

Hydrothermale Karbonisierung

Sebastian Benden

14. März 2007

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Zielsetzung | 2 |
| 2 | Vom Wissen ... | 3 |
| 2.1 | Natürlicher Prozess der Karbonisierung | 3 |
| 2.2 | Betrachtung der hydrothermalen Karbonisierung | 3 |
| 3 | ... zum Handeln | 5 |
| 3.1 | Sicherheit | 5 |
| 3.2 | Gasflasche und Bomebenrohr als Autoklav | 6 |
| 3.3 | Durchgeführte Versuche | 8 |
| 3.4 | Produktanalytische Untersuchungen | 10 |
| 3.4.1 | Aufbereitungsverfahren für die chemischen Untersuchungen | 11 |
| 3.4.2 | Emperische Untersuchungen der Verbindungen | 12 |
| 3.5 | Untersuchungen zur Thermodynamik | 14 |
| 4 | Ergebnisse | 15 |
| 5 | Deutung | 17 |
| 6 | Ausblick und Fazit | 18 |
| 7 | Dank | 18 |
| 8 | Literaturliste | 19 |

1 Einleitung und Zielsetzung

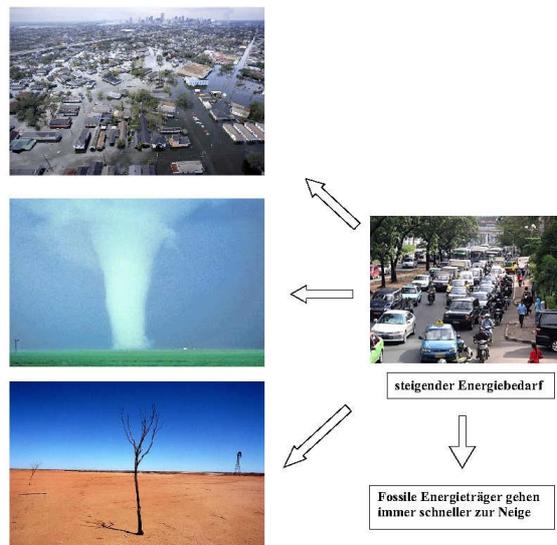
In den nächsten Jahrzehnten werden wir zunehmend mit den Auswirkungen der Industrialisierung der Erde zu kämpfen haben. Der Energiebedarf steigt kontinuierlich an und gleichzeitig werden die fossilen Energiequellen immer knapper und irgendwann werden sie endgültig versiegen. Zudem werden wir mit den ökologischen Problemen konfrontiert werden, da die exzessive Verwendung von fossilen Energieträger enorme Folgen für die Umwelt mit sich trägt. Die ersten Anzeichen der Klimakatastrophe haben wir doch schon mit erlebt und das in Europa – Stürme, Überflutung, Dürre. Da können wir in Deutschland Energie sparen und Windräder aufstellen so viel wir wollen. Das reine Energieeinsparen wird den steigenden Energieverbrauch nicht stoppen. Denkt man nur an die Milliarden von Menschen in Indien und China, die sich größte Mühe geben den westlichen Lebensstandard zu erreichen. Somit ist es notwendig alternative Energiequellen zu finden, wie man es bereits in den vergangenen Jahren gemacht hat.

Ökologisch betrachtet ist das Hauptproblem der konventionellen Kraftstoffe die CO₂-Emission. Daher werden bereits heute Anstrengungen unternommen Energiequellen ohne Emission von Schadstoffen zu finden. Z. B. wird viel Geld in die Entwicklung von effizienten Brennstoffzellen investiert. Diese vollkommen umweltfreundlichen Energiequellen sind zwar zum Teil bereits heute verfügbar, werden jedoch erst in mehreren Jahrzehnten marktreif sein. Daher müssen wir umweltfreundliche Energieträger finden, die uns in kurzer Zeit verfügbar sind um die Zeit bis zu der Entwicklung von emissionsfreier Energie zu überbrücken.

Genau an dieser Stellen setzen die Verfahren der Biomasseveredelung an. Jedoch sind die meisten dieser Verfahren ineffizient, da zum Beispiel bei Biodiesel nur ein kleiner Teil der Biomasse für die Energiegewinnung genutzt werden kann. Daher wäre die Versorgung der Welt mit Energie allein aus Biodiesel unmöglich. Wenn man jedoch effizient die ganze Biomasse verwenden könnte, wäre dies wirklich eine Alternative zu den fossilen Energieträgern.

Mit der Hydrothermalen Karbonisierung (HTC) ist es möglich effizient eine Vielfalt von Biomasse umweltfreundlich in Kohle zu verwandeln. Die Stufe der Karbonisierung kann frei zwischen Humus und Braunkohle gewählt werden. Das Verfahren der HTC verläuft exotherm und es wird nahezu der ganze Kohlenstoff umgesetzt. Somit ist dieses Verfahren umweltfreundlich und effizient.

Das Ziel meiner Arbeit zum Bundesumweltwettbewerb ist es, die Hydrothermale Karbonisierung mit einfachen Mitteln in der Schule umzusetzen und zu explorieren.



2 Vom Wissen ...

2.1 Natürlicher Prozess der Karbonisierung

Der Prozess der natürlichen Karbonisierung beruht auf den geologischen Veränderungen während des Erdzeitalters des Carbons bei der Steinkohle und des Tertiärs bei der Braunkohle. Zu der Zeit wurde tote Biomasse in Mooren und Sümpfen eingeschlossen und durch die anaerobe Umgebung nur schwach von Mikroorganismen zersetzt. Durch Sedimentation wurde die Biomasse vollkommen von der Umgebung abgeschlossen und der damit verbundene Druck komprimierte sie. Dabei wird der eingeschlossene Torf dehydriert in dem zuerst das zelluläre Wasser und später das molekulare Wasser entfernt wird. Unter dem molekularen Wasser versteht man das Wasser, das durch Abspaltung von Hydroxyl-, Keton - oder Aldehydgruppen und Wasserstoff entsteht. Unter diesen Bedingungen verändert sich die Biomasse chemisch unter Aufbruch der Verbindungen und Neuordnung der Kohlenstoffketten. Dies läuft unter hydrothermalen Bedingungen, das heißt, unter hohem Druck in einer Wasserdampfatosphäre und unter hoher Temperatur in mehreren Schritten ab. Anfangs wird das entstehende CO_2 von Mikroorganismen durch Methanogenese unter Aufnahme von Wasserstoff aus der Biomasse in Methan umgewandelt. Dieser Prozess ist durch mehrere Einzelschritte gekennzeichnet. Zuerst wird im Rahmen der Acidogenese die organischen Stoffe durch Hydrolyse zum Teil in Carbonsäuren und zum Teil in Alkanole umgesetzt. Anschließend werden diese Interdukte in der Acetogenese durch Mikroorganismen in Ethansäure und deren Derivate umgewandelt. In einem letzten Schritt werden in der eigentlichen Methanogenese die Ethansäure und das CO_2 in Methan umgewandelt.

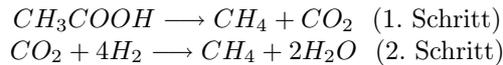


Tabelle 1: Methanogenese

Gleichzeitig entsteht dabei H_2O . Durch weiteres Dehydrieren der Biomasse werden funktionelle Gruppen wie z. B. Hydroxylgruppen abgespalten, wodurch fast nur Kohlenstoff übrig bleibt. Wegen den hydrothermalen Bedingungen findet eine Metamorphose des Kohlenstoffes statt. Das heißt, dass sich der Kohlenstoff neu anordnet und sich wie ein Stoff bei der Kristallisation verhält. Je nachdem, wie lange die Metamorphose dauert, bilden sich unterschiedliche Strukturen heraus und somit auch die unterschiedlichen Stufen der Karbonisierung. Da die Dauer der Metamorphose für die verschiedenen Stufen der Karbonisierung nicht festgeschrieben ist, gibt es nicht mal eine grobe Strukturformel. Zudem hängt die Struktur auch von der Biomasse ab, da von ihr abhängt, welche Elemente in der Kohle neben C, O und H vorkommen. In der Regel wird die Kohle über ihre physikalischen Eigenschaften charakterisiert.

2.2 Betrachtung der hydrothermalen Karbonisierung

Die Hydrothermale Karbonisierung beruht auf dem Prozess der natürlichen Karbonisierung. Jedoch dauert sie nicht wie der Prozess in der Natur Jahrtausende, sondern nur etwa 12 Stunden. Wie auch in der Natur verläuft sie anaerob unter hydrothermalen Bedingungen. Im ersten Schritt wird die Biomasse dehydriert und anschließend im zweiten Schritt findet die Metamorphose des Kohlenstoffes statt. Durch den Einsatz eines Katalysators wie Citronensäure oder $FeSO_4$ wird ein saures Milieu geschaffen. Dies könnte in Analogie zu dem Milieu in Mooren und Sümpfen stehen, wo die natürliche Karbonisierung ansetzt. Dem werde ich in Rahmen der Untersuchungen nachgehen. Wie auch bei dem Prozess in der Natur ist der Prozess der Karbonisierung nicht vollkommen aufgeklärt und kann nicht in Formeln gefasst werden.

Daher möchte ich an dieser Stelle mehr auf die Unterschiede der HTC in Bezug zu anderen Verfahren der Biomasseveredelung eingehen. Die konventionellen Verfahren der Biomasseveredelung sind sehr ineffektiv und nicht besonders umweltfreundlich. Beim Kompostieren gewinnt man zwar neuen Mutterboden, der gut zur Erzeugung von neuer Biomasse geeignet ist. Gleichzeitig werden

jedoch dabei die Treibhausgase CO_2 und Methan freigegeben, die nach heutigen wissenschaftlichen Erkenntnissen hauptverantwortlich für die Erderwärmung sind. Zudem ist dieses Verfahren sehr ineffektiv, da nur etwa 5% des Kohlenstoffes in die gewünschten Substanzen umgewandelt wird. Eine weitere Möglichkeit der Veredelung ist die alkoholische Gärung. Bei diesem Verfahren werden Kohlenhydrate mit Hilfe von Hefe unter anaeroben Bedingungen in Ethanol und CO_2 umgesetzt. Auch dieses Verfahren ist nicht wirklich effektiv, da nur etwa 66% der Kohlenhydrate in Ethanol umgesetzt wird und erst die Hefelösung entwässert werden muss. Zu den konventionellen Verfahren gehören noch der Prozess des Faulens, der mit der alkoholischen Gärung vergleichbar ist, und der Prozess der Pyrolyse. Bei dem Faulen zersetzen Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen organische Verbindungen zu Methan und CO_2 . Daher beträgt die Kohlenstoffeffizienz nur ungefähr 50%. Nur das Verfahren der Pyrolyse besitzt unter den konventionellen Verfahren eine Kohlenstoffeffizienz von etwa 100%. Dabei wird die Biomasse unter Luftabschluß erhitzt, wodurch sich die Verbindungen aufspalten. Dabei entsteht CO und H_2 . Das CO kann später nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren zu Benzin umgesetzt werden. Der Nachteil dieses Verfahren ist, dass die Biomasse trocken sein muss, damit dieses Verfahren besonders effizient ist. Die Biomasse wird ansonsten durch die Verbrennung von bereits veredelter Biomasse getrocknet, wodurch Energie verloren geht.

Bei der HTC gibt es mehrere Möglichkeiten organische Stoffe in Energie umzusetzen, wie es auch bei der natürlichen Karbonisierung verschiedene Produkte gibt. Nach einer unvollständigen Karbonisierung erhält man Mutterboden mit einer Effizienz von nahezu 100%. Nach einer kurzen Karbonisierung erhält man flüssige, sehr reaktive Intermediate und H_2 . Aus diesen flüssigen Intermediaten kann wiederum Benzin hergestellt werden. Wenn man die Karbonisierung vollständig ablaufen lässt, erhält man einen Kohlenstoff-Schlamm, den man vielfältig verwenden kann. Die einfachste Möglichkeit ist die Kohle zu trocknen und anschließend zu verbrennen. Alternativ kann dieser Kohlenstoff-Schlamm auch direkt in speziellen Brennstoffzellen der Harvard University umgesetzt werden. Andererseits besteht noch die Möglichkeit durch stärkeres Erhitzen unter hydrothermalen Bedingungen den Kohleschlamm in CO und H_2 umzuwandeln. Mit dem CO und dem H_2 kann nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren Benzin hergestellt werden. Dabei wird in einer Aufbaureaktion katalytisch unter hohem Druck und hohen Temperaturen Wasserstoff an das CO angereichert, wobei die CO -Moleküle durch Abspaltung von O Ketten bilden. Zur Herstellung von Alkoholen gilt folgende Formel: $n\text{CO} + (2n)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

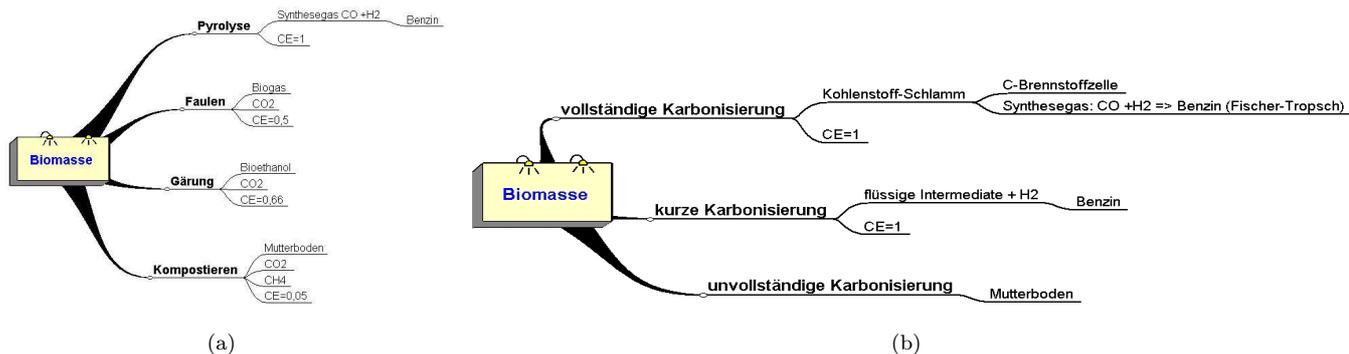


Abbildung 1: Vergleich des Konzepts der konventionellen Biomasseveredelung (a) und dem Konzept der HTC (b)

3 ... zum Handeln

Wie in der Einleitung erwähnt war es nun mein Ziel die Hydrothermale Karbonisierung mit einfachen Mitteln in der Schule umzusetzen und zu explorieren.

3.1 Sicherheit

Zunächst stand ich vor dem Problem, ein passendes Druckgefäß zu finden, in dem ich die HTC durchführe. Die einfachste Möglichkeit wäre natürlich ein Dampfdruckkochtopf zu verwenden. Jedoch hält kein handelsüblicher Druckkochtopf mehr als etwa 2 bar aus, da sich bei diesem Druck das Sicherheitsventil öffnet. Daher musste ich diesen simplen Einfall schnell verwerfen und mich nach einem Gefäß umsehen, das einen höheren Druck aushält. So bin ich dann auf die Idee gekommen, eine leere CO₂-Gasflasche eines handelsüblichen Getränkeprudlers zu verwenden. Solch eine Gasflasche hält sogar einen Druck von 250 bar aus und ist auch hitzebeständig. Daher erschien sie mir als eine gute Möglichkeit. Des weiteren bestand noch die Problematik der Sicherheit. Da die



Abbildung 2: Gasflasche

HTC exotherm unter hohen Druck abläuft, besteht die Gefahr, dass das Druckgefäß explodiert. Somit besteht stets eine Gefahr für unbeteiligte Personen. Daher musste ein abgesonderter Raum für die Experimente ausgewählt werden zu dem keine Unbefugter Zutritt hat um das Sicherheitsrisiko zu minimieren. Als Experimentierraum wurde ein Kellerraum mit massiven Mauerwerk gewählt, zudem nur der Hausmeister Zugang hat. Um die Experimente durchführen zu können, wurde ein alter Backofen in dem Kellergewölbe aufgestellt, der als Heizquelle in den folgenden Experimenten eingesetzt wurde. Da der Keller über einen Lüftungsschach verfügt, besteht selbst bei einer Explosion keine Gefahr, weil die Druckwelle entweichen kann. Das andere Ende des Lüftungsschach ist für Unbefugte unzugänglich und somit besteht auch an dieser Stelle keine Gefahr für Unbeteiligte.

Um das bestehende Restrisiko für mich zu reduzieren ist der Ofen über eine Zeitschaltuhr und einen externen Schalter mit dem Stromnetz verbunden. Durch die Zeitschaltuhr kann somit präzise die Zeit des Heizens eingestellt werden. Damit wird verhindert, dass die Präparate zu lange erhitzt werden und dass dadurch die Reaktion außer Kontrolle gerät. Über den externen Schalter kann



Abbildung 3: Experimentierraum

nach Ablauf der Reaktion der Ofen ausgeschaltet werden um bei einem Ausfall der Zeitschaltuhr notfalls die Reaktion abubrechen. Nach dem Erkalten des Ofens können die Präparate mit einem sehr geringen Restrisiko entnommen werden.

3.2 Gasflasche und Bomebenrohr als Autoklav

Um zu testen inwiefern man eine Gasflasche als Autoklaven verwenden kann, wurde dieser Versuch durchgeführt. Das Volumen der Gasflasche beträgt 600ml. Sicherheitshalber wurde sie nur mit 300 ml einer wässrigen Glucose-Lösung¹ nach der links stehenden Tabelle befüllt. Die Gasflasche wurde dann 12 Stunden lang in einem Backofen erhitzt und nach dem Erkalten der Inhalt entnommen.

| | |
|--|---|
| Glucose-Lösung 100g Glucose 0,1 Citronensäure ≈400ml H_2O | Nach dem Öffnen konnte wieder Erwartens kein Wasser in der Bombe vor- gefunden werden. Normalerweise hätte gemäß der HTC eine wässrige Sus- pension von Kohlepartikeln vorhanden sein müssen. Stattdessen waren die in der Abb. 4 zusehenden Partikeln entstanden, die vollständig trocken waren. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, hat die Substanz einen Glanz und ist |
|--|---|



Abbildung 4: Inhalt der Gasflasche nach der versuchten HTC

sehr hart. Vermutlich handelt es sich hierbei jedoch nicht um Kohle, sondern

¹Die Lösung basiert auf den Angaben aus "A general recipe to transfer biomass into carbonaceous black topsoil or brown coal" by Maria Magdalena Titirici, Arne Thomas, Shu-Hong Yu, Markus Antonietti

um karameliertes Glucose. Diese Annahme wird auch dadurch unterstützt, dass in der Gasflasche kein Wasser mehr vorhanden war. Höchstwahrscheinlich ist das Wasser während des Erhitzen durch das Sicherheitsventil entwichen. Der zurückgebliebene Glucose-Zucker ist dann karameliert.

In einem weiteren Versuch mit der Gasflasche wurden statt 300ml 400ml der Lösung verwendet und die doppelte Menge des Katalysators hinzugegeben. Dabei hat sich glücklicherweise das Sicherheitsventil verstopft, wodurch die HTC wie geplant ablaufen konnte. Die Substanz die herauskam war matschig und schwarz — wahrscheinlich Kohle. Jedoch ist eine Gasflasche nicht der ideale



(a)



(b)

Abbildung 5: a) Verstopftes Ventil b) Produkt der HTC

Ersatz für einen Autoklaven, da man den festen Inhalt nur schwer durch die enge Flaschenöffnung herausbekommt. Zum Teil sind die Stücke zu groß für die Öffnung.

Deshalb versuchte ich mir einen richtigen Autoklaven zu beschaffen. Leider erbrachten Anfragen nach einem geeigneten Autoklaven oder nach Bezugsquellen an Krankenhäuser und an das örtliche Chemieunternehmen Peter-Greven-Fett-Chemie nichts. Erst als ich bei Herrn Prof. Dr. Antonietti, dem Leiter des MPG-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam, nach Bezugsquellen erkundigte hatte ich Glück. Freundlicherweise stellte er mir sogenannte "Bombenrohre" zur Verfügung.

3.3 Durchgeführte Versuche

Probeversuch mit dem Bombenrohr

Durchführung: Für diesen Versuch werden zwei Glucose-Lösungen nach Abb. 6 angesetzt.

| Lösung A | Lösung B |
|---------------------|----------------|
| 10 mg Citronensäure | 10 mg $FeSO_4$ |
| 10g Glucose | 10g Glucose |
| 40 ml H_2O | 40 |

Die Lösungen werden getrennt voneinander in zwei Versuchen in den in Abb. 7a zu sehenden Autoklaven gegeben, der auch als Bombenrohr bezeichnet wird. Dabei wird der Autoklav aus Sicherheitsgründen nur zur Hälfte (etwa 20 ml) befüllt. Das Bombenrohr wird nach dem Befüllen 12 Stunden lang bei $180^\circ C$ in einem Backofen erhitzt. Erst nach dem Erkalten, wird es mit Hilfe des in Abb. 7c zusehenden Brettes geöffnet und der Inhalt entnommen. Das Brett stellt eine Halterung für das

Bombenrohr dar, die man einfach in einen Schraubstock einspannen kann und dann mit Hilfe einer Rohrzanze das Bombenrohr öffnen kann.

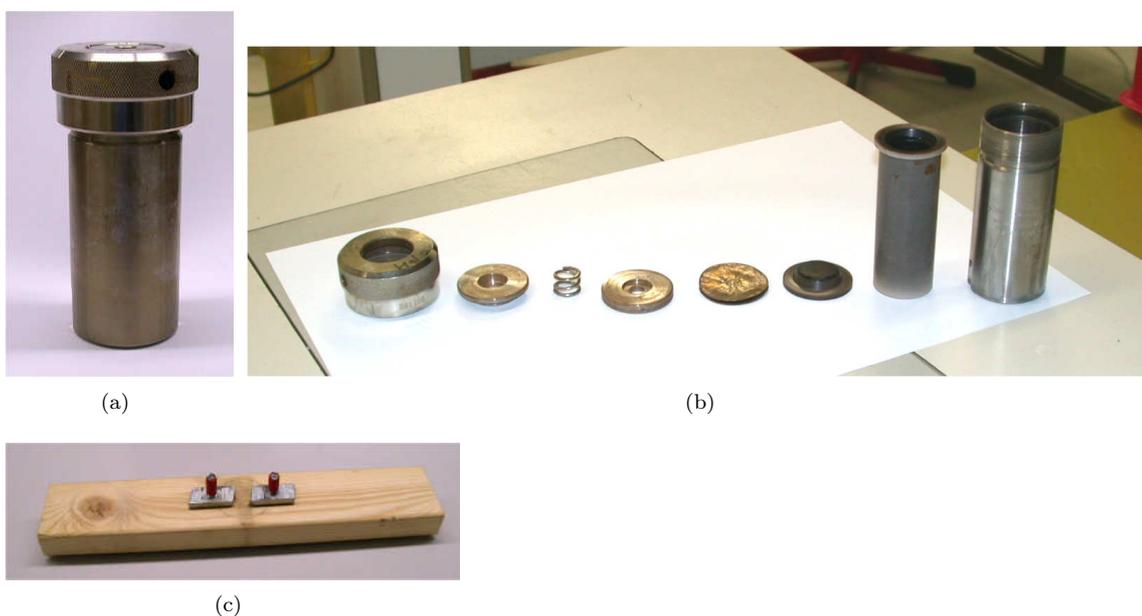


Abbildung 7: a) Bombenrohr b) Bestandteile des Bombenrohres c) Brett zum öffnen des Bombenrohres

Beobachtung: Aus beiden Proben entstand etwa die gleiche Menge eines schwarzen Matsches. Nach dem Trocknen entstand ein schwarz glänzender Feststoff. Wie aus den Abb. 8a und 8b deutlich wird, hat dieser Stoff eine Konsistenz von fest bis pulvrig. Teilweise sind auch Strukturen mit einem sehr starken metallischen Glanz (s. Abb. 9a u. 9b) entstanden, der eher für Steinkohle oder Anthrazit spricht als für Braunkohle.

(Ergebnisse siehe Kapitel 4)

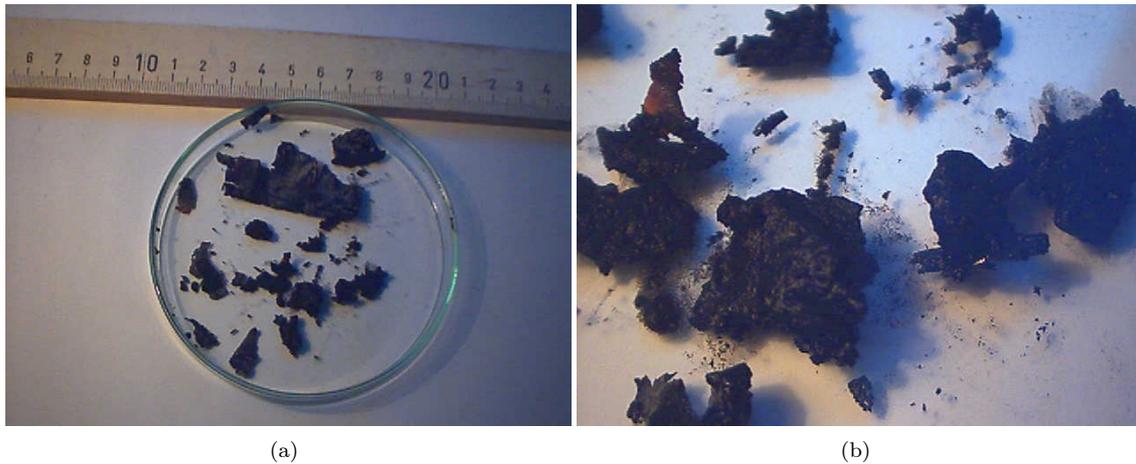


Abbildung 8: synthetisierte Kohle

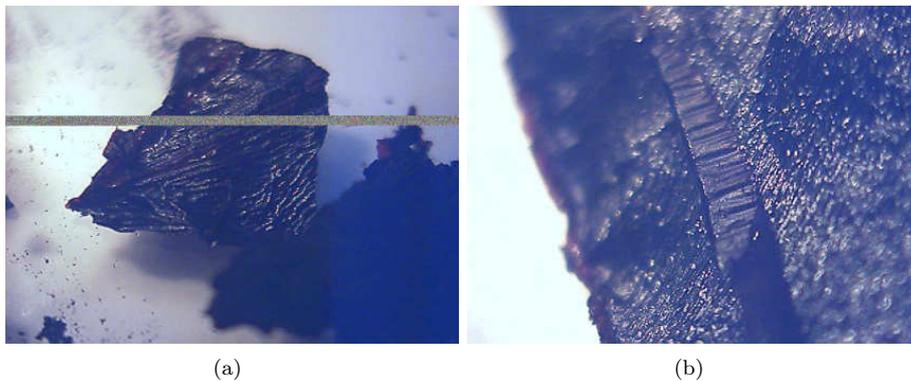


Abbildung 9: Nahaufnahme der Kohle

Weitere Karbonisierungen

Um das Kristallisationsverhalten bei der Karbonisierung zu untersuchen wurde ein alkalischer Ansatz durchgeführt. Dazu wurde das Bombenrohr mit einer Lösung von 6,25g Glucose und 0,001g NaOH in 25 ml Wasser befüllt. Anschließend wurde es unter den gleichen Bedingungen

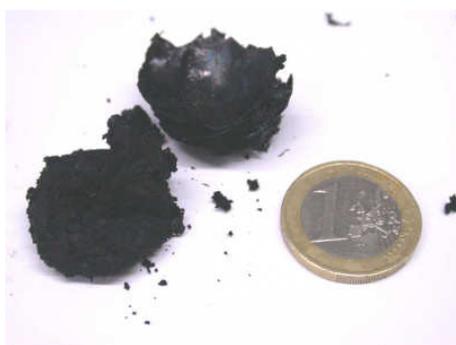


Abbildung 10: Kohle des alkalischen Ansatzes

erhitzt wie bei den Vorversuchen. Wie aus der Abb. 10 hervorgeht, ist die Kohle deutlich kristalliner als die Kohle, die unter normalen Bedingungen entstand. Dies zeigt, dass eine Analogie zwischen der Konzentration der Hydroniumionen und des Grades der Kristallisation bestehen muss. Daraus lässt sich folgern, dass wahrscheinlich, die Hydroniumionen und die sauren Salze katalytisch wirken.

Des weiteren wurde eine Karbonisierung bei einem pH von 6 mit 10g Glucose in 40 ml Wasser durchgeführt. Die Porösität der Kohle lag dabei zwischen der des sauren und des alkalischen Ansatzes. Dies ist ein weiterer Hinweis für die Analogie. In einem weiteren Versuch wurde bei

gleichen Bedingungen wie bei den Vorversuchen harte Biomasse karbonisiert. Dabei wurde die Lösung nur insofern angeändert, dass statt der Glucose 6-8g Holz verwendet wurde. Die Abänderung war erforderlich, da es auf Grund der Dichte des Holzes nicht möglich ist die gleiche Menge Biomasse zu verwenden ohne das Volumen zu erhöhen. Aus der Abb. 11 geht hervor, dass der Ast gut karbonisiert wurde. In einem weiteren Versuch wurde Laub karbonisiert. Dazu wurde eine Lösung

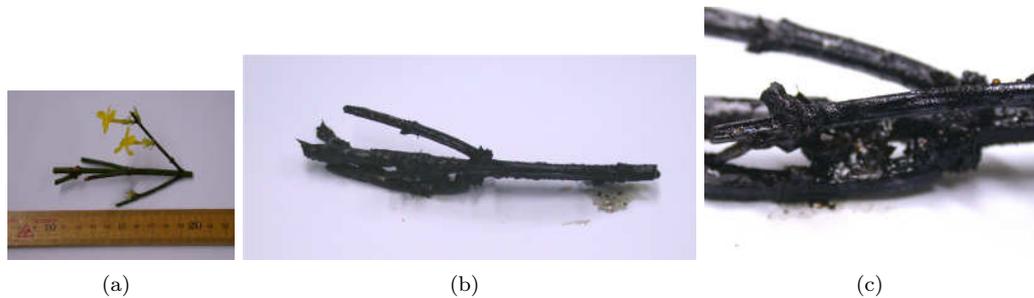


Abbildung 11: a) Ast vor der Karbonisierung b) Ast nach der Karbonisierung c) Ausschnitt des Astes

ähnlich der Lösung A in Abb. 6 angesetzt. Statt der Glucose wurde Laub eingesetzt. Da Blätter ein ungünstiges spezifisches Gewicht haben, konnten nur kleinere Mengen der Blätter eingesetzt werden. Die Lösung wird wie im ersten Versuch in das Bombenrohr gegeben und später 12 Stunden lang im Backofen bei 180°C erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Probe entnommen.

Die Probe bestand aus einer schlammigen schwarzen Substanz, die aus kleinen Partikeln bestand und eine gewisse Ähnlichkeit mit Hummus hat. Wie aus der Abb. 12 hervor geht, wurde das Laub deutlich karbonisiert.



Abbildung 12: a) das Laub vor der Karbonisierung b) nach der Karbonisierung

(Ergebnisse siehe Kapitel 4)

3.4 Produktanalytische Untersuchungen

Die folgenden Untersuchungen sollen dazu dienen, die Produkte der verschiedenen Ansätze chemisch zu vergleichen um mögliche Verbesserungsmöglichkeiten zu finden. Überdies soll dadurch auch die Qualität überprüft werden und somit schließlich das Verfahren der HTC auf seine Praxistauglichkeit hin untersucht werden.

3.4.1 Aufbereitungsverfahren für die chemischen Untersuchungen

Um sinnvoll die Reaktionsprodukte zu untersuchen zu können, müssen sie vorher voneinander getrennt und gereinigt werden. Die Trennung der Stoffe wurde durch Verfahren der Chromatographie durchgeführt. Dabei müssen einerseits die flüssigen Reaktionsrückstände und andererseits die Kohle getrennt werden.

Reaktionsrückstände Zunächst versuchte ich die wässrige Lösung durch Destillation zu trennen. Jedoch erweist sich diese Art der Chromatographie als schwierig, da der Siedepunkt der Stoffe über 100°C liegt und nur eine geringe Menge der Reaktionsrückstände zu Verfügung stand. Das heißt, dass das Wasser zu erst aus der Lösung herausdestilliert wurde und damit eine zu geringe Menge zurückblieb, als das man sie per Destillation oder Retifikation trennen könnte. Somit stand ich vor dem Problem ein passendes Verfahren zur Chromatographie der Stoffe zu finden. Am besten zur Trennung der Probenlösung wäre das Verfahren der Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) geeignet, da die HPLC auch bei geringen Mengen recht zuverlässig arbeitet. Jedoch musste ich diesen Einfall schnell verwerfen, da unsere Schule technisch nicht ausreichend dafür ausgestattet ist. Somit stand mir vorerst nur das Verfahren der Papierchromatographie zu Verfügung.

Papierchromatographie Für die Papierchromatographie wurde ein Fluss- und Lösungsmittel hergestellt, das aus 45 ml 70% i-Propanol und aus 5 ml Diethylether besteht. Für das Lösungsmittel wurde Propanol, Wasser (im Propanol) und Diethylether verwendet um über die verschiedenen Polaritäten verschiedene Stoffe zu lösen und zu transportieren. Auf das Chromatographiepapier wurde in 3 cm Höhe ein Tropfen der Reaktionsrückstände mit einem Durchmesser von etwa 1cm gegeben. Nachdem der Tropfen eingetrocknet war, wurde der Streifen so in die Chromatographieapparatur eingebracht, dass das Papier gerade das Lösungs- und Fließmittel berührt. Nachdem der Chromatographie wird das Papier getrocknet und ausgewertet.



Abbildung 13: Extraktionsapparatur

men kann. Bei Bedarf kann diese Mischung von Verbindungen nach weiteren Erkenntnissen weiter aufgetrennt werden.

Trennung der Inhaltstoffe der Kohle In der Kohle sind abgesehen von den Kohlepartikeln noch Reste von organischen Verbindungen, die bei der Karbonisierung entstanden sind. Diese Stoffe können durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel gewonnen werden. Im Vorfeld muss jedoch die Kohle halbwegs getrocknet werden, da das Wasser bei der Extraktion störend ist. Dafür wird die Kohle in einem Trockenofen bei 100°C erwärmt. Wenn die Kohle trocken ist gibt man sie in einer Extraktionshülse in eine Soxhlet-Extraktionsapparatur mit Rückflußkühler. Als Extraktionsmittel werden jeweils Aceton bzw. ein alkalischer Aufguß eingesetzt. Nach der Extraktion wird das Lösungsmittel durch eine Einfachdestillation entfernt, wodurch man die reinen Inhaltstoffe erhält. Je nach Lösungsmittel erhält man verschiedene Stoffe. Bei diesem Trennverfahren erhält jedoch auch nur eine Mischung von verschiedenen Verbindungen. Jedoch ist die Anzahl mittlerweile so klein, dass man sinnvoll erste Untersuchungen unternehmen kann.

3.4.2 Emperische Untersuchungen der Verbindungen

Die einfachste Möglichkeit zur Strukturauflösung von organischen Verbindungen ist heute zu Tage die Spektroskopie. Mittels IR- oder auch UV-Spektren kann schnell auf funktionelle Gruppen geschlossen werden und durch weitere Versuche schnell die Struktur geklärt werden. Daher habe ich zunächst auch versucht die Strukturen mittels Spektroskopie aufzuklären. In der Schule haben wir ein Photometer das UV-Spektren und Spektren im sichtbaren Bereich aufnehmen kann. Daher habe ich ein Spektrum von der Probenlösung aufgenommen um zu testen, inwiefern die Auflösung des Gerätes zum Feststellen von funktionellen Gruppen geeignet ist. Leider hat sich dies als Fehlschlag erwiesen, da das UV-Spektrum nicht vollständig erfasst wird und weil die Auflösung nicht ausreicht.

Daher verbleiben nur noch zwei altmodische Untersuchungsmethoden, die aber in Kombination genügen dürften. Mittels Kryoskopie und Standardnachweisreaktion dürfte eine Klassifizierung der Verbindungen möglich sein. Anschließend kann durch Vergleich mit Literaturangaben eine ausreichend genaue Auflösung der Struktur möglich sein.

Kryoskopie Unter Kryoskopie versteht man die Schmelzpunktniedrigung von Flüssigkeiten durch gelöste Stoffe. Dabei beruht dieses Phänomen nicht auf den chemischen Eigenschaften der Verbindungen sondern nur auf den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittel und auf der Molalität des gelösten Stoffes. Somit hängt der Dampfdruck von den Eigenschaften des Lösungsmittel und der Anzahl der gelösten Stoffe ab. Für die Kryoskopie werden folgende Gleichungen verwendet:

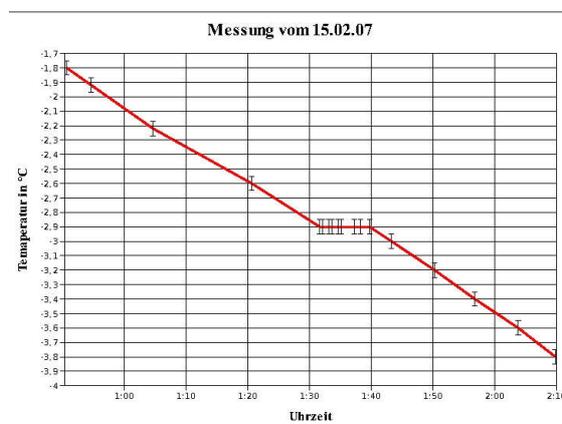
$$\Delta T_{fus} = K * c_m$$

$$c_m = \frac{n_{ST}}{m_{LM}} \quad \text{LM=Lösungsmittel; ST=gelöster Stoff}$$

$$K = - \frac{RT_{fus}^2 * M_{LM}}{\Delta_{fus}H}$$

$$K_{Wasser} = -1,858 \frac{K * kg}{mol}$$

Wenn man nun die Stoffe untersuchen möchte, die mittels der Extraktion aus der Kohle gelöst wurden, muss man in die Gleichung nur die Literaturwerte für die Konstante K einsetzen. Die Werte m_{ST} und m_{LM} erhält man durch wiegen der entsprechenden Stoffe. ΔT erhält man indem man den Schmelzpunkt des Lösungsmittel mit und ohne gelöste Stoffe misst und davon die Differenz nimmt. Somit erhält man schließlich die molare Masse des gelösten Stoffes, mit deren Hilfe man durch weitere Untersuchungen die Struktur zumindest ansatzweise auflösen kann. (Ergebnisse siehe Kapitel 4)



Standardnachweisreaktionen Für eine grobe Einordnung der isolierten Verbindungen, die durch die Extraktion gewonnen wurden, werden Nachweisreaktion für die entsprechenden funktionellen Gruppen durchgeführt. Aus der Literatur wird ersichtlich welche Gruppen von Verbindungen sich in welchen Lösungsmittel lösen. Somit müssen nur die entsprechenden Reaktionen durchgeführt werden. Nachdem man die molare Masse der Stoffe durch Kryoskopie bestimmt hat und die funktionellen Gruppen nachgewiesen hat, kann man die funktionellen Gruppen von der molaren Masse abziehen und somit eine grobe empirische Formel aufstellen. Da vermutlich mit Phenolen wie bei der natürlichen Karbonisierung zu rechnen ist, wird eine Eisen(III)Chlorid-nachweisreaktion durchgeführt. (Ergebnisse siehe Kapitel 4)

IR-Aufnahmen Leider haben sich die Standardnachweisreaktionen als zu Zeitaufwendig für komplette Versuchsreihen erwiesen. Zudem ist eine hohe Stoffmenge für diese Art der Untersuchung notwendig, wodurch bei meinen geringen Materialmengen eine sinnvolle Exploration der Stoffzusammensetzung nur schwerr möglich gewesen wäre. Daher war eine IR-Untersuchung unausweichlich um Hinweise auf Funktionelle Gruppen zu erhalten. Freundlicherweise konnte ich in der Zentralanalytik der Universität Bonn IR-Aufnahmen machen. Dazu habe die Kohle und alkalische Extrakte von ihr mittels Trocken-IR-Spektroskopie untersucht. Als Substrat diente Kaliumbromid, das häufig wegen seiner Transparenz für spektroskopische Aufnahmen im IR-Bereich verwendet wird. (Ergebnisse siehe Kapitel 4)

Nachweis von Kohle Dieser Versuch soll dabei helfen die gewonnenen Stoffe zu identifizieren. Für diesen Versuch wurde Probe A verwendet.

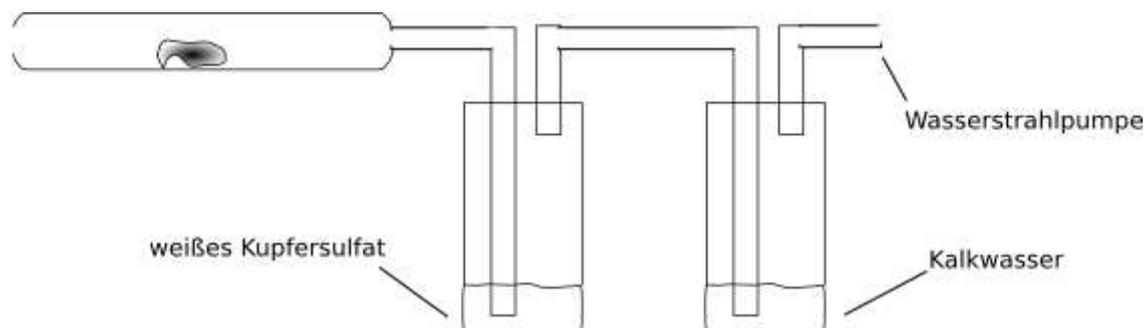


Abbildung 14: Versuchsaufbau

Der Versuch wird nach der Abb. 14 aufgebaut. In das Reaktionsrohr gibt man eine abgewogene Menge der gewonnenen Substanz. Die anderen Chemikalien werden auch gewogen bevor sie in die Gefäße gegeben werden. Dann wird die eingesetzte Substanz von unten mit einem Bunsenbrenner erhitzt bis sie brennt. Um den Verbrennungsvorgang zu beschleunigen, wird Sauerstoff hinzugegeben.

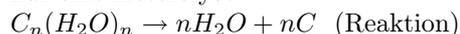
Ergebnisse: Die eingesetzte Substanz brannte eigenständig. Zudem bildete sich ein weißer Niederschlag im Kalkwasser. Daraus geht hervor, dass CO_2 entstanden sein muss. Das wasserfreie $CuSO_4$ verfärbte sich nicht, jedoch kondensierte ein wenig Wasser am Ende des Reaktionsrohres.

Deutung: Aus dem Analyseversuch und der Untersuchung der äußerlichen Erscheinungen geht hervor, dass es sich um eine Art von Kohle handeln muss. Die Substanz verbrennt eigenständig und besteht zum größten Teil aus Kohlenstoff und nur zu einem geringen Teil aus Wasserstoff. Zudem besitzt sie zum Teil einen metallischen Glanz, welcher für Kohle spricht.

3.5 Untersuchungen zur Thermodynamik

Untersuchung der Enthalpie Entscheidend für die Praxistauglichkeit des Verfahrens der HTC ist es, die Enthalpie zu explorieren. Von der Enthalpie hängt es ab ob, die Reaktion exo- oder endotherm ist. Zunächst ist eine theoretische Betrachtung sinnvoll, da sie in Anhaltspunkte gibt, was man zu erwarten. Dies ist jedoch nur ein Modell, da in der Realität verschiedene zum Teil sogar unbekannte Faktoren den Prozess der HTC beeinträchtigen. Die Messung der Enthalpie über eine Temperaturkurve ist nicht so einfach, da es in der Praxis gewisse Probleme gibt. Auf diese Problematik werde ich später noch genauer drauf eingehen.

Theoretische Betrachtung der Enthalpie Die Reaktionsenthalpie beruht auf den Mittelwerten der Enthalpien der einzelnen Bindungen. Zum Errechnen der Enthalpien muss eine Reaktionsgleichung aufgestellt werden und die Bindungsspaltungen und -verknüpfungen betrachtet werden. Da es für die HTC keine eindeutige Reaktionsgleichung gibt, muss eine allgemeine Gleichung aufgestellt werden. Wenn man Kohlenhydrate als Biomasse verwendet, kann man sich an der allgemeinen Formel für Kohlenhydrate orientieren. Somit nimmt als Edukt $C_n(H_2O)_n$. Die Citronensäure und das Wasser kann man auf der Eduktseite weglassen, weil die Citronensäure als Katalysator reagiert und das Wasser an der Reaktion nicht beteiligt ist. Somit ist die Reaktion nur eine Heterolyse:



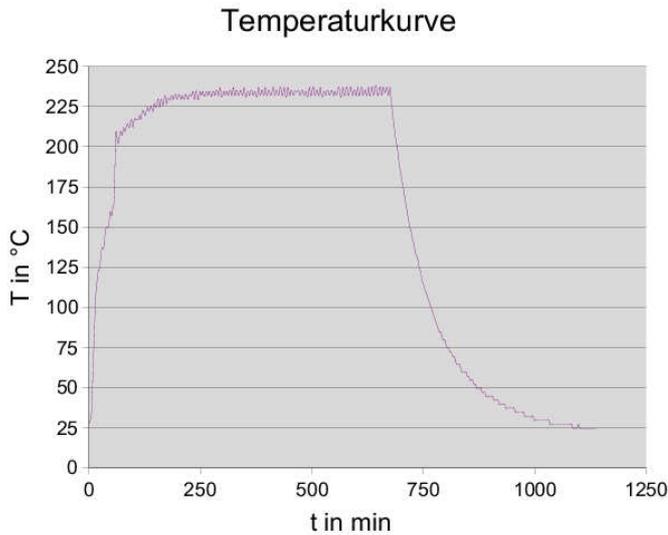
Wenn man diese Reaktion nun genauer betrachtet, wird deutlich, dass die Reaktion in folgende Bindungsaufbrüche und -verknüpfungen unterteilt werden kann. Nun unterteilt man die Reaktion noch in Bindungsspaltungen- und verknüpfungen und rechnet die Dissoziationsenergien zusammen.

| Bindungsaufbrüche | Energie | Bindungsverknüpfungen | Energie |
|-------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|
| C-H | 414 kJ*mol ⁻¹ | HO-H | 463 kJ*mol ⁻¹ |
| C-OH | 335 kJ*mol ⁻¹ | C=C | 619 kJ*mol ⁻¹ |

| Spaltungen | |
|---|----------------------------|
| C-H | + 414 kJ*mol ⁻¹ |
| C-OH | + 335 kJ*mol ⁻¹ |
| Verknüpfungen | |
| HO-H | - 463 kJ*mol ⁻¹ |
| C=C | - 619 kJ*mol ⁻¹ |
| $\sum_{\Delta H} -333 \text{ kJ} * \text{mol}^{-1}$ | |

Somit ergibt sich eine negative Energiebilanz und die Reaktion ist somit exotherm. Jedoch ist dieses Ergebnis einzuschränken, da Kohlenhydrate Aldehyd- oder Ketogruppen haben, wodurch die ΔH deutlich sinken würde. Daher ist eine praktische Messung über Kalorimetrie oder ähnlichem notwendig um etwas Genaueres aussagen zu können.

Messung Eine Aufnahme einer Temperaturkurve erweist sich als schwierig, da es nach der theoretischen Betrachtung der Enthalpie sein kann, dass nur sehr wenig Energie freigegeben wird. Somit könnte es sein, dass aus einer Messung der Temperaturkurve nicht hervor geht, ob die Reaktion exotherm ist oder nicht. Eine Messung der Temperatur der Bombe hat diese Vorahnung bestätigt. In der Abb. 15a ist die Temperaturkurve der Messung dargestellt. Die Temperatur wurde von einem Temperatursensor, der außen an der Bombe befestigt war, gemessen und die Daten mit einem Computer aufgezeichnet. Die Temperaturkurve ist nicht besonders aussagekräftig, da diese Messmethode sehr fehlerträchtig ist. Im Keller herrschten in dieser Nacht Minustemperaturen und deswegen erkaltet der Innenraum des Ofens sehr schnell und der Sensor, der an der Aussenseite des Bombenrohres angebracht war, zeigt dadurch die Temperatur des Ofens und nicht die der Bombe. Die Reaktionswärme der Bombe reicht höchstwahrscheinlich nicht aus, um den Ofen bei solchen Temperaturen aufzuheizen. Zudem ist die Reaktionskammer im Bombenrohr aus einer teflonbeschichteten Keramik, wodurch nicht so viel Wärme nach außen abgegeben wird. Das heißt, dass die Kurve die "Außentemperatur" anzeigt. Um diese Messung ordentlich durchführen zu können,



(a)



(b)

Abbildung 15: a) Temperaturkurve b) Messapparatur

müsste man die Temperatur in der Bombe messen können. Dies ist jedoch nicht so einfach und diese Problematik muss noch mal durchdacht werden.

4 Ergebnisse

Untersuchungen der Kohle

Kryoskopie Die Produkte der saueren und der alkalischen Extraktion wurden kryoskopisch untersucht. Das Extrakt, das durch die Extraktion mit Aceton entstand, wurde nicht untersucht, da für Aceton keine passende kryoskopische Konstante zu Verfügung stand und da bei der Extraktion höchst wahrscheinlich das gleiche heraus kam. Bei der Untersuchung wurden die untenstehenden Werte ermittelt. Aus Zeitmangel konnte nur eine Probe untersucht werden, bei der es sich um ein Extrakt des Ansatzes mit einen pH-Wert von 6 handelt. Da in Lösung neben den extrahierten

$$\Delta T_{fus}' = -2,9K \quad \Delta T_{fusNaOH} = K * \frac{n_{NaOH}}{m_{Wasser}} = -1,858 \frac{K * kg}{mol} * \frac{0,001mol}{0,001kg} = -1,858K$$

$$\Delta T_{fusx} = \Delta T_{fus}' - \Delta T_{fusNaOH} = -1,042K \quad n_x = \frac{-1,042K * 0,001kg}{-1,858 \frac{K * kg}{mol}} = 5,6 * 10^{-4} mol$$

$$M_{approximal} = \frac{m_x}{n_x} = \frac{0,15g}{5,6 * 10^{-4} mol} \approx 268 \frac{g}{mol}$$

Substanzen noch Natriumhydroxid vorkommt, muss zunächst die Gefrierpunktserniedrigung davon errechnet werden und von $\Delta T_{fus}'$ abgezogen werden. Letztendlich erhält man eine durchschnittliche molekulare Masse von $268 \frac{g}{mol}$. Später kann im Zusammenhang mit den IR-Aufnahmen versucht werden, den Reaktionsmechanismus aufzuklären.

Papierchromatographie Die Probenflüssigkeit der Bombe aus dem Versuch mit normalen Bedingungen wurde über die Papierchromatografie untersucht. Dabei entstand, dass in der Abb. 16a zu sehende Muster auf dem Chromatografiestreifen. Zur Auswertung wurden die R_F -Werte

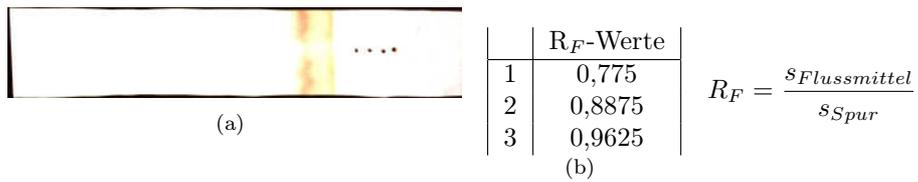
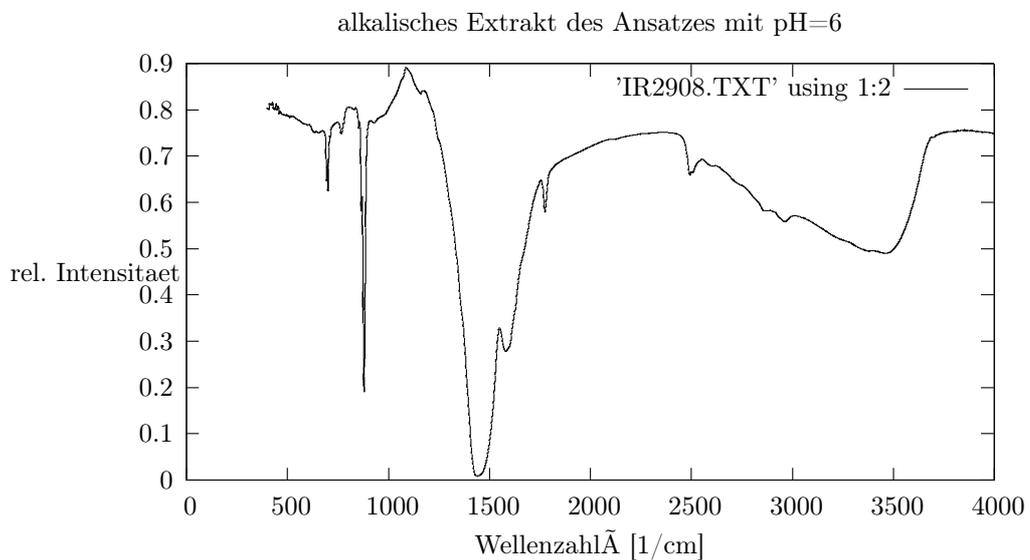


Abbildung 16: Chromatografiepapier (a) und Ergebnisse (b)

bestimmt. Dazu wurde die unten stehende Formel verwendet. Da die Kryoskopie nicht die gewünschten Ergebnisse erbrachte, können die ermittelten R_F-Werte nicht ohne weiteres eingesetzt werden um die Verbindungen zu identifizieren. Dies beruht darauf, dass die Papierchromatografie nicht präzise genug dafür ist.



IR-Aufnahmen Wie aus der oben stehenden IR-Aufnahmen entnommen werden kann, kommen cyclische Ketone und Aromaten in dem Stoffgemisch vor. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefasst

| Wellenzahl | Hinweis |
|------------|-------------------------------------|
| 3465(v) | OH als Brückenbindung |
| 1776(s) | evtl. cyclische Ketone |
| 1582(m) | -NH ₂ |
| 1441(m) | CH ₂ ; CH ₃ |
| 880(s) | Isoliertes H in aromatischem System |
| 704/695(s) | evtl. c=c |

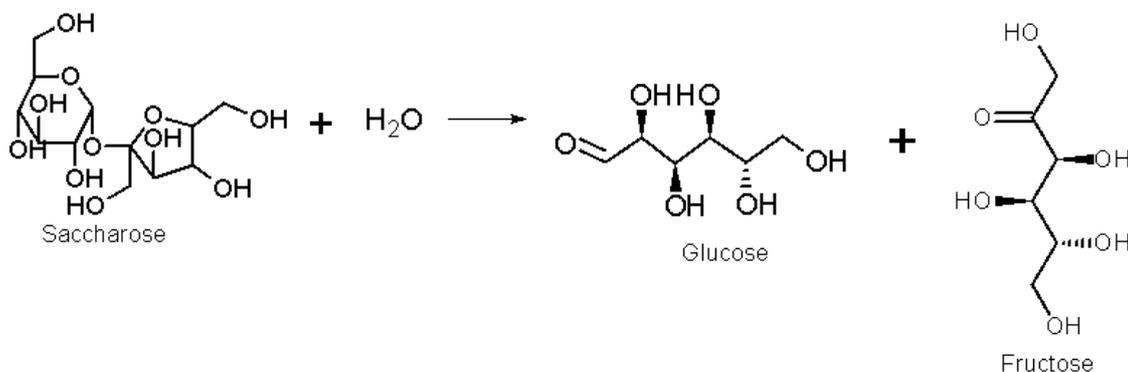
Tabelle 2: Ergebnisse der IR-Aufnahme

5 Deutung

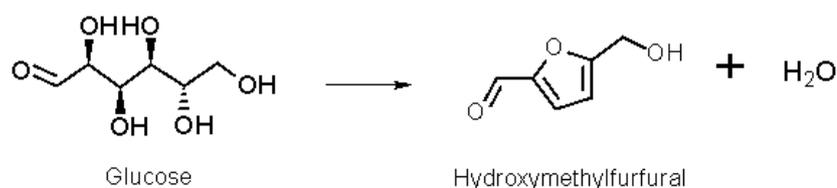
Die Eisen(III)Chlorid-Nachweisreaktion zeigte, dass Phenol- oder Chionderivate vorkommen könnten. Daneben werden wahrscheinlich nur eine kleine Anzahl anderer Verbindungsgruppen vorkommen. Wenn man sich an dem natürlichen Prozess der Karbonisierung orientiert, kann man auch mit Carboxylgruppen rechnen. Zudem werden auch Aldehyd- und/oder Ketogruppen vorkommen, da Kohlenhydrate als Biomasse verwendet wurden. Wegen dem Dehydrierungsprozess während der Reaktion besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass cyclische Kohlenwasserstoffe entstehen und wie das Phenol auch aromatische. Die IR-Aufnahmen bestätigen, dass auf der Produktseite cyclische Ketone und Aromaten vorkommen. Mit dem Ergebniss der Kryoskopie kann an dieser Stelle versucht werden den Reaktionsmechanismus grob aufzuklären. Wenn man annimmt, dass die Biomasse aus höheren Kohlenhydraten besteht, werden diese zunächst heterolytisch gespalten. Nun muss man eine Verbindung mittels Datenbanken finden, die aus Glucose entstehen kann und aromatisch ist. Da bietet sich Hydroxymethylfurfural. Diese Verbindung hat eine molekulare Masse von $126 \frac{g}{mol}$. Bei der Kryoskopie erhielten wir eine durchschnittliche molekulare Masse von $260 \frac{g}{mol}$. Wenn man sich im nächsten Schritt vorstellt, dass die HMF-Moleküle durch Polymerisation zu kleinen Ketten in der Größenordnung von 2-3 Monomeren reagieren, stimmen das Molgewicht in etwa überein. Somit kann das untenstehende Modell als vorläufiger Reaktionsmechanismus angenommen werden.

Reaktionsmechanismus

Hydrolyse von höheren Kohlenhydraten



Die Monosaccharide reagieren weiter zu HMF



6 Ausblick und Fazit

Ich hab mein Ziel erreicht, die Hydrothermale Karbonisierung mit einfachen Mitteln in der Schule umzusetzen. Somit kann sie nun Bestandteil des Chemieunterrichts werden um die Schülerinnen und Schüler für dieses neuartige umweltschonende Verfahren zu begeistern.

In Zukunft wird die Hydrothermale Karbonisierung die Energieversorgung revolutionieren. Da sie sehr umweltfreundlich ist, wird sie auch dazu beitragen, den immer bedrohlicheren Treibhauseffekt zu verlangsamen. Da die späteren Generationen am meisten an den Folgen der Erderwärmung zu leiden haben, werde sich unsere Kinder noch über den positiven Effekt auf das Klima, der von der Hydrothermalen Karbonisierung ausgeht, freuen. Daher ist es erforderlich, dass dieses innovative Verfahren weiterhin exploriert wird.

Im Rahmen meiner Arbeit habe ich das Verfahren der Hydrothermalen Karbonisierung erfolgreich mit einfachen Mitteln in der Schule umgesetzt und erste Erkenntnisse über den ablaufenden Prozess gewonnen. Zudem habe ich die Kohle qualitativ untersucht und einen groben Reaktionsmechanismus aufgestellt. Mit Hilfe dem Wissen über Art und Weise der Reaktion wird es durch weitere Explorationen möglich sein das Verfahren zu verbessern indem man die Reaktion zum Beispiel nur durch Druck starten könnte. Eine weitere Möglichkeit wäre den Druck abzusenken, sodass die Hydrothermale Karbonisierung auch mit noch einfacheren Mitteln, die der dritten Welt zu Verfügung stehen, umgesetzt werden kann.

7 Dank

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei Herr Prof. Dr. Antonietti, dem Leiter des Max-Planck-instituts für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam, für die Zuverfügungstellung von zwei Bombenrohren. Ohne diese Bombenrohre wären meine Untersuchungen nur schwer möglich gewesen.

8 Literaturliste

1. Maria Magdalena Titirici, Arne Thomas, Shu-Hong Yu, Markus Antonietti; A general recipe to transfer biomass into carbonaceous black topsoil or brown coal; Potsdam
2. HOR; Zauberkohle aus dem Dampfkochtopf; MPG-Pressemitteilung; 2006
3. Wikipedia:"Hydrothermale Karbonisierung"
4. Heinz G. O. Becker, Werner Berger, Günter Domschke; Organikum; 19. Auflage; 1993