, das den Indikator verfärbt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Indikatorküvetten mit dem Spektralphotometer CADAS-200 (Dr. Lange GmbH) gemessen. Die Indikatorküvetten werden außen gut gesäubert und in den Photometer eingesetzt. Das Barcode-Ettiket wird von der CADAS-200 gelesen, dadurch werden die entsprechenden Wellenlängen für die Durchführung der Messung eingestellt. Die Indikatorküvetten werden außen gut gesäubert und in den Photometer eingesetzt. Das Barcode-Ettiket wird von der CADAS-200 gelesen, dadurch werden die entsprechenden Wellenlängen für die Durchführung der Messung eingestellt.

- Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat.

- Agnisim ad te diamcon sectet, voloborper aciduis nonsequamet, sequisciduis nonum irilit ea feugait, sequat vero er ip exero odipit lobore magnit nos nibh ex esed exerciduisi tat.

## **B   Abbildungsverzeichnis**

Abb. 2.1: Bildunterschriften stehen einheitlich unter den Grafiken. ....	9
--	---



## **C Tabellenverzeichnis**

Tab. 2.1: Hier steht eine mögliche Tabellenunterschrift. ....	10
---	----





## D Literaturverzeichnis

- [1] G. Berndes, M. Hoohwijk, and R. van den Broek. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25, pages 1–28, 2003.
- [2] W. Feng, H. J. van der Kooi, and J. de S. Arons. Phase equilibrium for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water. *Chem. Eng. J.* 98, pages 105–113, 2003.
- [3] X. H. Hao, L. Guo, X. M. Mao, and H. J. Chen. Hydrogen production from glucose as a model compound of biomass gasified in supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energy*, pages 53–64, 2003.
- [4] R. A. H. III. The age of energy gases. *Int. J. Hydrogen Energy* 27, pages 1–9, 2002.
- [5] I.-G. Lee, M.-S. Kim, and S.-K. Ihm. Gasification of glucose in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, pages 1182–1185, 2002.
- [6] Y. Matsumura and T. Minowa. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 29, pages 269–292, 2005.
- [7] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, and K. Arai. Low temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy & Fuels* 18, pages 327–333, 2004.
- [8] I. T. and Y. Matsumura. Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, pages 5469–5474, 2001.

- [9] S. T. S. Kurosawa, R. L. Smith, T. Adschiri, and K. Arai. Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water. *J. Sup. Fluids* 29, pages 113–119, 2004.
- [10] M. O. T. Sato, M. Watanabe, M. Shirai, and K. Arai. Gasification of alkylphenols with sup-ported noble metal catalyst in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, pages 4277–4282, 2003.
- [11] J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K. Wally, and S. F. Rice. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *Int. J. of Hyd. Ene.* 28-11, pages 1171–1178, 2003.
- [12] G. Berndes, M. Hoohwijk, and R. van den Broek. The contribution of biomass in the future glo-bal energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy* 25, pages 1–28, 2003.
- [13] W. Feng, H. J. van der Kooi, and J. de S. Arons. Phase equilibrium for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water. *Chem. Eng. J.* 98, pages 105–113, 2003. X. H. Hao, L. Guo, X. M. Mao, and H. J. Chen. Hydrogen production from glucose as a model compound of biomass gasified in supercritical water. *Int. J. Hydrogen Energy*, pages 53–64, 2003.
- [14] R. A. H. III. The age of energy gases. *Int. J. Hydrogen Energy* 27, pages 1–9, 2002.
- [15] I.-G. Lee, M.-S. Kim, and S.-K. Ihm. Gasification of glucose in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, pages 1182–1185, 2002.
- [16] Y. Matsumura and T. Minowa. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 29, pages 269–292, 2005.
- [17] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, and K. Arai. Low temperature catalytic gasi-fication of lignin and cellulose with a

- ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy & Fuels* 18, pages 327–333, 2004.
- [18] I. T. and Y. Matsumura. Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, pages 5469–5474, 2001.
- [19] S. T, S. Kurosawa, R. L. Smith, T. Adschiri, and K. Arai. Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water. *J. Sup. Fluids* 29, pages 113–119, 2004.
- [20] M. O. T. Sato, M. Watanabe, M. Shirai, and K. Arai. Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalyst in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, pages 4277–4282, 2003.
- [21] J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K. Wally, and S. F. Rice. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. *Int. J. of Hyd. Ene.* 28-11, pages 1171–1178, 2003.
- [22] R. A. H. III. The age of energy gases. *Int. J. Hydrogen Energy* 27, pages 1–9, 2002.
- [23] I.-G. Lee, M.-S. Kim, and S.-K. Ihm. Gasification of glucose in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, pages 1182–1185, 2002.
- [24] Y. Matsumura and T. Minowa. Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. *Biomass and Bioenergy* 29, pages 269–292, 2005.
- [25] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri, and K. Arai. Low temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy & Fuels* 18, pages 327–333, 2004.

- [26] I. T. and Y. Matsumura. Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, pages 5469–5474, 2001.

# Index

Abwasser 2  
anaerobe Gärung 1  
Biomasse 1  
Biomassekonzentration 4  
dielektrische Konstante 2  
Diffusionskoeffizient 7  
Fischer-Tropsch-Synthese 1  
Formeln 11  
fossile Brennstoffe 1  
Glucose 3  
Kompressionsarbeit 2  
kritischer Punkt 7  
Modellsubstanzen 3  
Schlüsselsubstanzen 4  
Tabelle 11  
überkritisches Wasser 2  
Umweltbelastung 1  
Wasser-Gas-Shift-Reaktion 2  
Wheatstonesche Brücken 13