

**Charakterisierung des Alterungsverhaltens
von Pyrolyseöl
sowie dessen Stabilisierung und Konditionierung
mit Ethanol und verdichtetem CO₂**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von
M.Sc. Clarissa Baehr
aus Darmstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.2022

Erstgutachter: Prof. Dr. Nicolaus Dahmen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Reinhard Rauch



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

May your choices reflect your hopes, not your fears. — Nelson Mandela

Danksagung

Zu allererst möchte ich Herrn Professor Dr. Nicolaus Dahmen danken, dass er das Erstgutachten dieser Arbeit übernommen hat und mich konsequent unterstützt, besonders durch fachliche Diskussionen als auch durch Vorschläge für Begegnungen auf wissenschaftlichen Veranstaltungen. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank ebenso Herrn Dr. Klaus Raffelt, der mir gerade auch im Institutsalltag immer zur Seite stand. Ich bin dankbar, dass beide meinen akademischen Weg am IKFT ermöglicht und begleitet haben. Herrn Professor Dr. Reinhard Rauch möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Zum Aufbau meiner Messapparaturen leisteten die Mitarbeiter der Werkstätten des IKFT E. Kehrwecker, B. Eberle, M. Raff, H. Kahrau und V. Meinzer einen wesentlichen Beitrag, genauso wie M. Pagel.

Entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit haben auch die Student*innen Chaima, Daniel, Eugénie, Gavin, Jeanne d’Arc, Ramazan und Tomás beigetragen, die mich im Labor unterstützten. Ich bedanke mich für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit.

Mein Dank geht außerdem an alle Kolleg*innen des IKFT, die mich in vielfältigster Weise unterstützt haben, besonders Andreas, Bingfeng, Birgit, Caroline, Chiara, Cornelius, Daniel, Elisabeth, Ewelina, Frederico, Joscha, Katharina, Marcus, Mariana, Norbert, Pia, Roland, Sigi, Thomas, Tom, Yannick, Yujie und Zeyneb.

Diese Danksagung ist nicht allumfassend. Unterstützung und Zuspruch fand ich an vielen Orten. Dafür spüre ich tiefe Dankbarkeit.

Kurzzusammenfassung

Pyrolyseöl (*fast pyrolysis bio oil*, FPBO) ist ein komplexes Vielstoffgemisch, das unter anderem aus hochmolekularen und reaktiven Substanzen besteht. Während hochmolekulare Bestandteile eine hohe Viskosität bewirken, können reaktive Bestandteile die Folge haben, dass die Viskosität während der Lagerung weiter zunimmt und es zu einer Flüssig-Flüssig-Entmischung kommt. Deshalb stellt die Viskosität einen wichtigen Parameter zur Charakterisierung von FPBO dar, besonders, weil die weitere technische Nutzung und Aufbereitung häufig durch einen engen und niedrigen Viskositätsbereich vereinfacht wird. Dazu erschweren auch hohe Feststoff- und Wassergehalte im FPBO eine Weiterverarbeitung. Maßgeblich für die physikalischen Eigenschaften eines FPBO ist seine chemische Zusammensetzung. Eine vollständige Analyse der Bestandteile ist aufgrund der Komplexität der Mischung aber nicht leicht möglich. Um dennoch FPBO zu klassifizieren, sein Verhalten während der Lagerung abzuschätzen, und so die Weiterverarbeitung zu erleichtern, sind einfach zu ermittelnde Parameter zur Beschreibung von FPBO notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb zunächst ein einfaches Messverfahren zur Quantifizierung von Aldehyden mit $^1\text{H-NMR}$ entwickelt und seine Kapazität demonstriert. In Kombination mit der bereits etablierten Carbonyltitration zur Quantifizierung der Summe von Aldehyden und Ketonen können auf diese Weise die reaktivsten Substanzklassen in FPBO bestimmt werden. Auch aus der Methode mit $^1\text{H-NMR}$ folgt ein Summenparameter. Hier werden alle Aldehydgruppen in FPBO erfasst, so auch die Aldehydgruppen von Pyrolyseligninen, die bei Vernetzung eine wahrscheinliche Ursache für die Lagerungsinstabilität darstellen. Diese Methode beschränkt sich daher nicht auf bestimmte Fraktionen des FPBO wie die häufig verwendete GC/MS-Analytik, mit der nur einzelne im Vorfeld bekannte, niedermolekulare Substanzen quantifiziert werden können.

Die Charakterisierung eines FPBO aus Laubholz-Pellets ergab $0,4 \text{ mmol g}^{-1}$ Aldehyde und $4,4 \text{ mmol g}^{-1}$ Ketone. Das FPBO wurde mit der Prozessentwicklungsanlage PYPYTHON am Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT/KIT) hergestellt. Während einer künstlichen Alterung dieses FPBO bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ verminderte sich innerhalb von 24 h die Aldehydkonzentration um 23-39% und die Ketonkonzentration um 9%. Die Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ kann sowohl an einem konventionellen NMR-Spektrometer (400 MHz) als auch einem Benchtop-Niederfrequenz-NMR-Spektrometer (44 MHz) durchgeführt werden, das sich für eine einfachere Prozessanalytik anbietet.

Um die Viskosität einzustellen und so die Weiterverarbeitung zu verbessern, wird empfohlen, FPBO zu erwärmen und/oder Additive zuzusetzen. Dafür werden in der Regel

organische Lösungsmittel verwendet. Hier in dieser Arbeit wurde stattdessen gezeigt, wie sich CO₂ als Additiv auf die Viskosität, Grenzflächenspannung und Dichte von FPBO auswirkt und wie viel CO₂ darin grundsätzlich löslich ist. Außerdem findet ein Vergleich mit Ethanol als Additiv im Fall der Viskosität statt. Zudem kann aus temperaturabhängigen Messungen die formale Aktivierungsenergie von FPBO bestimmt werden. Sie wird aus einem Arrhenius-Plot ermittelt und beträgt 66 kJ mol⁻¹.

Dazu wurde eine Apparatur aufgebaut, um die CO₂-Löslichkeit in FPBO sowie in FPBO-Mischungen und den Flüssigkeiten Acetol und *n*-Butanol zu bestimmen. Bei der Konzeption dieser Apparatur wurde Wert auf eine einfache Handhabung für die schwierigen Messsubstanzen und gute Reinigungsmöglichkeiten gelegt. Zudem wurde die Autoklav-Anlage PAUL II des IKFT modifiziert, um die Dichten dieser Flüssigkeiten ermitteln zu können. Außerdem wurde der Einfluss von gelöstem CO₂ auf die Viskosität und die Grenzflächenspannung quantifiziert. Die Dichte von FPBO verändert sich durch gelöstes CO₂ nicht wesentlich, sodass FPBO keine signifikante Volumenexpansion während des Löseprozesses zeigt.

Das verwendete FPBO, hergestellt aus Miscanthus an der bioliq[®]-Pilotanlage löst gasförmiges CO₂ mäßig, weshalb die massenbezogene CO₂-Löslichkeit bei einem Druck <70 bar am ehesten mit der in Wasser vergleichbar ist. CO₂ oberhalb seines kritischen Punktes wird dagegen in relativ großen Mengen in FPBO gelöst. Die CO₂-Löslichkeit ähnelt dann der Löslichkeit des im FPBO enthaltenen Hydroxyacetons (Acetol). Sie beträgt bei 79 ± 1 bar $w_{\text{CO}_2} = 0,20 \pm 0,02$ und bei 95 ± 1 bar $w_{\text{CO}_2} = 0,45 \pm 0,12$. Die Zugabe bestimmter Modellsubstanzen zu FPBO wie Acetol, Essigsäure, Furfural, Guajakol und Wasser führt bei einem CO₂-Druck bis ca. 70-90 bar zu einer Erhöhung der CO₂-Löslichkeit gegenüber reinem FPBO. Bei höherem Druck nähert sich die CO₂-Löslichkeit der Mischungen wieder der von reinem FPBO an. Die organischen Modellsubstanzen erhöhen die CO₂-Löslichkeit alle in einer ähnlichen Größenordnung. Wasser hingegen führt zu einer geringeren Erhöhung der CO₂-Löslichkeit und der Effekt trifft nur für einen Druck bis ca. 70 bar zu. Für die Mischungen mit organischen Modellsubstanzen gilt, dass die Löslichkeitssteigerung umso ausgeprägter ist, je größer der Anteil der Modellsubstanz war.

Die CO₂-Löslichkeit niedermolekularer Komponenten in FPBO, wie die der eingesetzten Modellsubstanzen, kann durch eine Zustandsgleichung auf Basis einer Gruppenbeitragsmethode (GCA-EoS, *Group Contribution with Association Equation-of-State*) beschrieben werden. Die charakteristische Druckabhängigkeit der CO₂-Löslichkeit von FPBO, die sich durch eine geringe CO₂-Löslichkeit im unterkritischen Bereich bei gleichzeitig relativ hoher Löslichkeit im überkritischen Bereich auszeichnet, kann auf diese Weise

allerdings nicht beschrieben werden. Dieses Verhalten kann jedoch durch die einfachere Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (SRK-EoS) abgebildet werden, wenn FPBO als eine homogene Substanz betrachtet und anhand hypothetischer Parameter wie den kritischen Daten, dem azentrischen Faktor und der Molmasse beschrieben wird. Diese können durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt werden. Um besonders das unterschiedliche Verhalten im unterkritischen und überkritischen Bereich zu erfassen, ist eine Molmasse von 2150 g mol^{-1} zentral, die sich in der Größenordnung von Pyrolyselignin befindet.

Die Viskosität von FPBO wird in Abhängigkeit vom CO_2 -Druck durch gasförmiges CO_2 stark reduziert. Das hierfür verwendete FPBO wurde an der bioliq[®]-Pilotanlage aus Stroh hergestellt. Ähnlich wird auch die Grenzflächenspannung gesenkt, die bei FPBO ca. 30 mN m^{-1} beträgt. Durch einen CO_2 -Druck von 100 bar reduziert sie sich um einen Faktor 3.

Die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen weisen außerdem darauf hin, dass FPBO sich ab ca. 60 °C chemisch ändert. Unterhalb dieser Temperatur kann der T - η -Zusammenhang durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Die Dichtemessungen in FPBO mit Modellsubstanzen weisen darauf hin, welche Modellsubstanzen geeignet sind, um den sich bildenden Dichtegradienten in stehendem FPBO zu verringern. Je ähnlicher die Hansen-Löslichkeitsparameter der jeweiligen Modellsubstanz denen von Holzlignin sind, umso geringer ist der Dichtegradient, der als Maß für die Phasenseparation verstanden werden könnte.

Damit wurden mehrere Wege dargestellt, um durch Additive die Eigenschaften von FPBO zu verändern, wie die Viskosität oder Grenzflächenspannung, und sie dann auf bestimmte Anwendungen hin anpassen zu können. Als Nebenprodukt des Pyrolyseprozesses kann CO_2 leicht bereitgestellt werden. Eine niedrige Viskosität senkt die Kosten für den Transport von FPBO, die zum Pumpen aufgewendet werden müssen. Eine Abtrennung von Feststoffen durch Filtration nach der Kondensation könnte durch CO_2 -Zusätze vereinfacht werden. Die niedrigere Grenzflächenspannung kann neben der verringerten Viskosität die Zerstäubung in Brenner- oder Vergaserdüsen verbessern.

Abstract

Fast pyrolysis bio oil (FPBO) is a complex multicomponent mixture consisting, among other things, of high-molecular and reactive substances. Since high-molecular components cause a high viscosity, reactive components can cause the viscosity to increase further during storage and lead to liquid-liquid separation. Therefore, the viscosity is an important parameter for the characterization of FPBO, especially because a narrow and low viscosity range often simplifies further technical use and processing. A high solid content and water content in FPBO also impedes further processing. The chemical composition is decisive for the varying physical properties. However, a complete analysis of the components is not easily possible due to the complexity of the mixture. Nevertheless, in order to classify FPBO, to estimate its behavior during storage, and thus to facilitate further processing, parameters that are easy to determine, are necessary to describe FPBO.

Hence, a simple measurement method for the quantification of aldehydes with $^1\text{H-NMR}$ was developed first, and its capacity demonstrated in this work. In combination with the already established carbonyl titration for quantifying the sum of aldehydes and ketones, the most reactive substance classes in FPBO can be determined this way. Also, the $^1\text{H-NMR}$ method provides a sum parameter. It covers all aldehyde groups in FPBO, including the aldehyde groups of pyrolysis lignins, which are probably the main reason of storage instability if crosslinked. Thus, it is not limited to specific fractions of FPBO as it does for the frequently used GC/MS analysis, which can only quantify individual, low molecular weight substances, which must be known in advance.

Characterization of a FPBO from hardwood pellets yielded 0.4 mmol g^{-1} aldehydes and 4.4 mmol g^{-1} ketones. The used FPBO was prepared using the process development unit PYTHON at the Institute of Catalysis Research and Technology (IKFT/KIT). During artificial aging of this FPBO at $80 \text{ }^\circ\text{C}$, the aldehyde concentration decreased by 23-39% and the ketone concentration decreased by 9% within 24 h. The investigation by $^1\text{H-NMR}$ can be performed on a conventional NMR spectrometer (400 MHz) and a benchtop low-field NMR spectrometer (44 MHz), which is suitable for simpler process analytics.

To adjust the viscosity and thus improve the processing, it is recommended to preheat FPBO and/or add additives. Usually, organic solvents are used for this purpose. In this work, it was shown instead, how CO_2 as an additive affects the viscosity, surface tension and density of FPBO and how much CO_2 is basically soluble in it. There is also a comparison with ethanol as an additive in the case of the viscosity. In addition, the formal activation energy of FPBO can be determined from temperature-dependent measurements. It can be assessed from an Arrhenius plot and amounts to 66 kJ mol^{-1} . For this purpose, an apparatus was set up to determine the CO_2 solubility in FPBO as well as in

mixtures of FPBO and in the pure liquids acetol and *n*-butanol. In regard of the design, emphasis was placed on easy handling of difficult measuring substances, as FPBO it represents, and good cleaning possibilities. In addition, the PAUL II autoclave measurement system of the IKFT was modified in order to determine the densities of these liquids under CO₂ pressure. In addition, the influence of the dissolved CO₂ on the viscosity and surface tension was quantified.

The FPBO used, produced from Miscanthus at the bioliq[®] pilot plant, dissolves gaseous CO₂ moderately, so that the CO₂ solubility as a mass fraction at a pressure <70 bar is most comparable to the solubility in water. CO₂ above its critical point, on the other hand, is dissolved in relatively large amounts in FPBO. The CO₂ solubility is then similar to the solubility of hydroxyacetone (acetol), which is a component of FPBO. It is $w_{\text{CO}_2} = 0.20 \pm 0.02$ at 79 ± 1 bar and $w_{\text{CO}_2} = 0.45 \pm 0.12$ at 95 ± 1 bar.

The addition of certain model substances to FPBO, such as acetol, acetic acid, furfural, guaiacol and water leads to an increase in the CO₂ solubility compared to pure FPBO at CO₂ pressures up to ca. 70-90 bar. At higher pressure, the CO₂ solubility of the mixtures approaches the one of pure FPBO again. The organic model substances increase the CO₂ solubility in a similar order of magnitude. Water, on the other hand, leads to a smaller increase in the CO₂ solubility and this effect applies only for a pressure up to about 70 bar. For the mixtures with organic model substances, the larger the proportion of the model substance, the more pronounced the solubility increases.

The CO₂ solubility of low molecular weight components in FPBO, such as the model substances used, can be described by an equation-of-state based on a group contribution method (GCA-EoS, Group Contribution with Association equation-of-state). However, the characteristic pressure dependence of the CO₂ solubility in FPBO, which is defined by a low CO₂ solubility in the subcritical range and a relatively high solubility in the supercritical range at the same time, cannot be described in this way. Nonetheless, this behavior can be represented by the even simpler Soave-Redlich-Kwong equation-of-state (SRK-EoS) if FPBO is considered as a homogeneous substance and described by hypothetical parameters such as the critical data, the acentric factor and the molar mass. These can be determined by fitting to experimental data. In order to model especially the different behavior in the subcritical and supercritical range, a molar mass of 2150 g mol⁻¹ is of importance, which is in the order of pyrolysis lignin.

The viscosity of FPBO is greatly reduced in dependence of CO₂ pressure by gaseous CO₂. The FPBO used for this purpose was produced from wheat straw by the bioliq[®] pilot plant. Similarly, the interfacial tension is reduced, also, which is about 30 mN m⁻¹ for FPBO. It is reduced by a factor of 3 with a CO₂ pressure of 100 bar.

The temperature-dependent viscosity measurements also indicate that FPBO changes chemically above ca. 60 °C. Below this temperature, the T - η relationship can be described by an Arrhenius approach. The density measurements in FPBO with model substances indicate which model substances are suitable for reducing the density gradient that forms in standing FPBO. The more similar the Hansen solubility parameters of the respective model substance are to those of wood lignin, the lower the density gradient, which could be understood as a measure of phase separation.

Concisely, this work illustrates several ways to use additives and to modify the properties of FPBO such as the viscosity or interfacial tension in order to modify FPBO in regard to specific applications. As a by-product of the pyrolysis process, CO₂ can be easily provided. A low viscosity lowers the cost of transporting FPBO, which is necessary for pumping. A separation of solids by filtration after the condensation process might be simplified by added CO₂. In addition to the reduced viscosity, the lower interfacial tension can improve atomization by the burner or carburetor nozzles.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	I
Abstract	IV
1 Motivation	1
2 Grundlagen	4
2.1 Pyrolyseöl	4
2.1.1 Herstellungsprozess	4
2.1.2 Zusammensetzung und physikalisch-chemische Eigenschaften....	6
2.1.3 Lagerungsstabilität	12
2.1.4 Viskosität	17
2.2 Kohlenstoffdioxid	19
2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften	19
2.2.2 CO ₂ -Löslichkeit in Flüssigkeiten	20
2.2.3 Messverfahren zur Bestimmung von Phasengleichgewichten	22
2.2.4 Thermodynamische Zustandsgleichungen zur Beschreibung der Löslichkeit in FPBO	24
2.3 Aufgabenstellung	27
3 Experimentelles	30
3.1 Herkunft und Zusammensetzung der eingesetzten FPBO	30
3.2 Verwendete Apparaturen	31
3.2.1 Apparatur zur Bestimmung der Dichte unter CO ₂ -Druck	31
3.2.2 Apparatur zur Bestimmung der CO ₂ -Löslichkeit.....	33
3.2.3 Viskosimeter	35
3.3 Messprinzipien und -methoden	37
3.3.1 Bestimmung der Dichte	37
3.3.2 Bestimmung der Löslichkeit	38
3.3.3 Bestimmung von Carbonylgruppen	43
3.4 Messprogramm	46
4 Ergebnisse	49
4.1 Eigenschaften zur Beschreibung der Stabilität von FPBO.....	49

4.1.1 Ergebnisse der Messungen zur Viskosität und Grenzflächenspannung	49
4.1.2 Ergebnisse der ¹ H-NMR-Messungen.....	59
4.1.3 Ergebnisse der Carbonyltitration	66
4.2 Stabilisierung von FPBO mit CO ₂	67
4.2.1 Ergebnisse der Dichtemessungen.....	67
4.2.2 Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen	72
4.3 Einfache Messabweichungen.....	81
4.3.1 Carbonylbestimmungen.....	81
4.3.2 Messungen zur Viskosität und Grenzflächenspannung.....	82
4.3.3 Dichtemessungen	83
4.3.4 CO ₂ -Löslichkeitsbestimmung	83
5 CO₂-Löslichkeitsbestimmung: Beschreibung und Folgen der Messabweichung	84
5.1 Vorgehen	84
5.2 Systematische Messabweichung.....	86
5.3 Zufällige Messabweichung	91
5.4 Unterscheidbarkeit der Messreihen	101
5.5 Zusammenfassung.....	103
6 Diskussion	104
6.1 Beschreibung und Folgen der Instabilität von FPBO	104
6.2 Modellierung der CO ₂ -Löslichkeit in FPBO und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen	110
6.3 Maßnahmen zur Konditionierung von FPBO	121
7 Schlussfolgerungen und Ausblick.....	125
Literaturverzeichnis	128

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ANOVA	Analysis of Variance
bioliq	bioliq [®] -Pilotanlage des KIT
C=O	Carbonyleinheit
DMSO- <i>d</i> ₆	Deuteriertes Dimethylsulfoxid
<i>et al.</i>	Et alii
FPBO	Fast pyrolysis bio oil
GCA-EoS	Group Contribution with Association Equation of State
Gl.	Gleichung
GPC	Gel permeation chromatography
IKFT	Institut für Katalysforschung und -technologie
IR	Infrarot
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
Krit.	Kritisch
l.	Links
Lit.	Literatur in Bezug auf Literaturdaten
NMR	Nuclear magnetic resonance
PAUL II	Messanlage u.a. zur Dichtemessung
PYTHON	Technikumsanlage zur Schnellpyrolyse
r.	Rechts
SRK-EoS	Soave-Redlich-Kwong equation of state
u.a.	Unter anderem
vgl.	Vergleiche
TMSP- <i>d</i> ₄	Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure- <i>d</i> ₄
VFT-Gleichung	Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

Lateinische Variablen

a, b	Parameter der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung
A, B	Kalibrierfaktoren der Dichtemessung (PAUL II)
A_A	Arrheniusfaktor
A_{Ald}	Integral des Aldehydbereichs
$a_{Fit}, b_{Fit}, c_{Fit}$	Beliebige Fitparameter
A_{TMSP}	Integral des internen Standards TMSP- d_4
$A_{VFT}, B_{VFT}, C_{VFT}$	Anpassungsparameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
$b_{Ald+Ket}$	Massenkonzentration der Carbonyle in der Probe
c_{Ald}	Konzentration der Aldehyde
c_{Ket}	Konzentration der Ketone
$c_{Ald+Ket}$	Konzentration der Carbonyle
E_B	Energie für zwischenmolekulare Kräfte zweier Moleküle
E_D, E_H, E_P	Teil von E_B , der auf Dispersion, Wasserstoffbrücken bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beruht
$\Delta G, E_{visk}$	Äquivalent für die Aktivierungsenergie in Bezug auf die Viskosität
M	Molare Masse
$m_{0,R}$	Masse CO ₂ in Gasreservoir zu Versuchsbeginn
m_{CO_2}	Gelöste Masse CO ₂ zu Versuchsende
$m_{E,G}$	Masse CO ₂ in Gleichgewichtszelle zu Versuchsende
$m_{E,R}$	Masse CO ₂ in Gasreservoir zu Versuchsende
m_{FPBO}	Masse des Pyrolyseöls
m_{TMSP}	Einwaage TMSP- d_4
m_V	Druckabhängige Massenkorrektur
M_w	Mittlere, molare Masse
n_{Ald}	Stoffmenge der Aldehyde
$n_{Ald+Ket}$	Stoffmenge der Carbonyle
n_{TMSP}	Stoffmenge TMSP- d_4

Fortsetzung: Lateinische Variablen

p	Druck
p_0	Druck bei Versuchsbeginn
p_c	Kritische Druck
p_E	Druck bei Versuchsende
R	Ideale Gaskonstante
R_0	Interaction Radius (Hansen-Löslichkeitsparameter)
R_a	Abstand zweier Substanzen (Hansen-Löslichkeitsparameter)
T	Temperatur
t	Zeit
T_0	Temperatur bei Versuchsbeginn
t_0	Zeit bei Versuchsbeginn
T_c	Kritische Temperatur
T_E	Temperatur bei Versuchsende
t_E	Zeit bei Versuchsende
V	Volumen der Salzsäure am Äquivalenzpunkt der Probe
V_0	Volumen der Salzsäure am Äquivalenzpunkt des Blindwerts
V_{add}	Weiteres Volumen der Apparatur durch Verbindungen etc.
V_G	Volumen der Gleichgewichtszelle
$V_{L,E}$	Volumen der Flüssigkeit
V_M	Molares Volumen
V_R	Volumen des Gasreservoirs
w_{CO_2}	Massenanteil des gelösten CO_2 in der Flüssigkeit
$w_{\text{CO}_2,\text{Ref}}$	Referenzwerte für die CO_2 -Löslichkeit in Wasser als Massenanteil
w_{TMSP}	Massenanteil TMSP- d_4
z_{Ald}	Protonenanzahl der Aldehydgruppe
z_{TMSP}	Protonenanzahl des internen Standards TMSP- d_4

Griechische Variablen

α	Signifikanzniveau aus ANOVA F-Test
$\delta_B, \delta_D, \delta_H, \delta_P$	Hansen-Löslichkeitsparameter beruhend auf der gesamten Energie für zwischenmolekulare Kräfte, der Dispersionskräfte, Wasserstoffbrücken bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
η	Viskosität
η_0	Viskosität zu Versuchsbeginn
η_{298}	Viskosität bei 25 °C
η_E	Viskosität zu Versuchsende
η_{rel}	Relative Viskosität
ρ	Dichte
$\rho_{CO_2,0}$	Dichte von CO ₂ bei Versuchsbeginn
$\rho_{CO_2,E}$	Dichte von CO ₂ bei Versuchsende
σ	Standardabweichung
τ	Frequenz
ω	Azentrischer Faktor

1 Motivation

Heute ist allgemein bekannt, dass anthropogene Einflüsse unsere Umwelt kurz- und langfristig bestimmen und formen.¹ Beispielsweise tragen Treibhausgase zur globalen Erwärmung bei², die Gewinnung von Rohstoffen wie Kohle verändert die Erdoberfläche erheblich^{3,4} und die Nutzung von Kernenergie verursacht schwer entsorgbare Abfälle⁵. Neben unmittelbar daraus folgenden Problemen für Mensch und Umwelt werden mittel- und langfristig gesellschaftliche und wirtschaftliche Probleme erzeugt. Die genannten Beispiele sprechen nur einige Folgen anthropogener Einflüsse an. Sie zeigen jedoch, dass die Debatte darüber grundlegend mit der Art und Weise zusammenhängt, wie wir Rohstoffe, Energie und Abfälle erzeugen und nutzen.

Dieser Punkt ist auch zentral für Konzepte wie der industriellen Ökologie⁶ und der Kreislaufwirtschaft^{1,7}, denen der Ansatz gemein ist, Materialien so lange wie möglich im Wirtschaftskreislauf zu halten. Das bedeutet, dass im Idealfall keine Abfälle entstehen und die Gewinnung neuer Rohstoffe vermieden wird.^{1,6,7} Dieses Prinzip steht jedoch im Gegensatz zum heutigen Konzept, bei dem Stoffströme überwiegend linear verlaufen. Es erfolgt keine Rückführung von Ausgangsströmen, wie beispielsweise bei der Nutzung von Rohstoffen ohne ein Recycling. Deshalb führt dieser Ansatz zu Reststoffen und ist dementsprechend rohstoffintensiv. Aufgrund dessen hat sich der lineare Ansatz erst ab den 1970er-Jahren entwickelt und ist auf Länder beschränkt, die über ausreichend Rohstoffe verfügen.¹

Da der lineare Ansatz langfristig Rohstoffe erschöpft, folgt daraus, dass er nicht zukunftsorientiert ist. Wir können zudem erwarten, dass die Weltbevölkerung in den kommenden Jahren weiter ansteigen wird, sodass am Ende dieses Jahrhunderts über 10 Milliarden Menschen (UN 2019)⁸ auf der Welt leben werden.⁹ Konzentriert man sich auf den globalen Energiebedarf kann beobachtet werden, dass dieser parallel zum Bevölkerungsanstieg verläuft, wie Abbildung 1 zeigt. Derzeit fallen bei der Energieerzeugung in der Regel noch Koppelprodukte an, die verschiedene Auswirkungen auf die Umwelt haben.¹⁰ Um diese in der Zukunft jedoch zu vermeiden und weiterhin den Energiebedarf der Weltbevölkerung zu decken, ist die Entwicklung von Technologien notwendig, die noch rohstoff- und energieeffizienter sind und somit Reststoffe minimieren und sinnvoll aufbereiten.

Diese Forderung spiegelt sich auch im Szenario *Net Zero Emissions bis 2050* des Berichts *World Energy Outlook 2021* der Internationalen Energieagentur wider.¹⁰ *Net Zero Emissions* bedeuten, dass der Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre durch geeignete Maßnahmen innerhalb eines begrenzten Zeitraums ausgeglichen wird.¹¹ Das Ergebnis

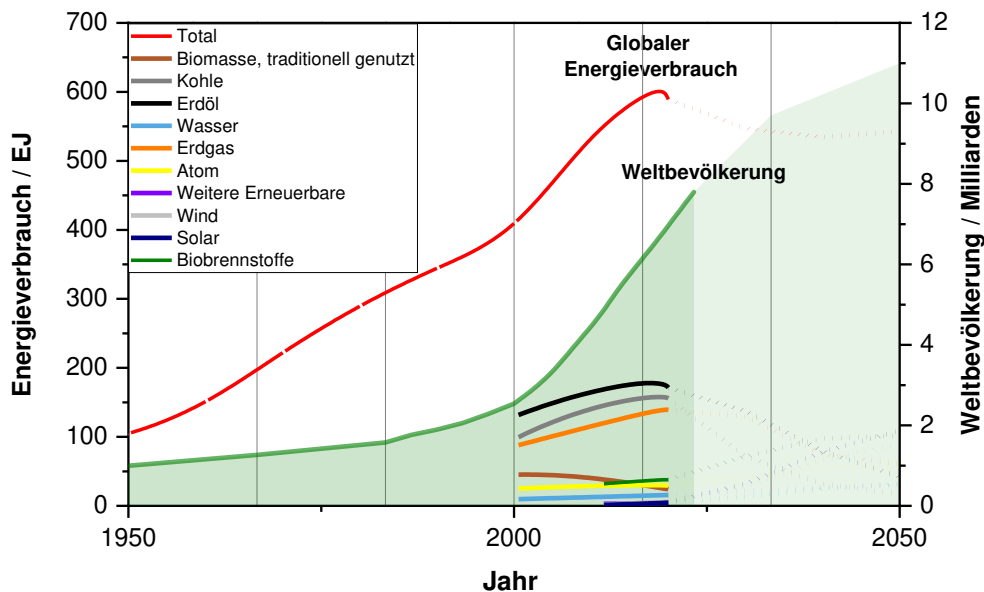


Abbildung 1: Energiequellen und -verbrauch der Weltbevölkerung ab 1950^{8,10,12,13}

dieses Zukunftsszenarios ist auch in Abbildung 1 dargestellt. Es geht davon aus, dass der weltweite Energieverbrauch leicht zurückgeht, die Energieerzeugung aus fossilen Brennstoffen und Kernkraft abnimmt, die Energie aus erneuerbaren Quellen hingegen zunimmt. Wie auch in Abbildung 1 zu sehen, kommen bei den erneuerbaren Energien besonders die Solarenergie und die Energiegewinnung aus Biomasse zum Tragen.

Diese Strategie der Energieerzeugung zielt demnach darauf ab, Stoffkreisläufe zu minimieren und zu schließen, wie es in Konzepten der Kreislaufwirtschaft gefordert wird.^{1,7,14} In diesem Zusammenhang unterscheidet sich die Biomasse als nachwachsende Ressource von anderen Rohstoffen und spielt daher in dieser Strategie eine zentrale Rolle. Kritische Punkte zum Konzept dieser Art der Energieerzeugung beziehen sich lediglich auf die Anbaugrenzen von Biomasse.¹⁵ Damit diese Art der Biomassenutzung folglich nicht mit der Nahrungsmittelproduktion konkurriert, besteht ein großes Interesse an der Nutzung von landwirtschaftlichen Reststoffen und Koppelprodukten, die nicht in unmittelbarer Konkurrenz zur Nahrungsmittelbereitstellung stehen.¹⁶⁻¹⁸

Ein großer Teil der landwirtschaftlichen Reststoffe besteht aus lignocellulosehaltiger Biomasse. Um diese in nutzbare Produkte und Intermediate zu überführen, wurden verschiedene Bioraffinerie-Konzepte entwickelt.¹⁹ Für Biomasse aus Lignocellulose gibt es zum einen den Ansatz, die Biomasse in ihre einzelnen Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin aufzutrennen und dann einzeln aufzubereiten, und zum anderen den Ansatz die Biomasse vollständig zu verwenden, wie durch die Überführung in Synthesegas oder

flüssige Intermediate.²⁰ Ein Konzept zur Aufbereitung in flüssige Zwischenprodukte ist das Pyrolyseverfahren, das eine zuverlässige Technologie darstellt, um verschiedene Arten von Biomasse in das flüssige Produkt Pyrolyseöl (*fast pyrolysis bio oil*, FPBO) umzuwandeln.²¹ Bislang wird es nur als Heizöl genutzt^{22,23}, obwohl es das Potential besitzt, als organischer Rohstoff für hochwertige Kraftstoffe und Chemikalien zu fungieren²⁴. Kommerzielle Anlagen zur Herstellung von FPBO werden unter anderem von Twence/Empyro BV (Niederlande) und Envergent Technologies RTP™ (Kanada) betrieben, die forstwirtschaftliche Rückstände verwenden.^{25,26}

Die begrenzte kommerzielle Nutzung von FPBO liegt hauptsächlich in seinen ungünstigen chemisch-physikalischen Eigenschaften (siehe Kapitel 2.1.2) und dem damit verbundenen Aufwand der Aufbereitung begründet. Hierbei begrenzt vor allem eine relativ hohe Viskosität, ein hoher Wassergehalt und ein mäßiger Heizwert die Nutzung. Deshalb wird an weiteren Nutzungsmöglichkeiten gearbeitet: Diese beinhalten die Überführung von FPBO in Synthesegas wie beim bioliq®-Konzept²⁷ oder die katalytische Aufbereitung von FPBO zu Treibstoffkomponenten²³.

Alternativ empfiehlt die DIN EN 16900 grundsätzlich die Zugabe von Additiven wie Alkoholen, um die Zusammensetzung von FPBO zu stabilisieren und seine Eigenschaften wie die Viskosität zu verbessern. Auf diese Weise ist FPBO leichter zu handhaben.²² Um die Stabilisierung und Weiterverarbeitung jedoch gezielt für technische Zwecke zu optimieren, ist ein gutes Verständnis der chemischen Zusammenhänge notwendig. Das erfordert einfache und robuste chemisch-analytische Methoden, um FPBO so gut wie möglich zu charakterisieren und diese Parameter über längere Zeiträume beobachten zu können. Hinsichtlich der Wahl von Additiven ist die Kenntnis über die Wirkung möglichst vieler, verschiedener Verbindungen auf die Eigenschaften von FPBO eine Grundvoraussetzung, um so seine technische Nutzung und Lagerungsstabilität möglichst wirtschaftlich und zweckgerichtet optimieren zu können.

2 Grundlagen

2.1 Pyrolyseöl

2.1.1 Herstellungsprozess

Pyrolyseöl wird als Hauptprodukt durch den Prozess der Schnellpyrolyse aus organischen Stoffen wie Biomasse gewonnen. Dabei wird diese unter Sauerstoffausschluss bei ca. 500 °C und einer Verweilzeit von ca. 1 s umgesetzt. Von der Verbrennung grenzen sich Pyrolyseprozesse wie die Schnellpyrolyse generell durch das Fehlen einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ab.

Grundsätzlich entstehen bei jedem Pyrolyseprozess feste, flüssige und gasförmige Endprodukte, deren Ausbeute vor allem von der gewählten Reaktortemperatur und Verweilzeit abhängt. Eine kurze Verweilzeit und die Wahl mittlerer Temperaturen kennzeichnen dabei wiederum die Schnellpyrolyse, die im Vergleich zu anderen Pyrolyseprozessen den größten Anteil flüssiger Produkte liefert. Mögliche Parameterkombinationen und Ausbeuten flüssiger Produkte der Schnellpyrolyse sind in Abbildung 2 weiteren Pyrolyseprozessen gegenübergestellt.²⁸⁻³¹

Darüber hinaus bestimmt auch die eingesetzte Biomasse und ihre Aufbereitung die Produktzusammensetzung. Vor der Pyrolyse wird sie typischerweise auf unter 10 Gew.-% Wassergehalt²⁷ getrocknet und dann zerkleinert. Die Größe der Partikel bestimmt die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung. Im Reaktor kommt die Biomasse im Fall eines Wirbelbettreaktors mit dem Wärmeüberträger so intensiv in Kontakt, dass die Biomasse innerhalb eines sehr kurzen Zeitraumes zu Dämpfen, Gasen und einem festen Rückstand

Carbonsierung	Schnellpyrolyse	Vergasung
↓	↓	↓
Niedrige Temperaturen + Lange Verweilzeit	Mittlere Temperaturen + Kurze Verweilzeit	Hohe Temperaturen + Lange Verweilzeit
30%	75%	5%

Abbildung 2: Flüssigkeitsausbeuten bei verschiedenen Arten der Pyrolyse³¹

umgesetzt wird. Daneben können weitere Reaktortypen gewählt werden wie zum Beispiel ein ablativer Reaktor.^{28,29,32,30} Im nächsten Prozessschritt werden entstandene Feststoffe über Zyclone abgetrennt. Aschebestandteile im Pyrolysedampf können sekundäre Reaktionen begünstigen^{29,33} und die Weiterverarbeitung von FPBO erschweren.^{34,31,35} Die verbleibenden Produkte werden im nächsten Schritt schlagartig gekühlt (Quench), um den Pyrolyseprozess abzubrechen und die Pyrolysedämpfe zu verflüssigen.^{28,29,36} Im bioliq[®] Prozess werden die Pyrolysedämpfe zunächst auf 85-90 °C abgekühlt.³⁷ Diese Fraktion kondensierbarer Produkte stellt das Produkt FPBO dar. Durch Hintereinanderschalten von mehreren dieser Schritte können weitere Flüssigfraktionen erhalten werden. Aufgrund des schnellen Kondensierens entstehen Produkte, die im Vergleich zur Biomasse einen noch immer hohen Energiegehalt aufweisen und thermodynamisch instabil sind. Deshalb sind einige Komponenten auch bei niedrigeren Temperaturen weiterhin reaktiv.^{30,38} Brennbares, nicht kondensierbares Gas wird bevorzugt in den Stoffkreislauf zurückgeführt und energetisch genutzt.^{28,29} Die beschriebene Abfolge der Schnellpyrolyse im Fall eines Doppelschneckenreaktors wie für die bioliq[®]-Pilotanlage ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

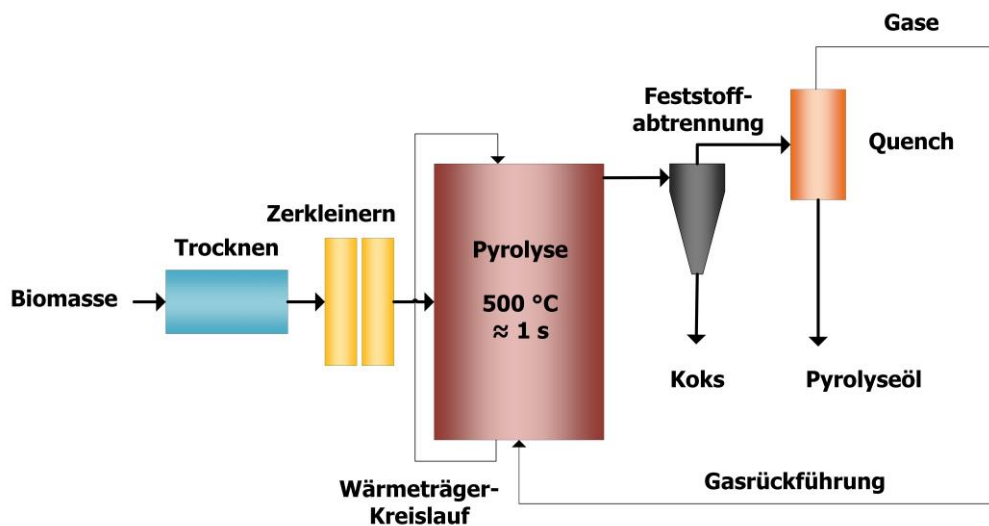


Abbildung 3: Schema der Schnellpyrolyse²⁹

FPBO wird zur Energieerzeugung verwendet, entweder direkt als Heizöl in Brennern oder mit anderen Brennstoffen gemischt. Für weitere mögliche Einsatzzwecke ist FPBO durch die Hydrodeoxygenierung anwendungsspezifisch aufzubereiten. Bei der Hydrodeoxygenierung wird mithilfe von Wasserstoff der Sauerstoffgehalt reduziert. Ziel ist, eine Mischung zu erhalten, die fossilen Brennstoffen ähnelt und mit diesen kompatibel wird. Bei der Wasserstoffgewinnung aus FPBO kann durch die Prozesse der Dampfreformierung und Vergasung Wasserstoff gewonnen werden.

Im bioliq[®]-Prozess liegt der Ansatz darin, FPBO in Synthesegas umzuwandeln, um hieraus synthetische Kraftstoffe oder chemische Grundstoffe herzustellen. Darüber hinaus ist FPBO neben fossilen Ressourcen eine wichtige Quelle für kohlenstoffhaltige Verbindungen wie beispielsweise Aromaten. Außerdem wird FPBO aus erneuerbaren Rohstoffen erzeugt und besitzt deshalb das Potential, fossile Ressourcen bei der Herstellung von Kraftstoffen und Grundchemikalien zu ersetzen. Für den nach dem bioliq[®]-Prozess hergestellten Kraftstoff wurde ein CO₂-Reduktionspotential von rund 85% abgeschätzt.³⁹ Auch die Gewinnung einzelner Komponenten bzw. Fraktionen durch Destillation und Extraktion wird derzeit erprobt. Weitere diskutierte Anwendungen sind u.a. die Herstellung von Pech oder FPBO als Beimischung in Asphalt.²³

2.1.2 Zusammensetzung und physikalisch-chemische Eigenschaften

FPBO besteht aus mehr als 300 unterschiedlichen Substanzen. Davon entfällt 15-30 Gew.-% auf Wasser, der übrige Teil auf organische Verbindungen. Die genaue Zusammensetzung variiert und hängt von der eingesetzten Biomasse und gewählten Prozessparametern ab, weshalb FPBO keine einheitliche Zusammensetzung besitzen.^{38,40}

Die organischen Verbindungen lassen sich auf die Substanzklassen der Pyrolyselignine, Carbonyle, Säuren, Kohlenhydrate, Phenole, Alkohole und Furfurale eingrenzen.⁴⁰ Pyrolyselignin besitzt eine geringere Masse als das ursprüngliche Lignin in der Biomasse.⁴¹ Abbildung 4 zeigt die Spanne der Massenanteile der gerade genannten Substanzklassen. Sie haben gemein, dass sie einen hohen Sauerstoffanteil besitzen, der maßgeblich die Eigenschaften des FPBO bestimmt und zu seinem polaren Charakter führt. Die größten Teile lassen sich auf Pyrolyselignin und Wasser zurückführen.⁴²

FPBO setzt sich aus Agglomeraten zusammen, weil einzelne Bestandteile nicht miteinander mischbar sind. Es besitzt deshalb keine einheitliche Mikrostruktur, obwohl seine Makrostruktur homogen sein kann.⁴³⁻⁴⁵ Ändert sich die Zusammensetzung, kann es zu

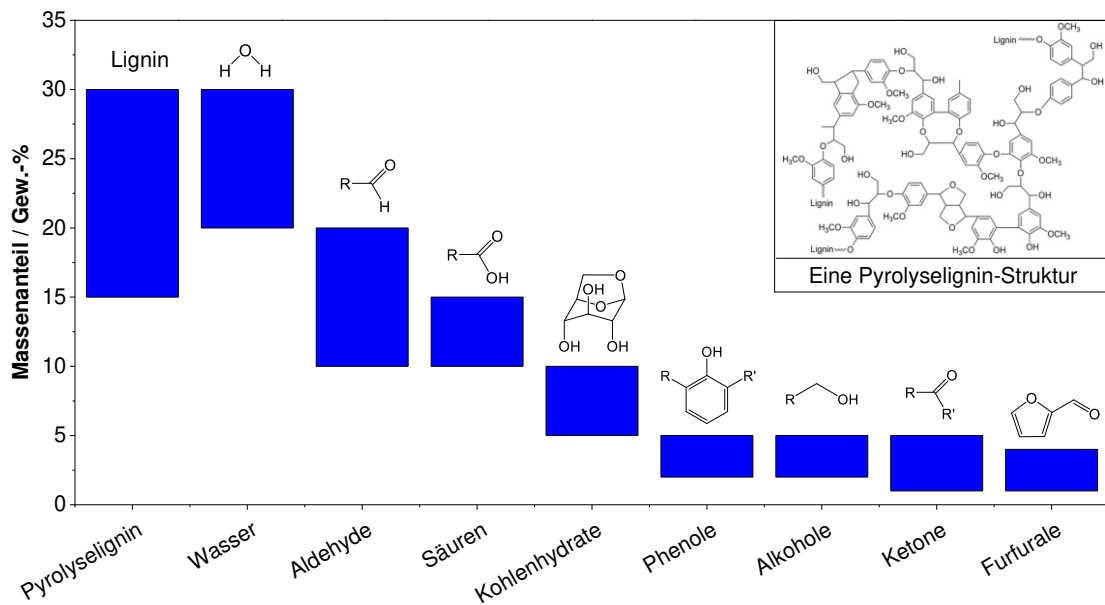


Abbildung 4: Zusammensetzung von Pyrolyseöl aus Buchenholz⁴²

einer Flüssig-Flüssig-Entmischung (Phasenseparation) kommen, bei der sich schwere, organische Verbindungen von einer wässrigen Phase trennen und absetzen.⁴⁵

Die Mischbarkeit verschiedener Substanzen kann durch das Modell der Hansen-Löslichkeitsparameter (*Hansen Solubility Parameters*) beschrieben werden. Hierdurch ist es möglich, die Löslichkeit von Substanzen in FPBO nachzuvollziehen und zu erklären, wie gut sich einzelne Komponenten miteinander mischen lassen. Grundlage der Hansen-Löslichkeitsparameter ist die Annahme, dass die Energie für die löslichkeitsbestimmenden zwischenmolekularen Kräfte E_B (siehe Gl. (1)) aus drei Teilen besteht: der Dispersion E_D , der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen E_P und der Wasserstoffbrücken E_H .

$$E_B = E_D + E_P + E_H \quad (1)$$

$$\frac{E_B}{V_M} = \frac{E_D}{V_M} + \frac{E_P}{V_M} + \frac{E_H}{V_M} \quad (2)$$

$$\delta_B^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (3)$$

Für die Definition der Hansen-Löslichkeitsparameter⁴⁶ wird Gl. (1) durch das molare Volumen V_M der jeweiligen Substanz geteilt. Über Gl. (2) werden dann die Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H definiert, wie in Gl. (3) geschehen. Die Parameter können im dreidimensionalen Raum dargestellt werden, wobei der Anteil für die Dispersion doppelt gezählt wird. Der vierte Hansen-Löslichkeitsparameter ist der *interaction radius* R_0 , der in Bezug zum Abstand Ra von zwei Substanzen gesetzt wird. Grundsätzlich gilt, je näher zwei Substanzen in dieser Darstellung zueinanderstehen, umso eher sind sie ineinander löslich. Entscheidend ist der Abstand Ra , der in Gl. (4) definiert ist. Zwei Substanzen sind dann ineinander löslich, wenn $Ra < R_0$.

$$(Ra)^2 = 4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2 \quad (4)$$

Letztlich ist Gl. (4) der Satz des Pythagoras, um die Raumdiagonale zwischen zwei Substanzen zu berechnen. In Abbildung 5 sind die Hansen-Löslichkeitsparameter δ_D , δ_P und δ_H für einige Bestandteile von FPBO dargestellt, darunter Holzlignin, das eine Näherung für Pyrolyselignin darstellt. In den Grafiken von Abbildung 6 sind wiederum die Projektionen in die einzelnen Ebenen von Abbildung 5 aufgeführt, wobei der *Solubility Sphere* mit dem Radius $R_0 = 11,7$ für Lignin eingezeichnet ist.⁴⁷

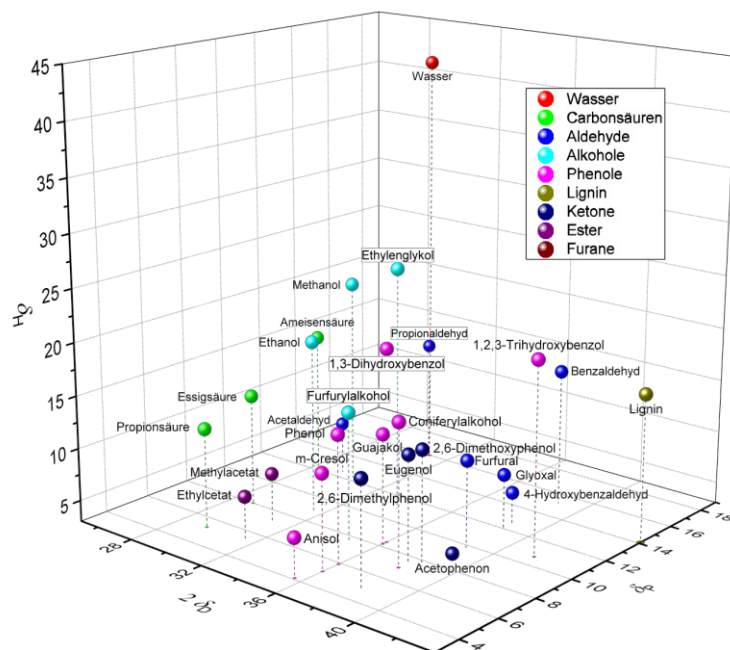
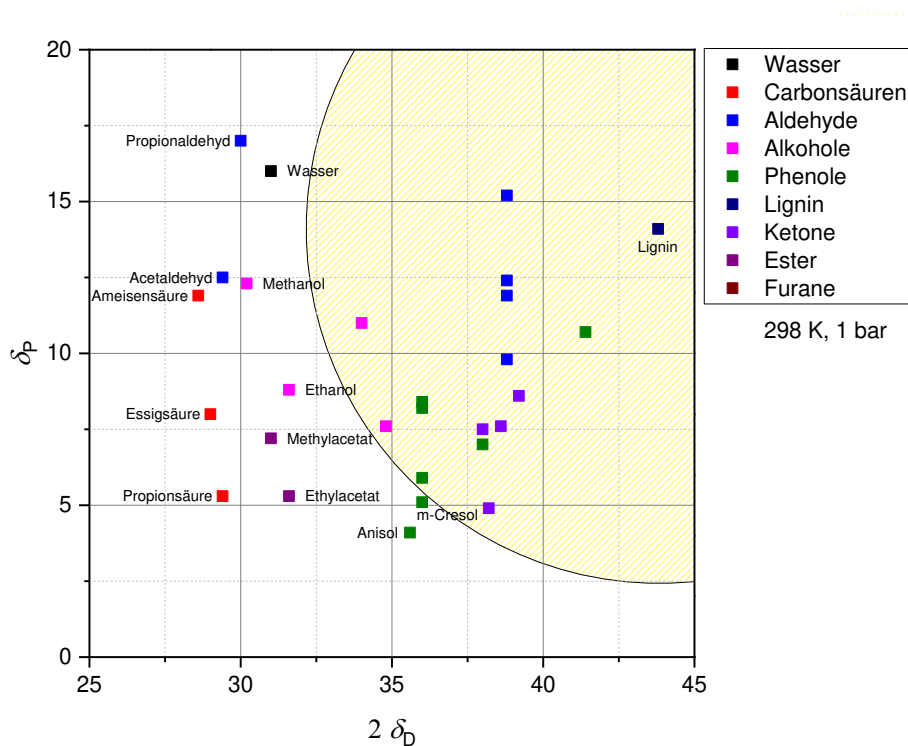


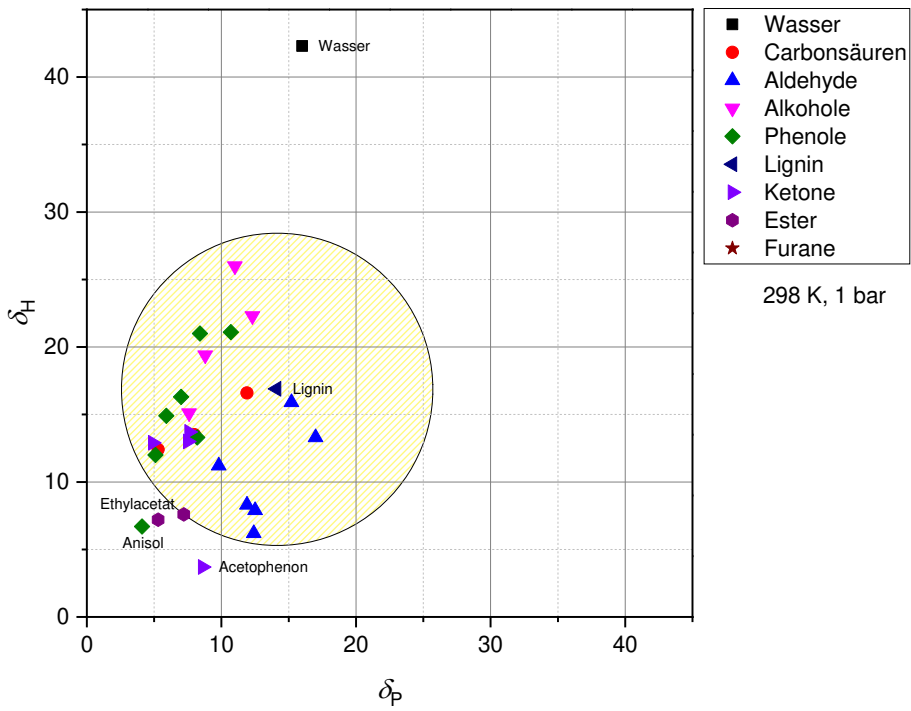
Abbildung 5: Hansen-Löslichkeitsparameter für einige Pyrolyseölbestandteile bei 25 °C⁴⁷

Befindet sich eine Substanz außerhalb des *Solubility Sphere* von Lignin, dann ist $Ra > R0$, und die Substanz ist sehr wahrscheinlich nicht mit Lignin mischbar. Bereits in Abbildung 5 war ersichtlich, dass Lignin und Wasser Positionen am Rand des Koordinatensystems einnehmen und deshalb einen großen Abstand zu anderen Substanzen besitzen, genauso wie zueinander. Aus den Projektionen in Abbildung 6a-c wird offensichtlich, dass Wasser sich nicht im *Solubility Sphere* von Lignin befindet. Der Abstand beider Substanzen beträgt $Ra = 26,3$ und ist damit ungefähr doppelt so groß wie $R0$ von Lignin. Demnach ist Wasser wahrscheinlich nicht mit Lignin mischbar. Das zeigt sich auch durch eine Flüssig-Flüssig-Entmischung, die FPBO mit einem erhöhten Wassergehalt zeigt.³⁸

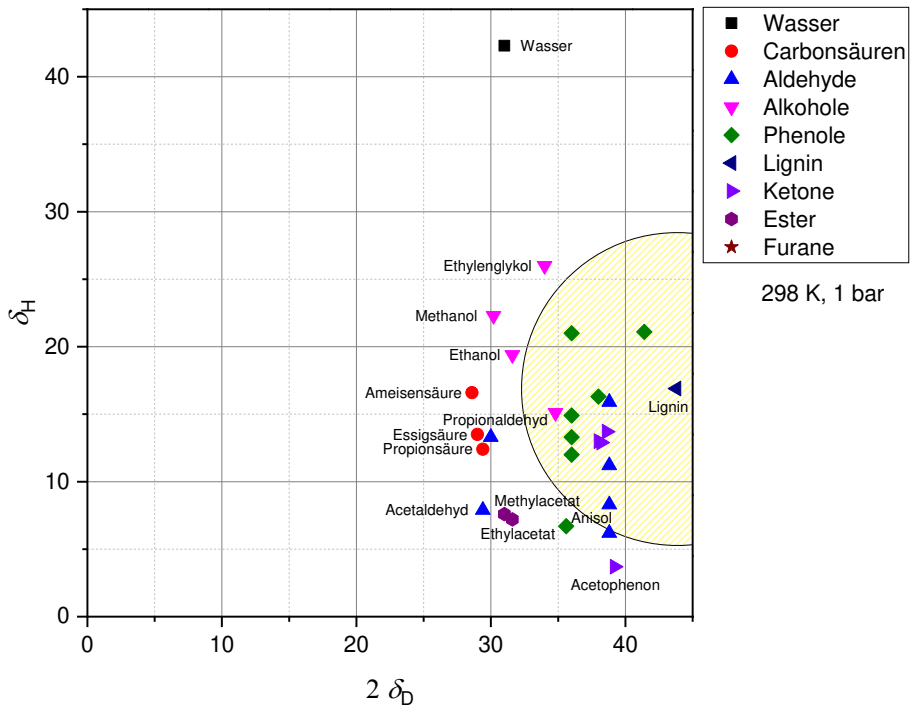


a) Projektion $2\delta_D, \delta_P$

Abbildung 6: Projektionen von Abbildung 5 mit $R0$ für Lignin⁴⁷



b) Projektion δ_P , δ_H



c) Projektion in die Ebene δ_H , $2 \delta_D$

Fortsetzung von Abbildung 6: Projektionen von Abbildung 5 mit R_0 für Lignin⁴⁷

Des Weiteren zeigen die Hansen-Löslichkeitsparameter, dass Lignin wahrscheinlich noch mit zahlreichen weiteren Substanzen in FPBO nicht oder nur schlecht mischbar ist. Zu diesen Bestandteilen gehören unter anderem Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Essigsäure, Ethylacetat und Anisol.^{47,38} Für Methanol ist das überraschend, weil es sich gut in FPBO löst⁴⁸, genauso wie Essigsäure, die mit rund 10 Gew.-% einen relativ großen Teil von FPBO ausmachen kann^{49,50}. Ein Grund für die Löslichkeit von Methanol und Essigsäure in FPBO kann jedoch darin liegen, dass sich Lignin von Pyrolyselignin unterscheidet. Dennoch geben die Hansen-Löslichkeitsparameter von Lignin einen Hinweis über die Mischbarkeit von einzelnen Substanzen in FPBO. Hierauf wird weiter in Abschnitt 4.2.1 eingegangen.

Nicht eingezeichnet in Abbildung 5 und den Projektionen in Abbildung 6 sind Alkane, weil sie in fossilen Produkten vorkommen, aber nicht in FPBO. Ausgehend von den Hansen-Löslichkeitsparametern ist aber plausibel, warum fossile Brennstoffe schlecht mit FPBO mischbar sind und diese Eigenschaft von FPBO sich auf den überwiegend polaren Charakter und hohen Wasseranteil zurückführen lässt.³⁸

Der relativ hohe Wassergehalt und hohe Anteil sauerstoffhaltiger Komponenten führen zu einem entsprechend niedrigeren Heizwert, der knapp die Hälfte von fossilen Energieträgern beträgt. Der Wassergehalt erhöht auch den Flammpunkt gegenüber fossilen Energieträgern. Höhermolekulare Bestandteile in FPBO wie Pyrolyselignin führen zu einer Dichte und Viskosität, die größer als diese von Wasser und typischen organischen Lösungsmitteln ist. Die Grenzflächenspannung liegt hingegen in der Größenordnung organischer Lösungsmittel. Die organischen Säuren, darunter Essigsäure, führen zu einem pH-Wert im sauren Bereich. Einen Gesamtüberblick über die genannten Eigenschaften gibt Tabelle 1.^{29,35,51}

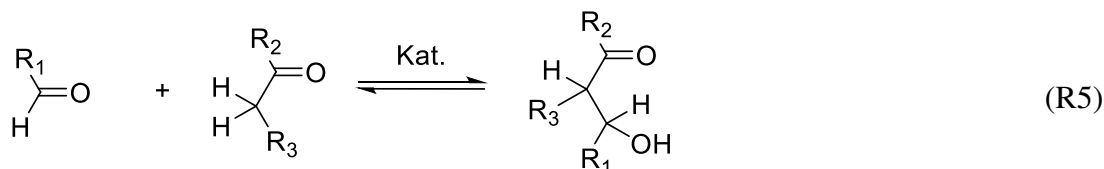
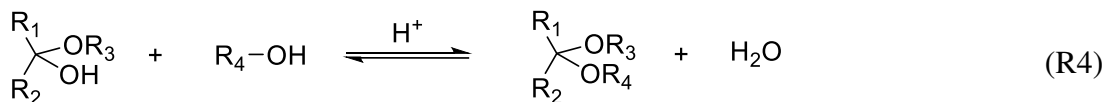
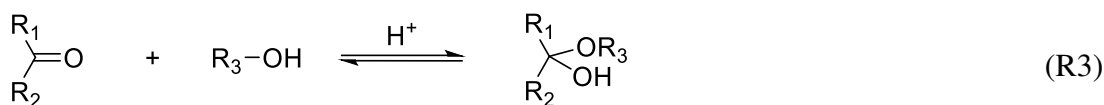
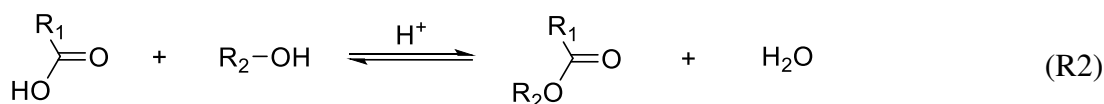
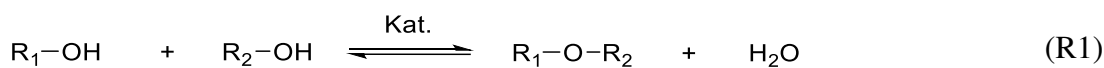
Tabelle 1: Physikalisch-chemische Eigenschaften von FPBO

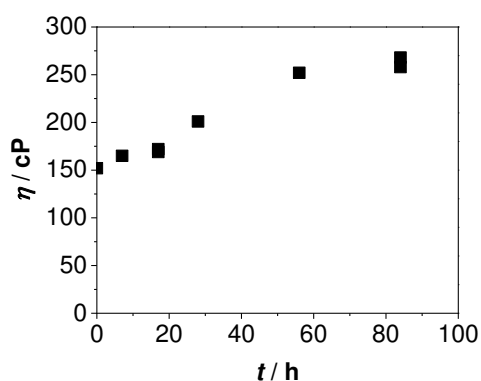
Eigenschaft	Wertebereich
Wassergehalt ^{27,42}	15-30 Gew.-%
pH	2-3
Heizwert	13-18 MJ kg ⁻¹
Dichte (15 °C)	1100-1300 kg m ⁻³
Flammpunkt	40-110 °C
Viskosität ²⁸	25-1000 cSt
Grenzflächenspannung (Laubholz, 50 °C) ^{35,52}	23-40 mN m ⁻¹

2.1.3 Lagerungsstabilität

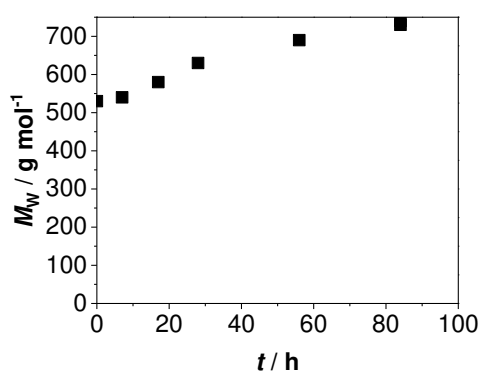
FPBO ist nach seinem Herstellungsprozess nicht lagerungsstabil. Seine ursprüngliche Zusammensetzung kann sich auch nach dem Herstellungsprozess noch signifikant ändern. Der Prozess während der Lagerung wird häufig als Alterung (*Aging*) bezeichnet. Die Ursache liegt wahrscheinlich in Reaktionen begründet, die während der Lagerung stattfinden, von auch nach dem Quenchen noch immer reaktiven Verbindungen. Da Carbonylverbindungen einen großen Anteil von FPBO ausmachen und diese im Gegensatz zu anderen Bestandteilen relativ reaktiv sind, liegt es nahe, dass sie zur Instabilität während der Lagerung beitragen. Ihre Abnahme konnte während der Lagerung bei kontrollierten Bedingungen quantifiziert werden.^{53,54}

In der Literatur werden verschiedene Reaktionen vorgeschlagen, welche die Alterung bewirken, darunter die Etherbildung (R1), Veresterung (R2), Hemi-/Acetalbildung (R3, R4), Aldolbildung (R5), Redoxreaktionen von Alkoholen und verschiedene Polymerisationen.^{38,55-62} Veresterung und Acetalbildung mit niedermolekularen, monofunktionellen Alkoholen werden auch genutzt, um reaktive Substanzen abzufangen. Generell werden sie auch verwendet, um Alterungsreaktionen durch Verdünnung zu verlangsamen, sodass FPBO stabilisiert wird.^{38,63-65} Außerdem werden in der Literatur radikalische Reaktionen⁶⁶⁻⁶⁸ und die Diels-Alder-Reaktion⁶⁹ genannt.

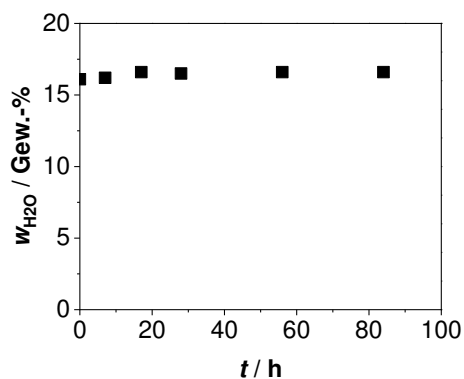




a) Viskositätsänderung



b) Änderung der mittleren molaren Masse



c) Änderung des Wassergehalts

Abbildung 7: Änderung von physikalisch-chemischen Eigenschaften eines gelagerten FPBO (Eichenholz) bei 37 °C⁵⁶

Die hieraus resultierende Zusammensetzung des FPBO zieht Änderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften nach sich. Es wird die Zunahme der Viskosität, mittleren Molmasse M_w , des Wassergehalts und eine Abnahme des Carbonylgehalts beobachtet. Diese Eigenschaften werden durch die Viskosimetrie, Gelpermeationschromatographie, Karl-Fischer-Titration und Carbonyltitration erfasst, weshalb zur Beschreibung dieses Prozesses bevorzugt auf diese genannten analytisch-chemischen Methoden zurückgegriffen wird.^{38,44,56,70}

Viskosität, mittlere Molmasse und Wassergehalt steigen während der Alterung an. Die Änderung dieser Parameter ist exemplarisch für ein FPBO aus Eichenholz bei einer Lagerung von 37 °C in Abbildung 7⁵⁶ gezeigt. Wie dort zu sehen, steigen Viskosität und mittlere Molmasse parallel an. Ihre Änderung ist wie im Beispiel in Abbildung 7 zu sehen relativ groß und dementsprechend gut messbar. Der Wassergehalt nimmt hauptsächlich in den ersten Stunden signifikant zu, seine relative Änderung ist dennoch viel geringer als diese der anderen beiden Parameter, sodass die Bestimmung des Wassergehalts eine hohe Genauigkeit der Karl-Fischer-Titration voraussetzt.

Der Viskositätsanstieg liegt bei Alterungsversuchen, bei denen FPBO unter kontrollierten Bedingungen bei 80 °C bzw. 90 °C für 24 h Stunden gealtert wird, bei mindestens 50%^{48,54-57,71-75}, was auf die

zunehmende Molmasse zurückgeführt werden kann.^{56,70} Der Fortschritt der Alterung ist prinzipiell temperatur- und zeitabhängig.⁵⁶ Ein Vergleich von Alterungsversuchen in der Literatur findet sich in Tabelle 19 in Abschnitt 6.1, wo auch auf den Aldehyd- und Keton-gehalt als Parameter für eine potentielle Alterung von FPBO und auf Methoden zur Stabilisierung eingegangen wird. Denn während der Lagerung von FPBO nimmt insbesondere die Konzentration von Carbonylen ab, neben ungesättigten Verbindungen, Alkoholen, Kohlenhydraten und Phenolen.^{38,55,62,76} Bislang ist jedoch nicht die Gesamtheit der Substanzen und Reaktionen geklärt, welche die Lagerungsstabilität (*Storage Stability*) beeinflussen.

Da FPBO durch Alterungsreaktionen seine Zusammensetzung ändert und Komponenten anderer Polarität entstehen, kann die Alterung zu einer Flüssig-Flüssig-Phasentrennung führen. Für diese Teilaspekte der Lagerungsstabilität werden auch die Begriffe Chemische Stabilität (*Chemical Stability*) für die Tendenz seine Zusammensetzung durch chemische Reaktionen zu ändern und der Begriff Phasenstabilität (*Phase Stability*) für die Tendenz zu einer Flüssig-Flüssig-Entmischung verwendet.⁴⁵

In dieser Arbeit werden die Chemische Stabilität und Phasenstabilität als notwendige Bedingungen angesehen, die beide erfüllt sein müssen, damit ein FPBO als lagerungsstabil gilt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, strebt das FPBO zu seinem thermodynamisch stabilen Zustand hin und altert somit.

Um das Alterungsverhalten verschiedener FPBO zu vergleichen, wird ein Verfahren zur künstlichen Alterung (*Accelerated Aging*) verwendet. Dabei wird ein FPBO unter kontrollierten Bedingungen in Laborglasflaschen für 24 Stunden bei 80 °C gealtert. Auch hier ist der zentrale analytische Parameter die Viskosität. Darüber hinaus werden häufig auch die folgenden Parameter bestimmt:^{54,55,71,72,77-80}

- Mittlere Molmasse
- Wassergehalt
- Carbonylgehalt
- Dichte
- pH-Wert
- Verschiedene Elementargehalte, darunter für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff
- Säurezahl (*Total Acid Number*)
- Aschegehalt
- Fraktionen, die in bestimmten Lösungsmitteln unlöslich sind
- Bestimmung einzelner Substanzen und Substanzklassen mittels GC/MS, FTIR und NMR

Zur Verbesserung der Stabilität von FPBO finden Strategien Anwendung, die mit den Oberbegriffen Stabilisierung (*Stabilization*) und Aufbereitung (*Upgrading*) aufgegriffen werden. Mit *Upgrading* wird häufig Bezug auf die Methode genommen und mit Stabilisierung auf resultierende Effekte hinsichtlich des chemischen Verhaltens und Phasenverhaltens.⁴⁵

Upgrading ändert die Zusammensetzung von FPBO und führt so zu besser nutzbaren Produkten aus FPBO. Ziel ist, verschiedene Eigenschaften von FPBO einzustellen, wie den Siedebereich, Zündfähigkeit, die Korrosivität, die Viskosität und die Tendenz zur Bildung von Ablagerungen.^{35,45} Die Methoden des *Upgradings* werden aufgrund des angewandten Prinzips in mehrere Kategorien unterteilt.⁸¹

- Physikalische Methoden
- Chemische Methoden
- Thermisch-katalytische Methoden

Zu den physikalischen Methoden kann die Verdünnung mit Lösungsmitteln gezählt werden. Dazu werden bevorzugt organische Lösungsmittel wie aliphatische Alkohole verwendet²², aber es gibt auch Versuche mit Dieselmischungen und Mineralöl⁸². Durch den Verdünnungseffekt wird die Viskosität und die Konzentration reaktiver Substanzen gesenkt, weshalb Alterungsreaktion dann aufgrund kinetischer Gründe unwahrscheinlicher werden und langsamer ablaufen, solange sie nicht 0. Ordnung sind. Wegen dieses zunächst physikalischen Effekts wird diese Strategie den physikalischen Methoden zugeordnet und kann mit weiteren Aufbereitungsmethoden kombiniert werden.⁸³

Für den Fall der Verdünnung mit Alkoholen kommt es zusätzlich zu einer Reaktion mit organischen Säuren des FPBO, wodurch Ester entstehen. Folglich wird neben dem Verdünnungseffekt der Säuregehalt durch die Esterbildung gesenkt, sodass auch die Korrosivität gesenkt wird und sauer katalysierte Alterungsreaktionen vermindert werden. Außerdem sind so erzeugte Ester kurzkettig und erhöhen damit kaum die mittlere Molmasse und Viskosität. Zudem können bereits vorliegende Ester mit hoher Molmasse durch einen Überschuss kurzkettiger Alkohole zu Estern mit niedermolekularer Masse überführt werden.^{38,48,65,80} Die Verdünnung mit Alkoholen ist deshalb auch eine chemische Methode.

Für den Fall der Verdünnung mit Tetralin diskutieren Adjaye *et al.*⁶⁶ einen radikalischen Alterungsmechanismus, der durch Abfangen radikalischer Bestandteile durch Tetralin als Wasserstoff-Donor abgebrochen werden kann. Es gibt auch Arbeiten, die zeigen, dass FPBO Radikale enthält, die das Pyrolyselignin betreffen. Aufgrund des ausgedehnten π -Systems sind diese Radikale jedoch stabil und nicht zentral für Alterungsreaktionen.^{67,84}

Deshalb zeichnet sich wahrscheinlich das Verdünnen mit Tetralin ausschließlich durch den physikalischen Effekt aus.

Eine weitere physikalische Methode ist die Filtration, mit der Feststoffe abgetrennt werden, die nicht während des Herstellungsprozesses durch Zyklone abgetrennt wurden.⁸⁰ Mit einer Heißgas-Filtration unmittelbar nach dem Pyrolyseprozess kann der Feststoffgehalt auf 0,01 Gew.-% gesenkt werden. Hierdurch besteht auch die Möglichkeit, die Viskosität, mittlere Molmasse und chemische Stabilität einzustellen⁸¹, was jedoch die Ausbeute an FPBO vermindern kann.⁸⁵

Eine weitere physikalische Methode ist die Extraktion, durch die verschiedene Fraktionen des FPBO mit Lösungsmitteln abgetrennt werden können. Hierzu zählen mehrere Extraktionsverfahren, die auch zur Charakterisierung von FPBO verwendet werden. Darauf aufbauend finden sich Ansätze zur Extraktion von Zuckern, Phenolen, Lignin und weiteren organischen Verbindungen durch Lösungsmittel wie Wasser, Dimethylether, Chloroform und Dichlormethan. Sie werden unter anderem mit Verfahren wie Destillations- oder Fermentierungsschritten kombiniert.^{49,86-91}

Einige Extraktionen wurden auch mit CO₂ durchgeführt.^{92,93} Feng *et al.* extrahierten mit überkritischem CO₂ niedermolekulare Substanzen, darunter Essigsäure, Acetol und Vanillin. Zucker wie Levoglukosan und höhermolekulare Substanzen verblieben im Rückstand.⁹⁴⁻⁹⁶ Der Heizwert von FPBO nahm nach dieser Aufbereitung zu.⁹⁴ Theoretische Überlegungen zur Extraktion von Bestandteilen aus FPBO mit CO₂ geben Maqbool *et al.* und schlagen zur Beschreibung der Löslichkeit das Chrastil-Modell⁹⁷ vor.⁹⁸ Wang *et al.* diskutieren die Extraktion nicht nur im Zusammenhang mit der Abtrennung bestimmter Substanzen, sondern auch zur Stabilisierung von FPBO. Sie trennten hauptsächlich Wasser und Säuren mit CO₂ ab, sodass Säuregehalt, pH-Wert, Korrosivität, Wassergehalt und Heizwert eingestellt werden könnten.⁹⁹

Eine thermisch-katalytische Methode, die häufig verfolgt wird, ist die Aufbereitung mit Wasserstoff.^{100,101} FPBO wird unter der Einwirkung eines Katalysators hydriert, mit dem Ziel treibstoffähnliche Gemische zu erhalten. Es kommt zu Cracking, Decarbonylierung, Decarboxylierung, Deoxgenierung und Polymerisationsreaktionen.¹⁰¹ Zentral ist bei der Hydrodeoxygenierung (*hydrodeoxygenation*) die Reduktion von sauerstoffhaltigen Verbindungen. Meistens werden Ni-MoS₂/Al₂O₃, Co-MoS₂/Al₂O₃ und andere Übergangsmetallkatalysatoren verwendet. Verbesserungspotential dieser Methode liegt in der Entwicklung stabiler Katalysatoren, verfügbaren Wasserstoffquellen und den Reaktionsbedingungen, die entscheidend zur Güte des Endprodukts beitragen.^{85,100-104}

2.1.4 Viskosität

Die Viskosität ist eine zentrale Eigenschaft von FPBO, mit der üblicherweise die Lagerungsstabilität beschrieben und beobachtet wird.^{54,56,70,71,77} Zudem ist sie bedeutsam für die Weiterverarbeitung von FPBO.^{70,105}

Viskosität, auch als Zähigkeit bezeichnet, beschreibt qualitativ die Eigenschaft eines fließfähigen Systems durch eine äußere Einwirkung zu fließen, und so irreversibel seine Form zu verändern.¹⁰⁶ Die Viskosität in Flüssigkeiten ist wegen der starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen schwerer modellhaft zu beschreiben als diese in Gasen.^{107,108} Im Gegensatz zu Gasen nimmt die Viskosität in Flüssigkeiten bei Temperaturerhöhung ab, weil Moleküle häufiger die Plätze wechseln können. Diese Abnahme erfolgt exponentiell mit der Temperatur.¹⁰⁷

Deshalb gibt es mehrere Gleichungen, um die Temperaturabhängigkeit empirisch zu beschreiben, die der Arrhenius-Gleichung¹⁰⁹ strukturell ähnlich sind, wie zum Beispiel die Andrade-Gleichung^{110,111}, sowie die Ansätze von Frenkel¹¹² oder Eyring¹¹³. Der Arrhenius-Ansatz ist in Gl. (5) dargestellt, wobei A_A für den präexponentiellen Faktor steht und E_{visk} ein Äquivalent für die Aktivierungsenergie darstellt. Im Fall einer gewöhnlichen Flüssigkeit nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab. Für diese Flüssigkeiten ist die entsprechende Aktivierungsenergie E_{visk} dann mit einem positiven Vorzeichen versehen. Sie ist anschaulich ein Maß für die erforderliche Energie für das Fließen der Flüssigkeit.^{105,114–117} R ist die universelle Gaskonstante und T die Temperatur in Kelvin.

$$\eta = A_A \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{visk}}}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

Auch andere Korrelationsgleichungen besitzen ein Äquivalent zu A_A und E_{visk} , sodass sie sich in ihrer Form kaum unterscheiden. Weil sie aber von unterschiedlichen Mechanismen ausgehen, unterscheidet sich die Interpretation dieser Größen. Die Andrade-Gleichung betrachtet Flüssigkeiten als imperfekte Gase¹¹¹, Ansätze von Frenkel¹¹² und Eyring¹¹³ als pseudo-Kristalle.¹¹³ Damit wird im ersten Fall die Viskosität als Impulsübertragung von Molekül zu Molekül verstanden^{108,109} und im zweiten Fall als ein Fluss von Molekülen über Leerstellen in der Flüssigkeit¹¹². Eyring diskutiert zusätzlich die Bewegung in Flüssigkeiten mit dem Begriff der *Libration*, die eine Art Taumelbewegung beschreibt.¹¹³

Insbesondere die Interpretation von E_{visk} aus experimentellen Befunden von Flüssigkeiten^{108,118} wie auch von FPBO^{105,115} sind eine häufige Fragestellung. Grundsätzlich wird

E_{visk} in Reihe mit der Verdampfungsenthalpie für die jeweilige Flüssigkeit diskutiert, weil ein Zusammenhang zwischen beiden Größen besteht, aber E_{visk} im Fall von Flüssigkeiten kleiner als die Verdampfungsenthalpie ist.¹¹³

Eine weitere gängige Gleichung in der Literatur ist die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung. Sie wird wie in Gl. (6) definiert verwendet und benutzt, weil sie mit den drei Variablen A_{VFT} , B_{VFT} und C_{VFT} häufig besser an experimentelle Daten angepasst werden kann als ein Arrhenius-Ansatz.¹¹⁹ Sie wurde empirisch für Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten entwickelt.^{120,121} Ihre Parameter werden mit dem freien Volumen in der Flüssigkeit in Verbindung gebracht.¹²² Mechanistische Aussagen lassen sich aus den Anpassungsparametern jedoch kaum ziehen.¹²³ Angewandt wird sie für viele unterschiedliche Medien wie geschmolzene Salze, Gläser, schwere Pflanzenöle, Treibstoffe und ionische Flüssigkeiten.¹²⁴ Sie wurde auch auf Bestandteile von FPBO angewandt, darunter Furfural.¹²⁵

$$\eta = A_{\text{VFT}} \cdot \exp\left(\frac{B_{\text{VFT}}}{T + C_{\text{VFT}}}\right) \quad (6)$$

In dieser Arbeit wird die reduzierte Viskosität verwendet, wie sie in Gl. (30) definiert ist. Dazu wird die Viskosität eines FPBO immer auf seine Viskosität bei 298 K bezogen.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_{298\text{K}}} \quad (7)$$

Hieraus ergeben sich dann die Ausdrücke in Gl. (31) und Gl. (32) für den Arrhenius-Ansatz und die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung. Sie werden verwendet, um die jeweiligen Variablen auf Basis der reduzierten Viskosität in Abschnitt 4.1.1 zu ermitteln.

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_{298\text{K}}}\right) = -\frac{E_{\text{visk}}}{R \cdot 298,15 \text{ K}} + \frac{E_{\text{visk}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_{298\text{K}}}\right) = -\frac{B_{\text{VFT}}}{298,15 \text{ K} + C_{\text{VFT}}} + \frac{B_{\text{VFT}}}{T + C_{\text{VFT}}} \quad (9)$$

2.2 Kohlenstoffdioxid

2.2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Kohlenstoffoxide Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO₂) sind ein Nebenprodukt der Pyrolyse von Biomasse und machen den Großteil der entstehenden nicht-kondensierbaren Gase aus.¹²⁶⁻¹²⁸ Sie können über das Boudouard-Gleichgewicht (R6) ineinander überführt werden. Die Reaktion ist endotherm, weshalb das Gleichgewicht bei Temperaturen unter 400 °C auf der linken und bei Temperaturen über 1000 °C deutlich auf der rechten Seite liegt.



Im Zusammenhang des Pyrolyseprozesses ist keine stoffliche Verwertung dieser Produkte vorgesehen, obwohl Kohlenstoffoxide häufig industriell verwendet werden. CO wird beispielsweise als Rohstoff zur Herstellung von Methanol, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen verwendet. CO₂ ist ein Rohstoff zur Herstellung von Grundchemikalien wie Harnstoff und wird auch für verschiedene, andere Zwecke genutzt, wie als Schutzgas und Lösungsmittel.¹²⁹

CO₂ ist relativ einfach zu handhaben, weil es chemisch sehr beständig ist, nicht brennbar das heißt erstickend, aber nicht toxisch. Wie das Phasendiagramm in Abbildung 8 zeigt, lässt sich Kohlenstoffdioxid durch relativ niedrigen Druck verflüssigen. Außerdem wird der überkritische Bereich bereits bei einer kritischen Temperatur von 31,0 °C¹³⁰ und einem Druck von 73,8 bar¹³⁰ erreicht.¹²⁹ Im überkritischen Bereich ist CO₂ ein Lösungsmittel mit einer relativ hohen Dichte, aber geringen Viskosität und Grenzflächenspannung, das sowohl unpolare als auch mäßig polare Substanzen lösen kann und sich am Ende einer Extraktion leicht als Gas abtrennen lässt.¹³¹

Deshalb gibt es einige Ansätze, um Komponenten mittels CO₂ aus FPBO zu extrahieren. Feng *et al.* reicherten durch eine Extraktion mit CO₂ mehrere Komponenten aus FPBO an, darunter Acetol, Essigsäure und Hydroxylacetaldehyd. Sie arbeiteten mit einem Druck von 100-300 bar und bei den Temperaturen von 60 °C und 80 °C.¹³² Aufgrund einer ähnlichen Motivation, fertigten Maqbool *et al.*⁹⁸ ein Review über die Löslichkeit einiger substituierter Phenole in CO₂ an. Cheng *et al.*⁹² trennten oxygenierte Substanzen mit CO₂ und mit Mischungen bestehend aus CO₂ und Methanol ab. Sie arbeiteten im gleichen Druckbereich wie Feng *et al.*¹³².

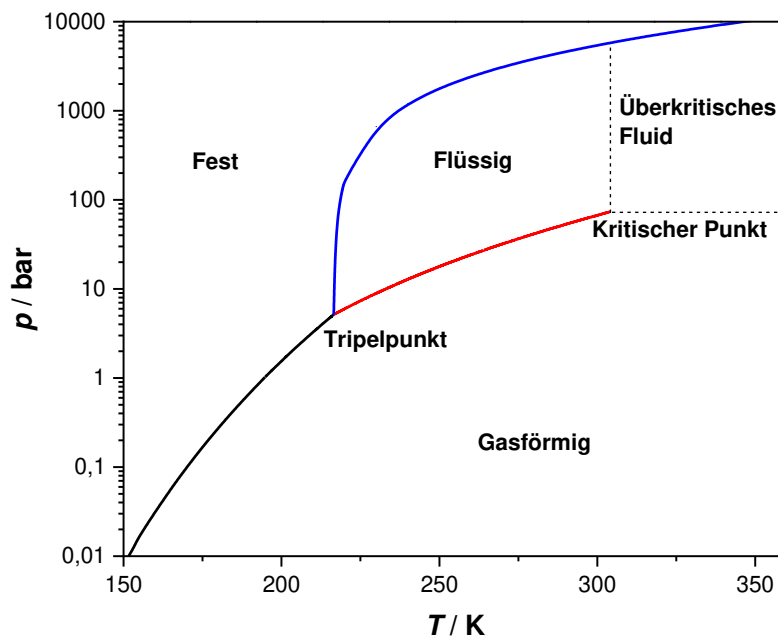


Abbildung 8: Phasendiagramm von CO_2 ^{130,133–137}

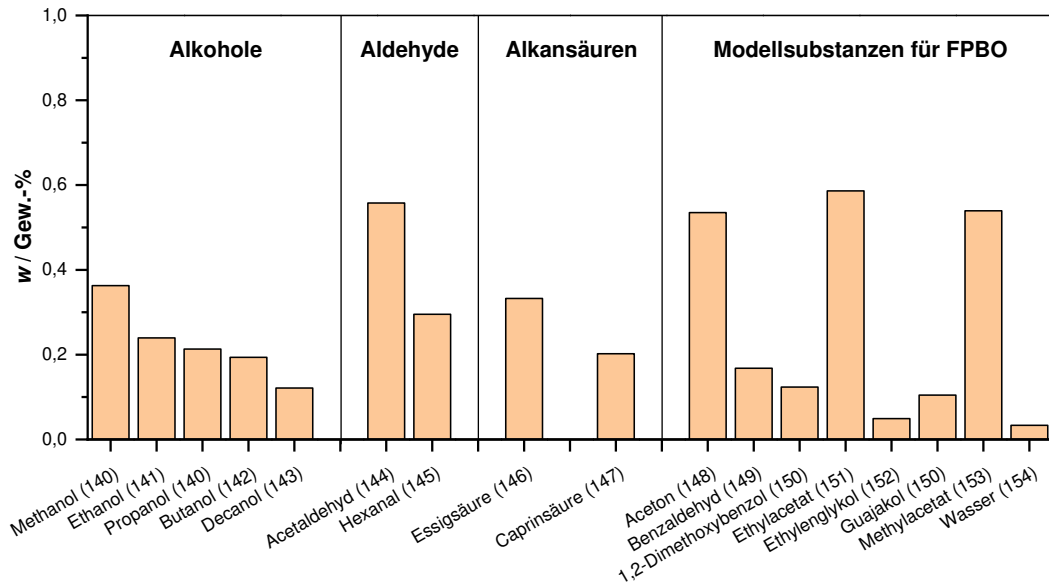
2.2.2 CO_2 -Löslichkeit in Flüssigkeiten

CO_2 besitzt polare C=O-Bindungen, aber aufgrund seiner linearen Struktur kein permanentes Dipolmoment. Dennoch kann CO_2 im Gegensatz zu anderen Gasen sowohl in polaren wie unpolaren Flüssigkeiten gelöst werden. Es wird außerdem als Lösungsmittel für eine große Bandbreite verschiedener Substanzen verwendet. Diese Löseeigenschaften können in der Regulären Lösungstheorie¹³⁸ durch das Quadrupolmoment beschrieben werden.¹³⁹

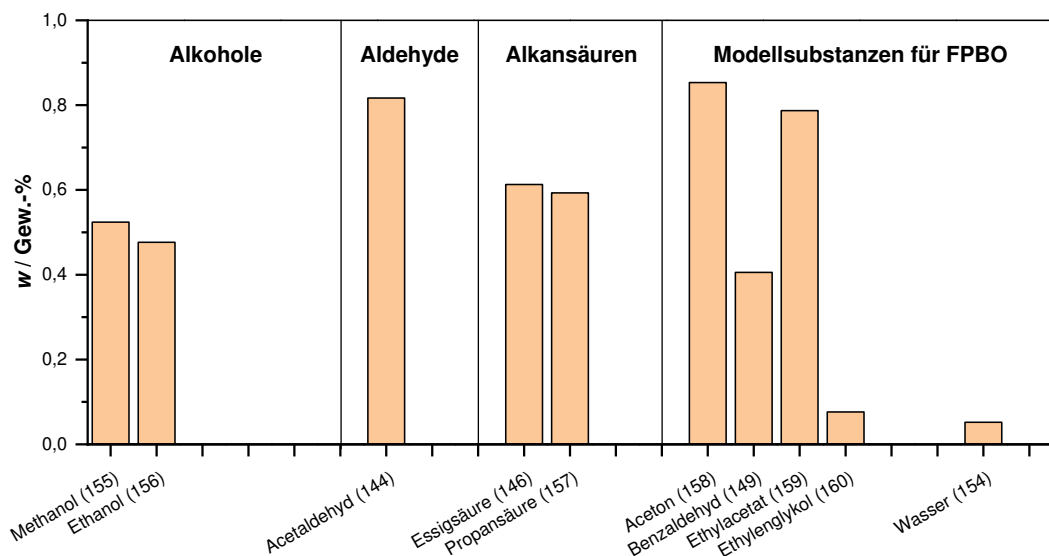
CO_2 löst sich besonders gut in Substanzen mit C-O-Bindungen, wie sie in Estern, Carbonsäuren und Ethern vorkommen.¹³⁹ Grundsätzlich hängt die CO_2 -Löslichkeit von drei Größen ab:

- Absorbent
- Druck
- Temperatur

Die Löslichkeit steigt mit dem CO₂-Druck und sinkt mit der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit zeigt sich auch in den Löslichkeitsdaten in Abbildung 9, die sich auf einen CO₂-Druck von ca. 50 bar beziehen und die CO₂-Löslichkeit in relevanten Substanzen bzw. Substanzklassen für FPBO bei 25 °C und 50 °C zusammenfasst. Darüber hinaus gibt es Strukturmerkmale, welche die CO₂-Löslichkeit bestimmen, was ebenfalls in Abbildung 9 illustriert wird.



a) CO₂-Löslichkeit bei 50 °C¹⁴⁰⁻¹⁵⁴



b) CO₂-Löslichkeit bei 25 °C^{146,149,151,154-160}

Abbildung 9: CO₂-Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten bei 50 ± 5 bar

Zunächst fällt dort die CO₂-Löslichkeit in Acetaldehyd, Aceton, Methyl- und Ethylacetat auf, die aufgrund der C=O-Bindung erhöht ist. Die Löslichkeit in Aldehyden ist besonders hoch und nur in den Estern größer, die neben der C=O-Bindung noch eine C-O-C-Bindung aufweisen. Alkansäuren besitzen eine Carboxylgruppe, bestehend aus einer C=O und eine -OH-Gruppe, wobei zweite Gruppe die CO₂-Löslichkeit herabsetzt. Deshalb besitzen Alkansäuren eine niedrigere Löslichkeit als Aldehyde. Hieraus folgt auch, dass Alkohole, die eine -OH-Gruppe tragen, aber keine C=O-Gruppe, die niedrigste CO₂-Löslichkeit unter den besprochenen Substanzklassen aufweisen. Diese exemplarische Betrachtung zeigt, dass auch für die CO₂-Löslichkeit das bekannte Prinzip *similia similibus solvuntur* gilt.¹³⁹

Außerdem zeigt die homologe Reihe der Alkohole in Abbildung 9a, wie sich die zunehmende Alkylkette auf die CO₂-Löslichkeit auswirkt. Dieser abnehmende Trend findet sich auch für die Aldehyde und Alkansäuren. Das bedeutet für Moleküle dieser Größenordnung, dass die CO₂-Löslichkeit kleiner wird, umso länger die Alkylkette ist.

Betrachtet man unter Berücksichtigung dieser Prinzipien einige Modellsubstanzen für FPBO in Abbildung 9, erklärt sich auch, dass Ethylenglykol aufgrund seiner O-H-Gruppen besonders wenig CO₂ lösen kann. Die ebenfalls dort aufgeführten aromatischen Verbindungen Benzaldehyd, 1,2-Dimethoxybenzol und Guajakol zeigen zudem, dass der aromatische Ring die CO₂-Löslichkeit nicht erhöht. Der Vergleich von Hexanal und Benzaldehyd deutet darauf hin, dass die Phenylgruppe die CO₂-Löslichkeit etwas mehr als eine Alkylkette mit ähnlicher C-Atom-Anzahl vermindert.

2.2.3 Messverfahren zur Bestimmung von Phasengleichgewichten

Experimentelle Methoden, um Phasengleichgewichte zu bestimmen, werden unter anderem in den Übersichtsartikeln von Dohrn *et al.* zusammengefasst. Die Autoren unterscheiden dabei hauptsächlich zwei Kategorien von Methoden.^{161–164} Zur Unterscheidung wird die Art, wie die Zusammensetzung der jeweiligen Phasen bestimmt wird, herangezogen. Abbildung 10 gibt eine Übersicht über diese Kategorisierung in analytische und synthetische Methoden.

Bei analytischen Methoden wird die Zusammensetzung der Phasen bestimmt. Das kann innerhalb der Gleichgewichtszelle oder nach einer Probennahme geschehen. Bei letzterem werden sie auch als Methoden mit direkter Probennahme bezeichnet. Eine Probennahme kann das Gleichgewicht beeinflussen, wenn durch das entnommene Volumen der

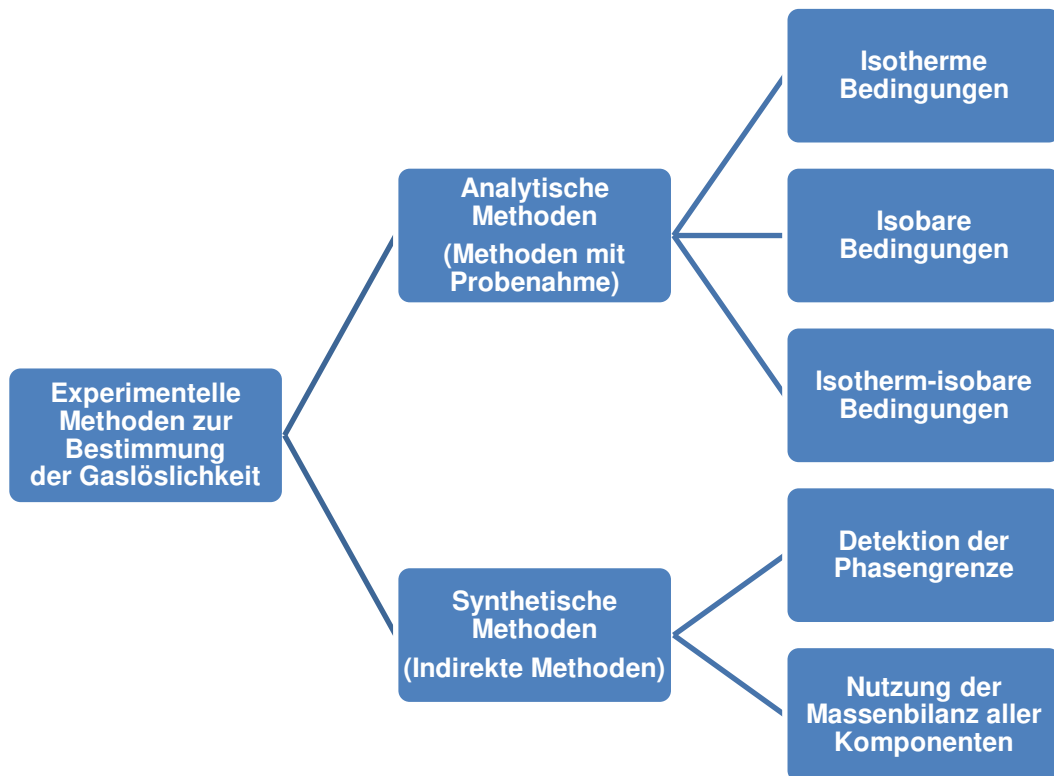


Abbildung 10: Übersicht von experimentellen Methoden zur Bestimmung der Gaslöslichkeit

Druck oder die Volumenverhältnisse in der Gleichgewichtszelle deutlich verändert werden. Abhängig von den Bedingungen, wie das Gleichgewicht erreicht wird, werden sie in isotherme, isobare und isotherme-isobare Methoden unterteilt.

Synthetische Methoden bzw. sogenannte indirekte Methoden kommen ohne die Bestimmung der Zusammensetzung einer Phase durch Probennahmen aus. Stattdessen wird die Zusammensetzung im Gesamtsystem vor Versuchsbeginn vorgegeben. Dann werden Druck bzw. Temperatur variiert und die Auswirkungen auf das System beobachtet, bis eine Änderung des Phasenzustandes eintritt. Wenn neben der Anfangszusammensetzung Druck und Temperatur konstant sind, folgen aus diesen Methoden Informationen zum Phasengleichgewicht. Hierzu wird bei visuellen Methoden die Phasengrenze nach Einstellung des Gleichgewichts optisch festgestellt. Bei nicht-visuellen Methoden wird die Phasengrenze durch andere Methoden erfasst. Sie nutzen anstelle der Phasengrenze die Massenbilanz, um auf das Phasengleichgewicht zu schließen.

Eine gängige Methode ist dabei die Druckabfallmethode (*pressure decay method*), aus der ein isothermer p - T - x -Punkt folgt. Hierbei wird eine bekannte Menge einer Substanz aus einem Reservoir wie beispielsweise CO_2 in eine Gleichgewichtszelle überführt, die

sich dort in der flüssigen Komponente löst. Aufgrund des höheren Drucks im Reservoir wird die überführte Substanzmenge durch den Druckabfall im Reservoir registriert. Auf die Zusammensetzung der Gasphase kann durch Phasengleichgewichtsmodelle geschlossen werden. Die experimentelle Umsetzung dieser in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode findet sich in den Abschnitten 3.2.2 und 3.3.2.¹⁶²

2.2.4 Thermodynamische Zustandsgleichungen zur Beschreibung der Löslichkeit in FPBO

Die Verwendung von Zustandsgleichungen (*Equation of State*, EoS) ist ein üblicher Ansatz, um das Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphasen zu beschreiben. Dazu zählen unter anderem die Zustandsgleichungen nach Soave-Redlich-Kwong (SRK-EoS) und Peng-Robinson (PR-EoS), die semi-empirisch sind und auf der Van-der-Waals-Gleichung aufbauen.¹⁶⁵ Ihr Vorteil liegt darin, dass sie mithilfe weniger Variablen auch ein Gleichgewicht bei hoher Temperatur und Druck beschreiben können, weshalb sie im technischen Bereich häufig angewendet werden. Durch Mischungsregeln können sie auch auf Mehrstoff-Mischungen angewendet werden. Darauf aufbauend wurden Modifikationen entwickelt, um Van-der-Waals-Ansätze auch auf polymere Mischungen zu übertragen.

Um einen passenden Ansatz für FPBO zur Beschreibung von Phasengleichgewichten zu finden, ist folgendes zu beachten:

1. Verschiedene FPBO können eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.
2. FPBO bestehen aus einer sehr großen Zahl unterschiedlicher Komponenten, die sich chemisch wenig ähneln.

Deshalb wird in dieser Arbeit die Komplexität der modellhaften Beschreibung auf wenige Zusammenhänge und Variablen beschränkt, auch wenn hierdurch hypothetische Größen mit keiner physikalischen Entsprechung und eine mögliche geringere Genauigkeit in Kauf genommen werden.

Verwendet wird zur Beschreibung der CO₂-Löslichkeit in FPBO die SRK-EoS, die auf Gl. (10) basiert und die van-der-Waals-Mischungsregeln in Gl. (15) und Gl. (16) für die Parameter a und b . In die SRK-EoS gehen neben der idealen Gaskonstante R , das molare Volumen V_M und in a und b die kritische Temperatur T_c , der kritische Druck p_c und der

azentrische Faktor ω ein, wobei Letzterer ein Maß für Sphärizität des Moleküls¹⁶⁶ darstellt.^{167,168}

$$p = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M(V_M + b)} \quad (10)$$

Mit:

$$a = 0,42748 \alpha \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (11)$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{RT_c}{p_c} \quad (12)$$

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right) \right)^2 \quad (13)$$

$$\kappa = 0,48 + 1,574 \omega + 0,176 \omega^2 \quad (14)$$

$$a = \sum_i \sum_j \left(x_i x_j \cdot (a_i a_j)^{0,5} \cdot (1 - k_{ij}) \right) \quad (15)$$

$$b = \sum_i (x_i b_i) \quad (16)$$

Komplexer ist die GCA-EoS (Group Contribution with Association Equation-of-State), eine Gruppenbeitragsmethode, die ebenfalls bei hoher Temperatur und hohem Druck Flüssig-Gas-Gleichgewichte beschreiben kann. Sie wurde bereits in der Arbeit von Y. Stark verwendet, um das Phasenverhalten von FPBO und seinen Dämpfen nach dem Pyrolyseprozess zu beschreiben. Sie wurde im Besonderen für assoziierende Substanzen entwickelt, wie es für FPBO der Fall ist.^{169,170}

Sie baut auf der residualen Helmholtzenergie A^R auf, die sich aus drei Anteilen zusammensetzt. Jeder Anteil beschreibt die Folge bestimmter zwischenmolekularer Kräfte. Der erste Beitrag A^{fv} basiert auf abstoßenden Kräften, die mit dem Eigenvolumen der Moleküle zusammenhängen, und die beiden anderen Beiträge beschreiben anziehende zwischenmolekulare Kräfte, die sich im zweiten Beitrag A^{att} auf Dispersion und im dritten

Beitrag A^{assoc} auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen beziehen. Dementsprechend gliedert sich die residuale Helmholtzenergie in die Beiträge für das freie Volumen A^{fv} , der anziehenden Kräfte A^{att} und der Assoziation A^{assoc} .^{171,172} Für die Details der Näherungen der einzelnen Beiträge ist auf die entsprechende Literatur verwiesen.¹⁷¹⁻¹⁷³

$$A^{\text{R}} = A^{\text{fv}} + A^{\text{att}} + A^{\text{assoc}} \quad (17)$$

2.3 Aufgabenstellung

Um zu gewährleisten, dass FPBO als Biobrennstoff in Industriebrennern verwendet werden kann, ist es notwendig, dass seine Eigenschaften bestimmte Spezifikationen erfüllen, wie einen definierten pH-Wert, Heizwert und Viskosität.^{22,174} Besonders die Viskosität beeinflusst die Nutzung und Weiterverarbeitung erheblich, weil sie darüber entscheidet, ob das FPBO vom Tank zum Brenner bzw. zu einer zwischengeschalteten Vorwärmeeinheit gepumpt werden kann. Sie bestimmt auch die Zerstäubung des Brennstoffs in die Brennkammer. Durch die Zugabe geeigneter Lösungsmittel kann sie aber verbessert und optimiert werden.^{40,175} Auf diese Weise können zeitgleich weitere Eigenschaften mit eingestellt werden. Dadurch können auch andere Formen der Weiterverarbeitung von FPBO verbessert werden, zum Beispiel bei der Abtrennung von Feststoffen, der Zerstäubung, bei der Vergasung oder beim katalytischen Upgrading von FPBO.

Bei der Schnellpyrolyse wird FPBO durch Quenchkühlung gewonnen. Dadurch zeigt das Produkt die Neigung zu Nachreaktionen, der sogenannten Alterung, die eine Lagerung und Anwendung der Produkte erschwert. Diese ist problematisch, weil sie sich in einem Anstieg der Viskosität manifestiert. Dementsprechend kann sie durch eine Messung der Viskosität charakterisiert werden. Für deren Messung existieren etablierte Methoden, die auch in der Praxis häufig verwendet werden, um die absolute Viskosität zu bestimmen.²² Diese Messungen lassen sich einfach für niedrigviskose Flüssigkeiten durchführen, können aber problematisch bei hochviskosen und inhomogenen Flüssigkeiten wie FPBO sein. Darum wurde in dieser Arbeit die relative Viskosität gemessen, welche die Viskositätsänderung des FPBO relativ zu einer Referenzmessung erfasst. Sie hat den Vorteil, dass auch Messgeometrien verwendet werden können, aus denen nicht die absolute Viskosität abgeleitet werden kann. Außerdem kann sie zuverlässig für hochviskose Medien verwendet werden. Aus diesen Messungen geht auch hervor, wie sich die Erhöhung der Temperatur und die Zugabe von Ethanol sowie CO₂ zu FPBO auf diesen Parameter auswirkt. Die Bestimmung der formalen Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen Messungen der Viskosität ist auf diese Weise möglich.

Obwohl die Viskosität eine wichtige prozesstechnische Größe ist, liefert sie kaum Hinweise auf den Alterungsmechanismus. Um die Alterung auch anhand der ablaufenden chemischen Vorgänge zu beschreiben, sollten ergänzend zu den bereits etablierten Methoden weitere entwickelt werden, die das Potential besitzen, als prozesstechnisch relevante online-Methoden genutzt werden zu können, um für die Alterung sinnvolle Substanzen mit geringem Aufwand quantifizieren zu können. Ein sehr gängiges Verfahren,

um organische Substanzen im FPBO zu bestimmen, ist die GC/MS-Analytik.^{57,176} Dennoch erfasst sie nur Bestandteile, die eine kleine Molmasse besitzen^{57,176} und ca. 30-40 Gew.-% des FPBO betreffen. Einen ähnlich großen Anteil nimmt auch die Fraktion der Pyrolyselignine ein, deren Bestandteile durch GC/MS aufgrund der niedrigen Flüchtigkeit nicht erfasst werden. Eine umfassende Beschreibung der Alterung ist auf diese Weise nicht möglich. Allerdings können einzelne Stoffe als Schlüsselsubstanzen identifiziert werden, die sich während der Alterung abbauen und diese charakterisieren können. Ein anderes Verfahren, das zur Beschreibung der Alterung verwendet werden kann, ist die Carbonyltitration.^{54,177} Mit dieser wird die Summe der Aldehyd- und Keton-Gruppen im FPBO erfasst. Das bietet die Möglichkeit, die reaktivsten Substanzklassen von FPBO einfach zu quantifizieren. Darauf aufbauend wird in dieser Arbeit eine Methode für ¹H-NMR entwickelt, um die Aldehydgruppen losgelöst von den Keton-Gruppen zu quantifizieren. Diese Methode kann mit einem gängigen Hochfeld-NMR bei 400 MHz durchgeführt werden, aber auch mit einem Niederfeld-Benchtop-NMR bei 44 MHz mit noch immer einer ausreichend hohen Auflösung. Die Messung im Niederfeld bietet zudem die Möglichkeit, während des Herstellungsprozesses das FPBO online zu analysieren. Durch diesen Summenparameter wird dann die reaktivste Substanzklasse im FPBO quantifiziert und kann somit als Marker für dessen Lagerungsstabilität genutzt werden.

Die Viskosität, ein zentraler Parameter zur Weiterverarbeitung von FPBO, kann durch eine entsprechende Wahl der Temperatur oder von Lösungsmittelzugaben beeinflusst werden. Da ab 60 °C verstärkt eine Weiterreaktion von FPBO-Bestandteilen beobachtet werden kann, ist die Kombination der beiden Optionen interessant. Deshalb wurde eingehend untersucht, wie sich die Zugabe von Ethanol und gelöstem CO₂ auf die Viskosität von FPBO auswirkt. Ethanol wirkt als Lösungsmittel stabilisierend auf das FPBO.¹⁷⁸ CO₂ könnte, wie eingangs bemerkt, über diesen Effekt hinaus Vorteile bei der weiteren Verarbeitung zeigen. Um abschätzen zu können, wie viel CO₂ sich in FPBO löst und welche Faktoren die CO₂-Löslichkeit beeinflussen, wird die CO₂-Löslichkeit im FPBO, wie es aus der bioliq[®]-Pilotanlage erhalten wird, und in Mischungen von FPBO mit einem Zusatz bestimmt. Der Zusatz ist eine reine Substanz und repräsentiert eine bestimmte Substanzklasse im FPBO (Spiking-Methode). Damit ist möglich, neben der CO₂-Löslichkeit in reinem FPBO auch den Einfluss einzelner Substanzklassen im FPBO auf die CO₂-Löslichkeit einzuschätzen. Um außerdem technisch relevante Daten zu ermitteln, werden die Messungen bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. Bei etwa dieser Temperatur wird das Pyrolysekondensat oft aus dem Prozess abgeführt und weiterverarbeitet. Hierfür wurde in der Arbeit eine spezielle Apparatur aufgebaut, die erlaubt, auch eine

hochviskose Substanz wie FPBO handhaben zu können. Außerdem wird eine andere bereits bestehende Apparatur modifiziert, um die Dichte der mit CO₂-gesättigten Flüssigkeit bestimmen zu können. Für beide Apparaturen wird eine funktionale Messmethode entwickelt. Ergänzt werden diese Ergebnisse durch die Messung der Grenzflächenspannung von FPBO durch die Firma Eurotechnica, Hamburg.

Die Messunsicherheit für die Messung der CO₂-Löslichkeit wird in einem gesonderten Abschnitt charakterisiert. Hier wird ermittelt, welche Faktoren am meisten das Messergebnis beeinflussen, wie groß diese sind und wie sie sich minimieren lassen. Dazu werden die Ergebnisse von Messreihen aus FPBO-Mischungen ähnlicher Zusammensetzung miteinander verglichen und beurteilt, wie ähnlich die resultierenden Ergebnisse sind bzw. wie sehr sie sich unterscheiden. Die Ergebnisse der CO₂-Löslichkeitsmessungen für FPBO und FPBO-Mischungen werden außerdem durch die SRK-EoS beschrieben. Die Löslichkeit in einzelnen Modellsubstanzen hingegen wird durch die SRK-EoS und GCA-EoS wiedergegeben.

Insgesamt werden die gerade vorgestellten Themen in dieser Arbeit wie folgt behandelt: In Kapitel 3 werden die verwendeten Stoffe, Messapparaturen, Mess- und Auswertemethoden sowie das Messprogramm vorgestellt. Dann folgen die Ergebnisse der Messungen in Kapitel 4, wo diese auch näher eingeordnet und mit der Literatur verglichen werden. Daran schließt sich die Bestimmung der Messunsicherheit der CO₂-Löslichkeitsmessungen in Kapitel 5 an. Zum Schluss wird in der Diskussion in Kapitel 6 darauf eingegangen, was die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse Neues über den Alterungsprozess aussagen, wie die Ergebnisse mithilfe von Zustandsgleichungen modelliert werden können und in welchen Prozessen diese Ergebnisse für die Verarbeitung von FPBO nutzbar gemacht werden könnten.

3 Experimentelles

3.1 Herkunft und Zusammensetzung der eingesetzten FPBO

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei unterschiedliche FPBO verwendet, die in der bioliq® Pyrolyse-Pilotanlage³⁷ und der Prozessentwicklungsanlage PYTHON^{128,179} des Instituts für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) hergestellt wurden. Sie werden im Folgenden als FPBO (bioliq, Weizenstroh), FPBO (bioliq, Miscanthus) und FPBO (PYTHON, Laubholz) bezeichnet. Das FPBO (PYTHON, Laubholz) wurde aus Laubholz-Pellets LIGNOCEL (J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG) hergestellt. Einige wichtige Eigenschaften der bioliq®-FPBO sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Analytik zur Charakterisierung der FPBO wurde am IKFT durchgeführt, abgesehen von den GC/MS-Messungen, welche im Auftrag am Thünen-Institut (Hamburg-Bergedorf)¹⁸⁰ durchgeführt wurden. Darüber hinaus wurde der Ligningehalt des FPBO (bioliq, Stroh) in der Masterarbeit von Z. Yigit mit 41 Gew.-% bestimmt.¹⁸¹ Der Wassergehalt des FPBO (PYTHON, Laubholz) beträgt 7,2 Gew.-%.

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten bioliq®-FPBO

Name	FPBO (bioliq, Weizenstroh),	FPBO (bioliq, Miscanthus)
Anlage	bioliq® Pilotanlage (KIT)	bioliq® Pilotanlage (KIT)
Biomasse	Weizenstroh	Miscanthus
Wassergehalt	11,9 Gew.-% ¹⁸¹	14,2 Gew.-%
pH	~ 3,7*	3,0
Dichte	~ 1200 ^{-3*}	1240 kg m ⁻³
Feststoffgehalt	6,4 Gew.-% ¹⁸¹	3,5 Gew.-%

* Daten der Probennahme von einer Stunde zuvor

Um die Stabilität des FPBO (bioliq, Miscanthus) zu bewerten, wurde seine Zusammensetzung anhand von GC/MS-Analysen vor und nach einer 24-stündigen Lagerung in einem Autoklav bei 50 °C bestimmt. Seine Anfangszusammensetzung findet sich in Tabelle 3. Die GC/MS-Analytik zeigt, dass die meisten dieser dort aufgeführten Substanzklassen nach der Alterung nur um maximal 14% vermindert sind. Das liegt

daran, dass bioliq®-FPBO aufgrund der langen Verweilzeit in der Anlage bereits während ihres Herstellungsprozesses altern. Nur für Alkohole und Aldehyde zeigte sich eine Reduzierung um ca. 40%, was sich in erster Linie auf die Substanzen Acetaldehyd und Ethylenglykol bezieht. Diese Abnahme entspricht einer absoluten Abnahme von 1,0 Gew.-% der Aldehyde und 1,6 Gew.-% der Alkohole. Die Konsequenz dieser Abnahme wird in den Abschnitten 4.1.2, 4.1.3 und 6.1 weiter untersucht und diskutiert.

Bezugnehmend auf die Bestimmung der Dichte und CO₂-Löslichkeit wird die Änderung als vernachlässigbar betrachtet, weshalb das FPBO (bioliq, Miscanthus) für die Messungen ausgewählt wurde. Im Gegensatz dazu wurde für die Alterungsversuche in den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 das FPBO (PYTHON, Laubholz) verwendet, weil dieses während seines Herstellungsprozesses kaum gealtert ist.

Tabelle 3: Zusammensetzung des FPBO (bioliq, Miscanthus) durch GC/MS

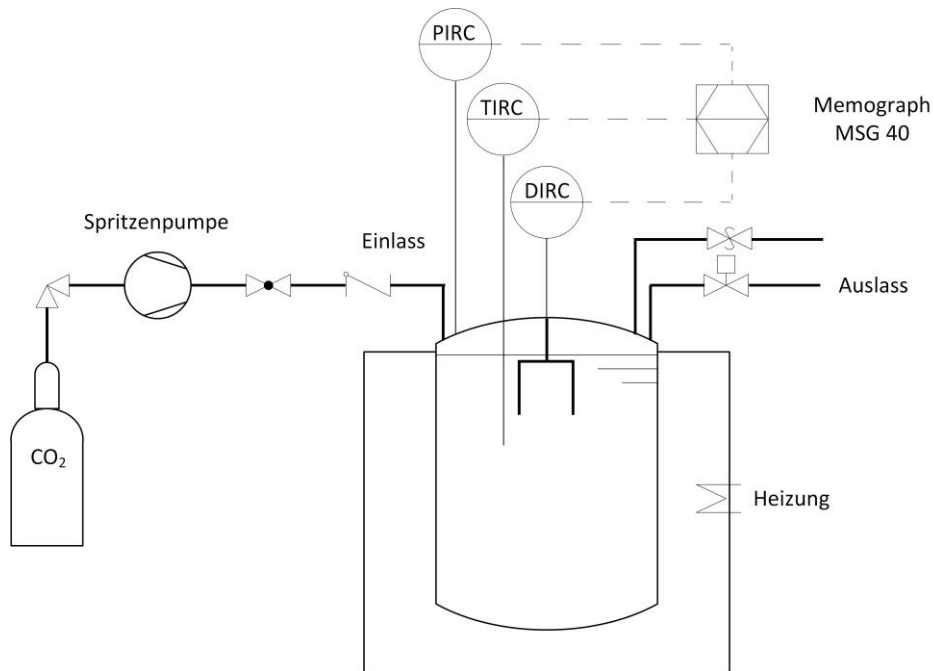
	Massenanteil / Gew.-%
Alkohole	3,9
Aldehyde	2,5
Ketone	5,4
Säuren	5,9
Phenole	1,0
Methoxyphenole	1,9
Dimethoxyphenole	1,1
Heterocyclen	1,2
Zucker	5,2

3.2 Verwendete Apparaturen

3.2.1 Apparatur zur Bestimmung der Dichte unter CO₂-Druck

Die Dichtemessungen von FPBO und Mischungen aus FPBO wurden mit der Anlage PAUL II des IKFT¹⁸² durchgeführt, nachdem sie mit einem Schwinggabel-Dichtesensor (Emerson, FDM Fork Density Meter) ausgestattet wurde. Hierzu wurde der Deckel des Autoklavs modifiziert, der in Abbildung 11 mit der Schwinggabel zu sehen ist. Grundsätzlich besteht die Apparatur aus einem Autoklav mit 2 L Volumen und ist aus Edelstahl 1.4980 gefertigt. Sie ist bis zu einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 550 °C ausgelegt. Zur Befüllung des Autoklavs und die Einstellung des Drucks mit CO₂ wurde eine Spritzenpumpe verwendet. Der CO₂-Druck wird manuell vorgeben und Druck und

Dichte werden in Sekundenabständen gemessen und gespeichert. Bedient wird die Anlage durch die Software Prolink III Basic. Weitere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von M. Breunig.¹⁸²



a) Verfahrensfließbild



b) Foto mit modifiziertem Autoklavdeckel mit Dichtesensor

Abbildung 11: Darstellung der PAUL II mit Schwinggabel zur Dichtebestimmung

3.2.2 Apparatur zur Bestimmung der CO₂-Löslichkeit

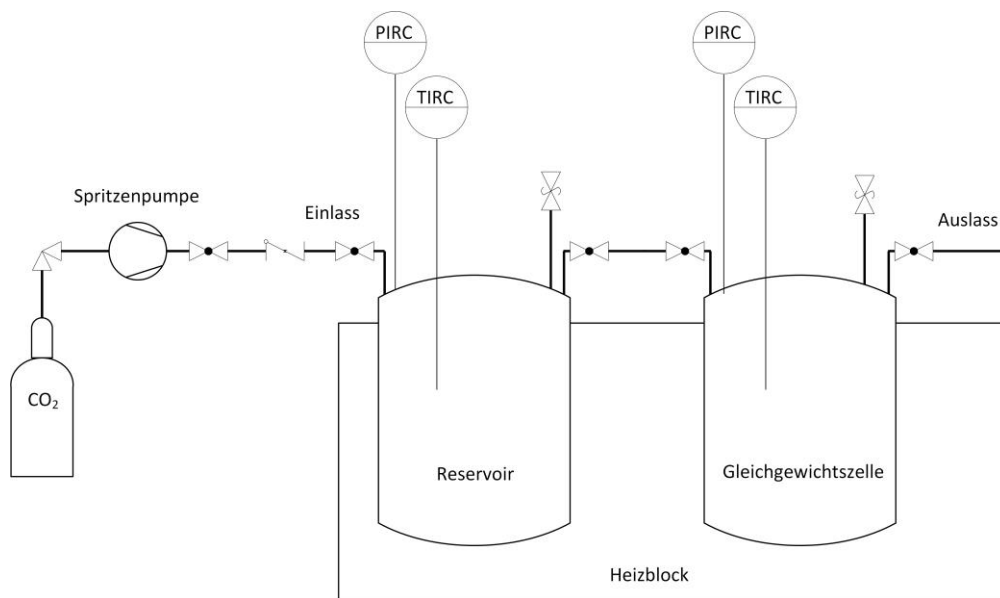
Zur Bestimmung der CO₂-Löslichkeit wird eine Apparatur verwendet, mit der durch die Druckabfall-Methode auf die gelöste CO₂-Menge geschlossen werden kann. Sie ist in Abbildung 12 zu sehen und kann bis zu einer Temperatur von 200 °C und einem Druck von 250 bar betrieben werden.

Sie besteht aus zwei miteinander verbundenen Autoklaven. Der größere Autoklav besteht aus Edelstahl 1.4980 und fasst 0,320 L und wird als Reservoir verwendet. Er ist mit der CO₂-Gasflasche verbunden, die auf einer Waage positioniert ist, um ihren Füllstand zu verfolgen. Befüllt wird das Reservoir über eine Spritzenpumpe (ISCO, Syringe pump Model 500D). Der zweite Autoklav wird als Gleichgewichtszelle bezeichnet. Er ist aus dem Edelstahl Inconel gefertigt, fasst 0,210 L und ist mit einem Rührer (Premex Solutions GmbH, PRE 1898 04.17 90 N cm) ausgestattet. Die Verrohrung zur Verbindung der Pumpe zur Apparatur und den Autoklaven ist von SITEC mit einem Außendurchmesser von ¼", genauso wie die Absperrventile (SITEC, Handventil, 710.2230, ¼" HP, DN2, Typ 2 ¼", $p_{\max} = 1000$ bar).

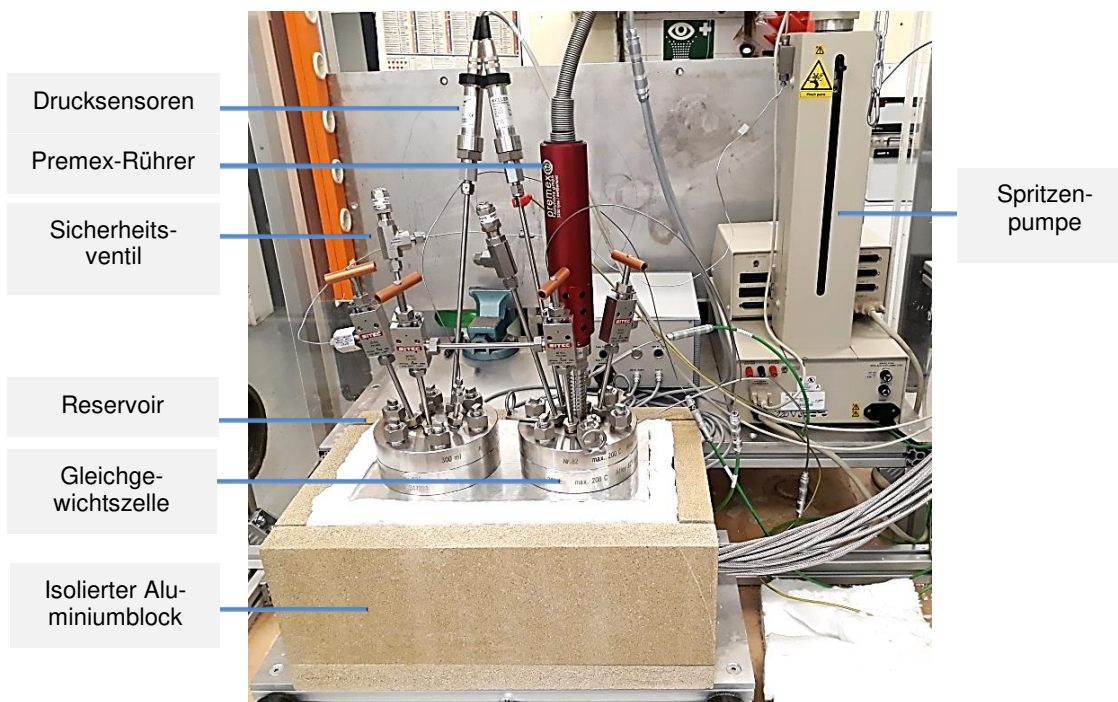
Beheizt werden die Autoklaven durch einen beweglichen Aluminiumblock, der Aussparungen für sie aufweist und mit 12 Heizpatronen (Heizelemente Industrie Maxi watt, 125 mm Länge, 10 mm Durchmesser, 200 W) ausgestattet ist. Die Isolierung erfolgt durch eine Keramikmatte und Vermiculite-Platten. Die Autoklaven und der Heizblock sind nach entsprechenden Vorgaben in der mechanischen Werkstatt des IKFT hergestellt worden. Um die Wärmeverluste auch auf der Oberfläche zu minimieren, wird der obere Teil der Autoklaven einschließlich der Einbauten mit dem Material BCTEX-Vlies (Huckauf) isoliert, die bei jedem Versuch individuell angepasst werden.

Jeder Autoklav ist mit einem Temperatur- (Thermometrie, KIT CN Nord, $\Delta T = \pm 0,1$ K), einem Drucksensor (Keller Druckmesstechnik, PA-33X / 80794, $p_{\max} = 300$ bar, $\Delta p = \pm 0,01\%$) und einem Überström-Sicherheitsventil (Swagelok, SS 4R3A, 250 bar) ausgestattet. Durch eine elektrische Seilwinde (Scheppach, Elektro-Seilhebezug HRS250) können die Autoklaven aus dem Aluminiumblock heraus bewegt werden.

Während der Messung werden die Messwerte für Temperatur und Druck jede Sekunde erfasst und gespeichert, wozu die Software HITEC Zang GmbH, Labvision (Version 2.11.1.0) verwendet wird. Auch die Steuerung der Temperatur erfolgt auf diese Weise. Zur Auswertung werden die Druckwerte des Reservoirs verwendet.



a) Verfahrensfließbild



b) Foto mit beschrifteten Bauteilen

Abbildung 12: Darstellung der Apparatur zur Bestimmung der CO₂-Löslichkeit in Flüssigkeiten

3.2.3 Viskosimeter

Die Viskosität wurde mit einem Rheometer (Anton Paar, Modular Compact Rheometer MCR 102) bestimmt. Hierbei wird die Viskosität einer Flüssigkeit in einem Autoklav gemessen, sodass auch Messungen unter Druck möglich sind. Das CO₂ wird direkt aus der Flasche entnommen, weshalb mit gasförmigen CO₂ bis zu einem Druck von gut 50 bar gearbeitet werden kann. Die Maximaltemperatur liegt bei 300 °C und der Maximaldruck bei 150 bar.

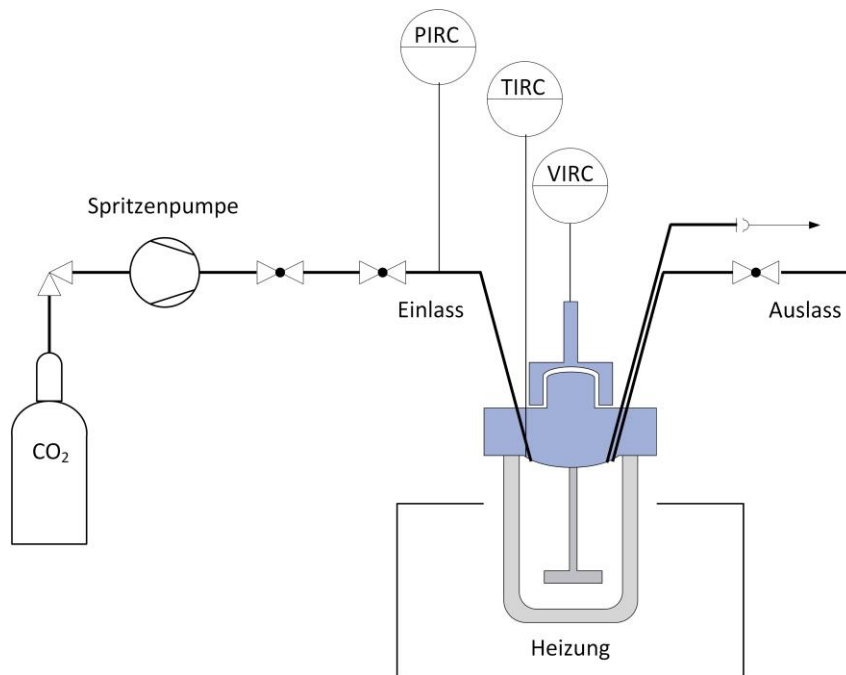
Die Scherviskosität wird hierbei durch die Rotation eines Aufsatzes bestimmt, mit dem die Flüssigkeit gerührt wird. Es werden die zwei Messaufsätze verwendet, die in Abbildung 13 dargestellt sind. Sie werden in dieser Arbeit als Helix- und Blatt-Messaufsatz bezeichnet. Diese Messaufsätze eignen sich nicht, um die absolute Scherviskosität durch ein Rotationsviskosimeter zu bestimmen, wie das für die Messsysteme Zylinder, Kegel-Platte oder Platte-Platte möglich ist¹⁸³. Bei der Messung der absoluten Viskosität ist Voraussetzung, dass sich eine laminare Strömung im definierten Messspalt ausbildet. Es liegen keine Sekundärströmungen bzw. turbulente Strömung vor.¹⁸³ Bei der Verwendung eines Helix bzw. Blattaufsatzes ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt. Dafür folgt bei Verwendung dieser eine geringere Schubspannung, die mit der Viskosität verknüpft ist. Das ist insbesondere bei FPBO aufgrund seiner hohen Viskosität sehr vorteilhaft, weil hohe Schubspannungen schlechter messbar sind¹⁸³. Außerdem können Feststoffpartikel die Messung der absoluten Viskosität erschweren.¹⁸³

Aufgrund der Strömungsverhältnisse während der Messung kann ausschließlich die Viskositätsänderung durch die hier verwendete Methode bestimmt werden. Deshalb muss immer eine sinnvolle Bezugsgröße bzw. -messung gewählt werden. Im Gegensatz zu Methoden zur Bestimmung der absoluten Viskosität ist diese robuster. Demnach ist es möglich, Proben mit einer hohen Viskosität und einem gewissen Feststoffanteil zuverlässig zu messen. Die Messgeometrie des Systems muss hierbei zwar reproduzierbar sein, sie wird aber nicht zur Berechnung der Viskosität benötigt.

Die Messung der temperaturabhängigen Viskosität erfolgt über eine Temperaturrampe mit 2 °C min⁻¹ von 25 nach 100 °C. Alle anderen Messungen werden bei 25 °C durchgeführt. Bei Messungen unter Druck wird dieser für mindestens 600 s gehalten. Für die Auswertung wird die Viskosität bei einer Messzeit von 300 s verwendet, weil sich dieser Zeitraum als ausreichend lang erwiesen hat, um ein Gleichgewicht zu erreichen. Bei Messzeiten über 300 s ist eine Streuung der Viskositätswerte möglich.

Alle Messungen werden bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ durchgeführt. Das Viskosimeter wird mit der dazugehörigen Software Anton Paar RheoCompass 1.20 gesteuert, die neben

der Viskosität, auch die Schubspannung und Temperatur erfasst. Der CO₂-Druck wird manuell eingestellt und notiert. Als Druckanzeige dient ein Manometer der Apparatur.



a) Verfahrensfließbild



b) Gesamtansicht des Autoklavs



c) Deckel mit Rühraufsatz



d) Helix-Aufsatz



e) Blatt-Aufsatz

Abbildung 13: Darstellung des Viskosimeters mit Autoklav und dazugehörigen Messaufsätzen

3.3 Messprinzipien und -methoden

3.3.1 Bestimmung der Dichte

Das Dichte-Messgerät arbeitet mit einem Schwinggabel-Messsystem, bei dem die Schwingung eines U-Rohrs (*oscillation-type density meter*) gemessen wird. Das U-Rohr ist ein Aufsatz in Y-Form (*double-Y oscillator*), bestehend aus zwei Rohren mit einer konstanten Biegung, die sich während der Messung gegeneinander bewegen. Die Frequenz dieser Schwingung ist eine Funktion der Dichte der Flüssigkeit.¹⁸⁴ Über eine Kalibrierung mit Luft und Wasser wurden die Gerätekonstanten bestimmt, die unter anderem von der Geometrie des Messsystems abhängen. Mithilfe dieser wird die Dichte aus der Frequenz berechnet.

Bei Messungen von Flüssigkeiten mit verschiedenen CO₂-Drücken wird die Apparatur, nachdem die Flüssigkeit in den Autoklav gefüllt ist, auf eine Temperatur von 50 °C gebracht. Zur Equilibrierung wird mindestens ein Tag benötigt. Bei Konstanz der Temperatur wird die Flüssigkeit im Autoklavs schrittweise beginnend mit dem niedrigsten Druck mit CO₂ überschichtet. Für jeden Schritt wird mindestens eine Stunde zum Equilibrieren benötigt, bis die Dichte konstant bleibt. Eine Auftragung der Dichte gegen die Zeit ergibt damit für jedes Gleichgewicht ein Plateau, wie die Messung in Abbildung 26 in Abschnitt 4.2.1 exemplarisch zeigt. Die Messdaten wurden anschließend über ein Excel-Makro aufbereitet und die Dichte aus den Plateaus bestimmt.

Zur Ermittlung der Dichte hat es sich als zweckmäßig erwiesen, eine zweiteilige Kalibrierung zu verwenden. Zunächst erfolgt die Gerätekalibrierung bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, aus der sich die Gerätefaktoren ergeben. Um die Messbedingungen bei 50 °C und CO₂-Druck bis 100 bar zu verbessern, wurde eine weitere Kalibrierung mit Wasser durchgeführt, die bei erhöhtem Druck stattfindet. Diese beschreibt dann auch das druckabhängige Messverhalten. Die hieraus folgenden Kalibrierfaktoren für die Drücke 1, 15, 25, 35, 50, 75 und 100 bar werden dann verwendet, um aus der Rohdichte die tatsächliche Dichte zu berechnen.

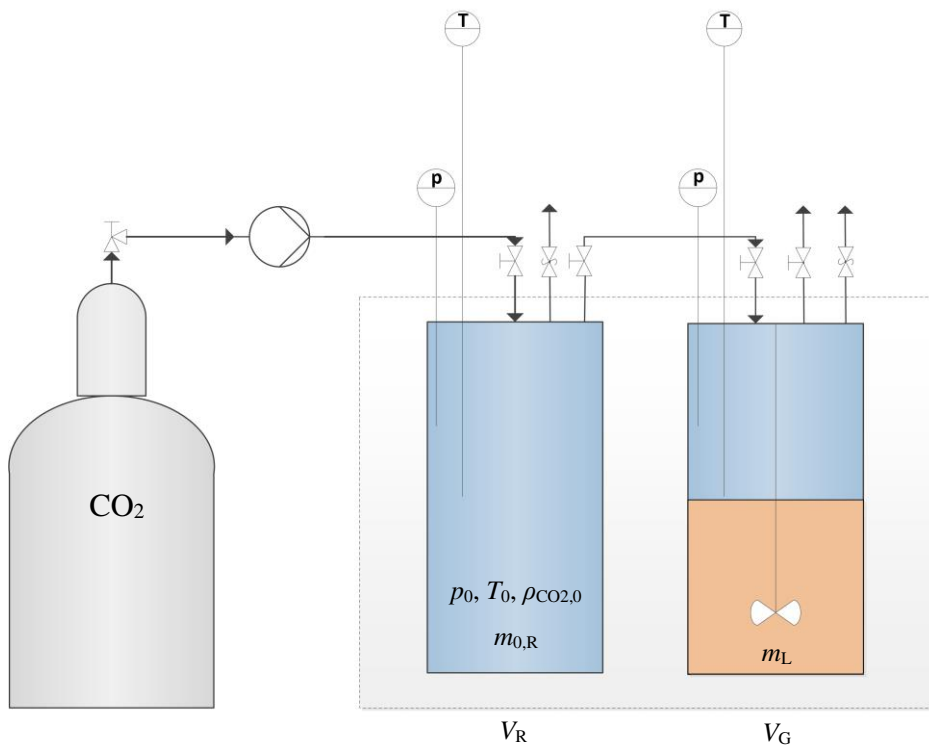
3.3.2 Bestimmung der Löslichkeit

3.3.2.1 Darstellung des Messprinzips

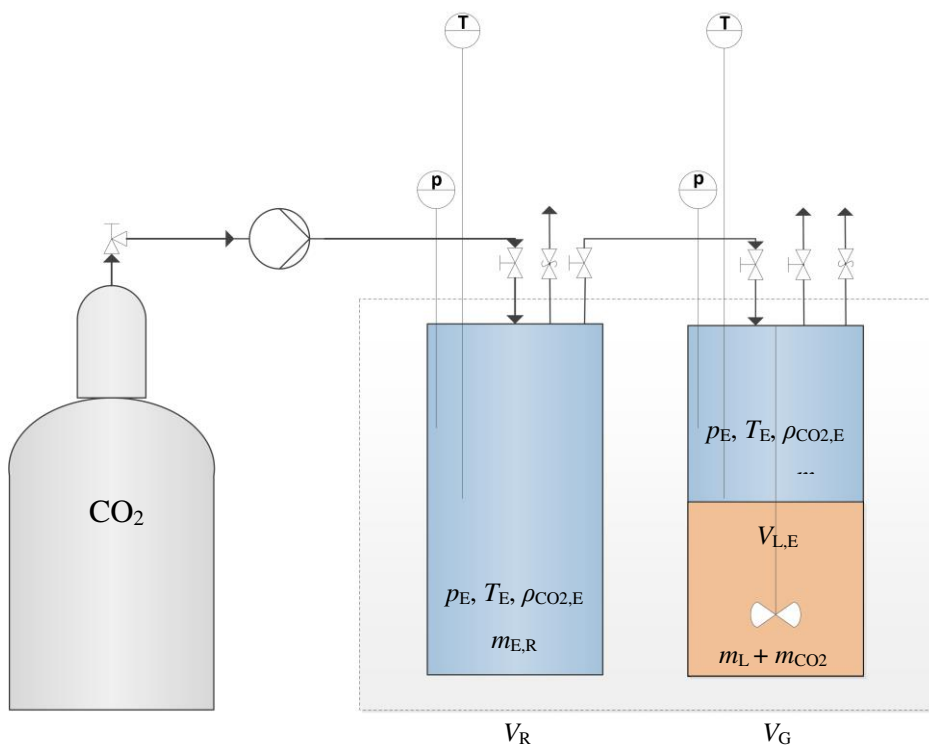
Die Bestimmung der Löslichkeit erfolgt aus den direkten Messgrößen Druck p_0 zum Start des Versuchs und dem Druck p_E zum Ende des Versuchs. Protokolliert werden außerdem die Temperaturen T_0 und T_E am Anfang bzw. am Ende des Versuchs. Aus den Druck-Temperatur-Paaren (p_0, T_0) und (p_E, T_E) folgen die CO_2 -Dichten $\rho_{\text{CO}_2,0}$ und $\rho_{\text{CO}_2,E}$ am Anfang und am Ende. Zu deren Berechnung wird die Span-Wagner-Zustandsgleichung¹⁸⁵ verwendet.

Das Messprinzip wird anhand von Abbildung 14 veranschaulicht, die den Zustand am Versuchsbeginn und -ende zeigt. Darin sind auch alle Variablen bei den jeweiligen Bauteilen aufgeführt, die für die Berechnung der CO_2 -Löslichkeit aus den Versuchsdaten notwendig sind. Vor Beginn des Versuchs wird die Gleichgewichtszelle mit dem Volumen V_G mit der jeweiligen Flüssigkeit beladen, der eine Masse m_L zugeordnet wird. Durch das anschließende Spülen mit CO_2 ist die Flüssigkeit mit einer CO_2 -Atmosphäre unter Umgebungsdrucks bedeckt. Dann wird die Apparatur verschlossen und die Gleichgewichtszelle durch Schließen der Ventile zwischen den Autoklaven vom Reservoir zunächst von der restlichen Apparatur getrennt. Im nächsten Schritt wird das Reservoir, das ein Volumen V_R besitzt, mit CO_2 eines bestimmten Drucks p_0 befüllt.

Der Versuch kann gestartet werden, wenn sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, das heißt, die Temperatur liegt für mindestens 30 Minuten bei einer Temperatur von $50,0 \pm 0,1$ °C. Hierzu werden die beiden Autoklaven durch Öffnen der Ventile miteinander verbunden, wodurch ein Druckausgleich stattfindet. CO_2 fließt vom Reservoir in die Gleichgewichtszelle und ein Teil des CO_2 , m_{CO_2} , löst sich in der Flüssigkeit. Wenn sich dann erneut ein mechanisches und thermisches Gleichgewicht näherungsweise eingestellt hat und dieser Zustand für mindestens 30 Minuten gehalten werden kann, ist der Versuch beendet. Auch hier wird eine Zieltemperatur von $50,0 \pm 0,1$ °C angestrebt. Die Abweichung des Drucks zwischen den beiden Autoklaven muss kleiner als 0,1 bar sein. Bei Versuchsbeginn und besonders bei dessen Ende ist die Stabilisierung der Temperatur in beiden Autoklaven ausschlaggebend für die Güte der Messung. Der Hintergrund wird in Abschnitt 5.2 diskutiert.



a) Versuchsaufbau zu Beginn des Versuchs



b) Versuchsaufbau zu Ende des Versuchs

Abbildung 14: Schema der Apparatur zur Löslichkeitsbestimmung mit notwendigen Variablen zur Berechnung der CO₂-Löslichkeit

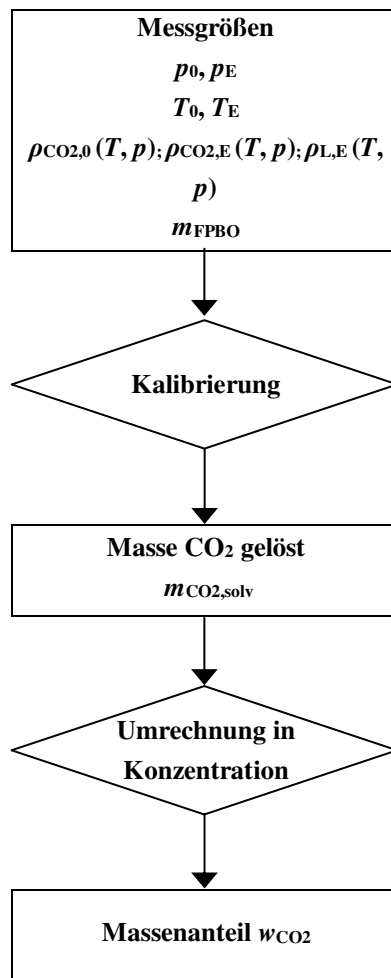


Abbildung 15: Flussdiagramm zur Ermittlung der CO₂-Löslichkeit aus Versuchsdaten

Die Auswertung erfolgt in den Schritten, wie sie im Flussdiagramm von Abbildung 15 gezeigt ist. Die gelöste CO₂-Masse m_{CO_2} wird über Gl. (21) bestimmt. Sie folgt aus der CO₂-Massenbilanz in Gl. (18). Sie besteht aus der CO₂-Masse im Reservoir zu Beginn des Versuchs $m_{0,\text{R}}$, der CO₂-Masse im Reservoir zu Ende des Versuchs $m_{\text{E},\text{R}}$ und der CO₂-Masse in der Gleichgewichtszelle zu Ende des Versuchs $m_{\text{E},\text{G}}$ sowie der gelösten CO₂-Masse m_{CO_2} . Außerdem wird dort der Massenverlust m_{V} als weiterer Beitrag eingeführt. Der Massenverlust m_{V} beinhaltet die Korrektur von CO₂-Verlusten während des Messprozesses und die Volumina der Autoklaven. Er ist abhängig vom Druck bei Versuchsende, welches erreicht ist, wie bereits ausgeführt, wenn Druck und Temperatur stabil sind. Für die Temperaturdifferenz der Autoklaven wird ein Wert von maximal 0,1 °C angestrebt. Weitere Gleichungen zeigen die einzelnen Umformungsschritte. So ist in Gl. (19) die Bilanz mit den Volumina der Autoklaven und den Dichten aufgelöst.

$$m_{0,R} = m_{E,R} + m_{E,G} + m_{CO_2} + m_V \quad (18)$$

$$\rho_{CO_2,0} \cdot V_R = \rho_{CO_2,E} \cdot V_R + \rho_{CO_2,E} \cdot (V_G - V_{L,E}) + m_{CO_2} + m_V \quad (19)$$

Die nächste Umformung in Gl. (20) berücksichtigt eine mögliche Expansion der Flüssigkeit, indem das Volumen der Flüssigphase am Ende des Versuchs $V_{L,E}$ durch die Summe der Masse der Flüssigkeit m_L und der gelösten CO_2 -Masse m_{CO_2} , sowie der Dichte der Flüssigphase am Ende des Versuchs $\rho_{L,E}$ berechnet wird.

$$m_{0,R} = m_{E,R} + \rho_{CO_2,E} \cdot \left(V_G - \frac{m_{CO_2} + m_L}{\rho_{L,E}} \right) + m_{CO_2} + m_V \quad (20)$$

$$m_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2,0} V_R + \rho_{CO_2,E} \cdot \left(-V_R - V_G + \frac{m_L}{\rho_{L,E}} \right) - m_V}{1 - \frac{\rho_{CO_2,E}}{\rho_{L,E}}} \quad (21)$$

Im letzten Schritt wird die gelöste CO_2 -Masse auf die Masse der Flüssigphase bezogen. Das geschieht in dieser Arbeit als Massenanteil w_{CO_2} , da für FPBO und Modellmischungen keine eindeutige Molmasse zur Verfügung stehen.

$$w_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{CO_2} + m_L} \quad (22)$$

3.3.2.2 Formalismus zur Bestimmung der Korrektur m_V

Wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, werden die CO_2 -Dichten durch die Referenzgleichung von Span und Wagner^{130,185} berechnet. Die Dichte der Flüssigkeit folgt aus Näherungen, ermittelt aus experimentellen Daten des Abschnitts 4.2.1. Die Bestimmung von m_V und Beschreibung der Messreihen zur CO_2 -Löslichkeit erfolgt mit den Ansätzen in Gl. (23) und (24), die in diesem und den folgenden Abschnitten mit den Bezeichnungen nach der jeweiligen Gleichung benannt werden. Die Parameter a_{Fit} , b_{Fit} und c_{Fit} sind Anpassungsparameter.

$$y = a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}}x \quad \text{Linearer Ansatz/ Gerade} \quad (23)$$

$$y = a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}} \cdot \exp(c_{\text{Fit}} x) \quad \begin{array}{l} \text{Exponentieller Ansatz} \\ \text{Exponentialfunktion} \end{array} \quad (24)$$

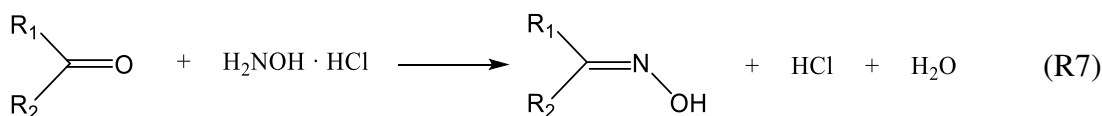
Zur Beschreibung von m_V werden zwei m_V - p -Beziehungen aus einer Messreihe entwickelt, bei der die CO_2 -Löslichkeit in Wasser gemessen wurde. Hierzu wird Wasser verwendet, weil es eine vergleichsweise geringe CO_2 -Löslichkeit besitzt. Die erste Beziehung folgt aus dem linearen Ansatz und gilt bis 73,75 bar und die zweite dem exponentiellen ab einem CO_2 -Druck von 73,75 bar. Es wird die Differenz zwischen der experimentell gefundenen CO_2 -Löslichkeit und dem korrespondierenden Referenzwert für Wasser $w_{\text{CO}_2,\text{Ref}}$ mithilfe des Korrekturfaktors m_V minimiert. Der Massenanteil w_{CO_2} wird so verwendet wie in Gl. (22) definiert, sodass die Bedingung in Gl. (25) erfüllt wird. Der Referenzwert für Wasser $w_{\text{CO}_2,\text{Ref}}$ wird mit der Interpolation in Gl. (26) berechnet, die aus den Literaturwerten von Briones *et al.*¹⁸⁶, Bamberger *et al.*¹⁸⁷ und Lucile *et al.*¹⁴⁶ bestimmt wurde. Auf die Darstellung dieser Literaturwerte sowie der Messwerte, um m_V zu bestimmen, wird in Abbildung 29a und Abbildung 29b in Abschnitt 4.2.2 eingegangen.

$$\frac{|w_{\text{CO}_2} - w_{\text{CO}_2,\text{Ref}}|}{w_{\text{CO}_2,\text{Ref}}} \leq 0,01 \quad (25)$$

$$w_{\text{CO}_2,\text{Ref}} = 0,06331 - 0,06532 \cdot \exp(-0,01496 \cdot p_E) \quad (26)$$

3.3.3 Bestimmung von Carbonylgruppen

Aldehyde und Ketone zählen zur Stoffgruppe der Carbonyle und sind ein Bestandteil von FPBO. Carbonylgruppen kommen auch in Lignin vor. In FPBO werden sie als Summenparameter durch die Carbonyltitration bestimmt.^{53,188} Diese basiert auf der Oximbildung mit Hydroxylamin unter saurer Katalyse. Oxime sind durch die funktionelle Gruppe C=N–OH gekennzeichnet. Von der Carbonyltitration gibt es verschiedene Varianten. Die Reaktionen (R7) und (R8) beschreiben die Methode von *Zakas/Faix* (*Modified Zakas/Faix Method*), die in dieser Arbeit verwendet wird.



In (R7) reagiert Hydroxylaminhydrochlorid mit dem Carbonyl. Es entsteht das Oxim und pro Carbonyl formal ein Molekül Chlorwasserstoff, das mit Triethanolamin (TEA) weiter umgesetzt wird. Überschüssiges TEA, das nicht mit Salzsäure reagiert hat, wird anschließend titrimetrisch mit Salzsäure quantifiziert und daraus auf die umgesetzte Menge an Carbonyl geschlossen.^{53,189,190}

Kohlenhydrate und Ester in der Probe können zu Überbefunden führen. Ansonsten sind keine Störkomponenten bekannt. Die Nachweisgrenze wird in der Literatur auf $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ geschätzt. Die Methode nach *Zakas/Faix* wird anderen vorgezogen, weil sie eine höhere Präzision und Richtigkeit besitzt.^{53,191}

Die Titration wurde wie in der Literatur⁵³ beschrieben durchgeführt. Die Hydroxylamin-Lösung wurde hergestellt, indem 23,0 g Hydroxylaminhydrochlorid in 200,0 mL Wasser gelöst wurden, die anschließend in einen 1 L-Kolben überführt worden sind. Der Kolben wurde anschließend mit Ethanol auf einen Liter aufgefüllt. Ähnlich wurde die TEA-Lösung hergestellt: 74,0 g TEA wurden in 40,0 g Wasser gelöst und der 1 L-Kolben mit dem gelösten TEA mit Ethanol aufgefüllt. Für die FPBO-Proben wurden 100 mg FPBO, 0,5 mL 1-Butanol in jeweils 2 mL Hydroxylamin- und TEA-Lösung in 20 mL-Schraubdeckelgläsern gelöst, die dann dicht verschlossen wurden. Zusätzlich wurden drei Blindproben vorbereitet, die 0,5 mL 1-Butanol, 2 mL Hydroxylamin- und 2 mL TEA-Lösung enthielten. Alle Proben wurden für 2 Stunden gerührt und in einem Ölbad auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ er-

hitzt. Nachdem diese wieder abgekühlt waren, wurden sie mit einer Ethanol-Wasser-Mischung, die das Volumenverhältnis 4:1 besaß, in Bechergläser überführt. Die Titration des verbleibenden TEA erfolgte mit $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Salzsäure.

Der Äquivalenzpunkt wurde aus einem Diagramm bestimmt, in dem das titrierte Volumen gegen den pH-Wert aufgetragen wird. Die zentralen Größen sind das zugeführte Volumen V der Salzsäure am Äquivalenzpunkt der Probe und das titrierte Volumen V_0 des Blindwerts. Die Carbonyl-Stoffmenge $n_{\text{Ald+Ket}}$ folgt damit aus der Gl. (27), die anschließend in Gleichung (28) auf die eingesetzte FPBO-Masse m_{FPBO} bezogen wird. Es ergibt sich die Massenkonzentration der Carbonyle in FPBO $b_{\text{Ald+Ket}}$ in mmol g^{-1} .

$$n_{\text{Ald+Ket}} = (V_0 - V) \cdot c_{\text{HCl}} \quad (27)$$

$$b_{\text{Ald+Ket}} = \frac{n_{\text{Ald+Ket}}}{m_{\text{FPBO}}} \quad (28)$$

Als weitere Methode zur Bestimmung der Summe der Aldehyde in FPBO wurden $^1\text{H-NMR}$ -Messungen durchgeführt. Als Lösungsmittel diente eine $\text{DMSO-}d_6$ -Lösung mit dem Natriumsalz der 3-(Trimethylsilyl)-propionsäure- d_4 (TMSP) als internem Standard (Konzentration 1 mg interner Standard / 1 mL $\text{DMSO-}d_6$). Für die Proben wurde 50 mg FPBO in 700-800 mg $\text{DMSO-}d_6$ -Lösung in einem Zentrifugiergefäß gelöst, mögliche Feststoffe durch Zentrifugieren abgetrennt und die flüssige Phase in ein NMR-Röhrchen überführt. Die NMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Varian InovaUnity 400 bei 400 MHz mit jeweils 128 Scans gemessen und dem Benchtop-Spektrometer Magritek Spinsolve bei 43,76 MHz mit 40 Scans. Die Phasen- und Basislinienkorrektur sowie Integration des Aldehydbereichs bei 9,2-10,5 ppm und des internen Standards erfolgte manuell in MestreNova (Version 14.2.0-26256).

Der Aldehydanteil wurde aus dem Integral des Aldehydbereichs A_{Ald} und dem Integral des internen Standards A_{TMSP} mit den Gl. (29) und (30) erhalten. Sie bauen darauf auf, dass die zugeordnete Fläche proportional zur jeweiligen Protonenzahl z_{Ald} und z_{TMSP} und Konzentration ist. Die Stoffmenge n_{TMSP} in der Probe wird aus dem Massenanteil w_{TMSP} und der Einwaage m_{TMSP} des internen Standards berechnet. Der Massenanteil w_{TMSP} ist die Konzentration des internen Standards und ergibt sich aus der jeweiligen Einwaage von TMSP und des Lösungsmittels $\text{DMSO-}d_6$. Zuletzt wird die Aldehydmenge n_{Ald} in Gl. (31) auf die eingesetzte FPBO-Masse m_{FPBO} bezogen.

$$n_{\text{Ald}} = \frac{A_{\text{Ald}} \cdot n_{\text{TMSP}} \cdot z_{\text{TMSP}}}{A_{\text{TMSP}} \cdot z_{\text{Ald}}} \quad (29)$$

$$\text{Mit: } n_{\text{TMSP}} = \frac{w_{\text{TMSP}} \cdot m_{\text{TMSP}}}{M_{\text{TMSP}}} \quad (30)$$

$$b_{\text{Ald}} = \frac{n_{\text{Ald}}}{m_{\text{FPBO}}} \quad (31)$$

3.4 Messprogramm

An dieser Stelle wird eine Übersicht über alle Messungen bzw. Messreihen, die in diese Arbeit eingegangen sind, gegeben. Dazu werden in Tabelle 4 unter Angabe des Abschnitts die jeweiligen Messbedingungen angegeben. Dies beinhaltet die Zusammensetzung der Probe, aufgeführt als Haupt- und NebenkompONENTEN, die Angabe der Temperatur und des Drucks bzw. dem dazugehörigen Temperatur- und Druckbereich. Dazu wird die Abbildung genannt, in der die dazugehörigen Ergebnisse dargestellt sind.

Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Messungen bzw. Messreihen dieser Arbeit

Abschn.	Messgröße	Hauptkomponente	NebenkompONENTE	<i>T</i>	<i>p</i>	Abb.
4.1.1.1	Relative Viskosität	100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25-100 °C	1 bar Luft	16
		95 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25-100 °C	1 bar Luft	18a
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25-100 °C	10 bar CO ₂	18b
		95 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25-100 °C	10 bar CO ₂	18c
4.1.1.2	Relative Viskosität	100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	1 bar Luft	19a
		95 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	1 bar Luft	19a
		90 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	10 Gew.-% Ethanol	25 °C	1 bar Luft	19a
		85 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	15 Gew.-% Ethanol	25 °C	1 bar Luft	19a
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	1 bar Luft	19b
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	10 bar CO ₂	19b
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	20 bar CO ₂	19b
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	30 bar CO ₂	19b
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	40 bar CO ₂	19b
		100 Gew.-% FPBO (bioloq, Stroh)	-	25 °C	50 bar CO ₂	19b

Fortsetzung von Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Messungen bzw. Messreihen dieser Arbeit

Abschn.	Messgröße	Hauptkomponente	Nebenkompone	<i>T</i>	<i>p</i>	Abb.
4.1.1.2	Relative Viskosität	95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	1 bar Luft	19c
		95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	10 bar CO ₂	19c
		95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	20 bar CO ₂	19c
		95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	30 bar CO ₂	19c
		95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	40 bar CO ₂	19c
		95 Gew.-% FPBO (bioliq, Stroh)	5 Gew.-% Ethanol	25 °C	50 bar CO ₂	19c
4.1.1.3	Grenzflächenspannung	100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	25-75 °C	1 bar Luft	20a
		100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	25-75 °C	26 bar CO ₂	20a
		100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	25-75 °C	51 bar CO ₂	20a
		100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	25-75 °C	76 bar CO ₂	20a
		100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	25-75 °C	101 bar CO ₂	20a
4.1.2	Summe der Aldehydgruppen einschließlich weiterer funktionellen Gruppen als Summe	100 Gew.-% FPBO (PYTHON, Laubholz)	-	20 °C	1 bar Luft	21-24
4.1.3	Summe der Carbonylgruppen	100 Gew.-% FPBO (PYTHON, Laubholz)	-	20 °C	1 bar Luft	25
4.2.1	Dichte	100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	50 °C	1-100 bar	26, 27c
		100 Gew.-% Acetol	-	50 °C	1-100 bar	27b
		50 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	50 Gew.-% Acetol	50 °C	1-100 bar	27d
		50 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	50 Gew.-% Essigsäure	50 °C	1-100 bar	27e
		50 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	50 Gew.-% Furfural	50 °C	1-100 bar	27f

Fortsetzung von Tabelle 4: Übersicht über die durchgeführten Messungen bzw. Messreihen dieser Arbeit

Abschn.	Messgröße	Hauptkomponente	Nebenkompone	<i>T</i>	<i>p</i>	Abb.
4.2.1	Dichte	50 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	50 Gew.-% Guajakol	50 °C	1-100 bar	27g
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% H ₂ O	50 °C	1-100 bar	27h
		75 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	25 Gew.-% H ₂ O	50 °C	1-100 bar	27i
		100 Gew.-% Wasser	-	50 °C	1-100 bar	27a, 28b
4.2.2	CO ₂ - Löslichkeit	100 Gew.-% Wasser	-	50 °C	20-100 bar	30a
		100 Gew.-% <i>n</i> -Butanol	-	50 °C	20-100 bar	30b
		100 Gew.-% Acetol	-	50 °C	20-100 bar	30c
		100 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	-	50 °C	20-100 bar	30d
		50 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	50 Gew.-% Acetol	50 °C	20-100 bar	31
		75 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	25 Gew.-% Acetol	50 °C	20-100 bar	31
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% Acetol	50 °C	20-100 bar	31
		75 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	25 Gew.-% Essigsäure	50 °C	20-100 bar	32a, b
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% Essigsäure	50 °C	20-100 bar	32a, b
		75 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	25 Gew.-% Furfural	50 °C	20-100 bar	32c, d
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% Furfural	50 °C	20-100 bar	32c, d
		75 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	25 Gew.-% Guajakol	50 °C	20-100 bar	32e, f
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% Guajakol	50 °C	20-100 bar	32e, f
		87,5 Gew.-% FPBO (bioliq, Miscanthus)	12,5 Gew.-% Wasser	50 °C	20-100 bar	32g, h

4 Ergebnisse

4.1 Eigenschaften zur Beschreibung der Stabilität von FPBO

4.1.1 Ergebnisse der Messungen zur Viskosität und Grenzflächenspannung

4.1.1.1 Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur

Zur Weiterverarbeitung von FPBO ist eine möglichst gleichbleibende und niedrige Viskosität anzustreben.^{192,193} Zur Senkung der Viskosität von FPBO werden üblicherweise zwei Strategien angewandt: die Senkung durch Temperaturerhöhung^{105,115,193} und die Senkung durch Verdünnen mit Lösungsmitteln^{48,79}. Durch das Verdünnen mit Lösungsmitteln kann FPBO auch stabilisiert werden.^{48,79,192} Eng verwandt mit der Viskosität ist die Grenzflächenspannung, weil sie in ähnlicher Weise von der Temperatur abhängt.¹⁹⁴ Darum gliedert sich dieser Abschnitt in drei Teile:

Zunächst wird auf rheologische Messergebnisse eingegangen, welche die Temperaturabhängigkeit der Viskositätsniedrigung zeigen, dann folgen rheologische Messungen mit FPBO, dem Ethanol und CO₂ zugesetzt wurde. Hierbei geht es darum, zu sehen, wie sich gelöstes CO₂ auf die Viskosität von FPBO im Vergleich zu Ethanol in Abhängigkeit zur Temperaturerhöhung auswirkt. Zum Schluss wird auf den Zusammenhang zwischen Viskosität und Grenzflächenspannung eingegangen.

Die rheologischen Messungen wurden mit dem FPBO (bioliq, Stroh) durchgeführt. Um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität einzuordnen, werden die folgenden zwei Gleichungen verwendet:

- Der Arrhenius-Ansatz in Gl. (8)
- Die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung in Gl. (9)

Sie wurden in Abschnitt 2.1.4 besprochen, weshalb an dieser Stelle direkt auf die Auswertung eingegangen wird. Im Fall des Arrhenius-Ansatzes erfolgt diese in Form einer Arrhenius-Auftragung, aus der die formale Aktivierungsenergie E_{visk} folgt. Weil mit der relativen Viskosität gearbeitet wird, wie sie in Gl. (7) formuliert ist, entfällt der präexponentielle Faktor. Die Anpassung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung erfolgt direkt durch eine hierfür definierte Anpassungsgleichung in OriginPro 2019 (Version: 9.6.0.172), woraus sich direkt die Variablen B_{VFT} und C_{VFT} ergeben.

Auf diese Weise werden auch FPBO-Mischungen mit Ethanol und CO₂ ausgewertet, um den Einfluss von Ethanol und CO₂ auf das temperaturabhängige Verhalten zu bewerten. Zunächst wird das Vorgehen schrittweise für FPBO ohne weitere Stoffe erläutert und anschließend auf die folgenden drei FPBO-Mischungen übertragen, wobei in Klammern der jeweils genutzte Messaufsatz angegeben ist.

1. 95 Gew.-% FPBO + 5 Gew.-% Ethanol (Helix)
2. 10 bar CO₂ / FPBO (Helix)
3. 10 bar CO₂ / {95 Gew.-% FPBO + 5 Gew.-% Ethanol} (Blatt)

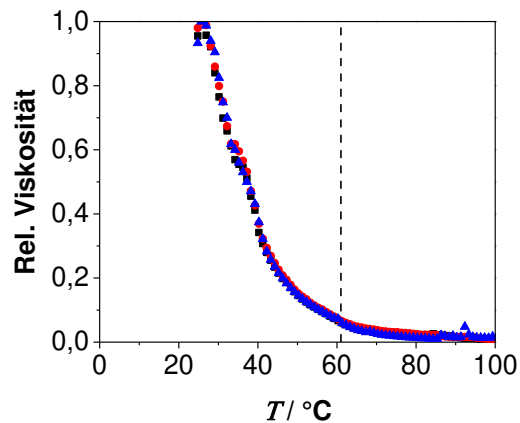
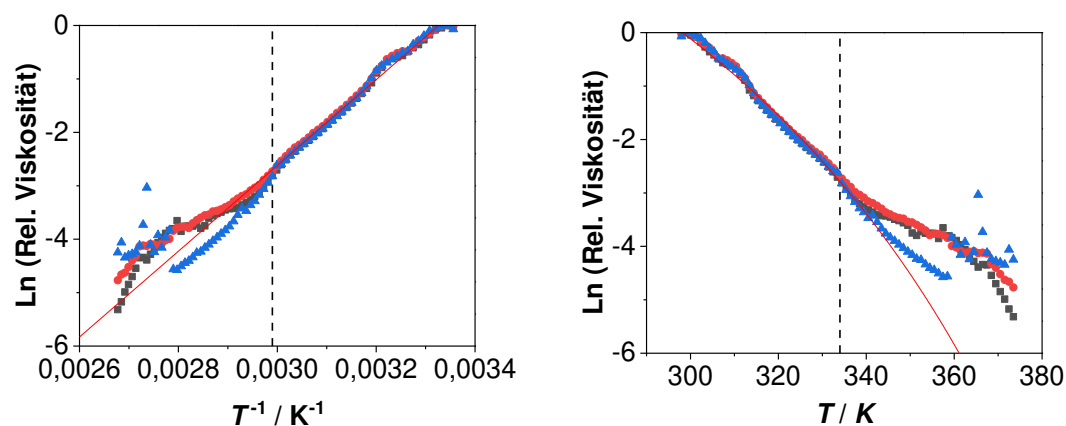


Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit der Viskosität (Helix) von FPBO (bioliq, Stroh), wobei die Farben den Messverlauf für verschiedene Messproben wiedergeben

Abbildung 16 zeigt die relative Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur für drei Messproben, die alle aus dem gleichen FPBO bestehen. Es zeigt sich, dass die Viskosität grundsätzlich mit der Temperatur abnimmt, ähnlich wie es von anderen Flüssigkeiten¹⁰⁷ und FPBO^{105,115,193} bekannt ist. Zur Auswertung werden nur die Messwerte bis 61 °C berücksichtigt aufgrund von Zersetzungsprozessen des FPBO über 61 °C. Deshalb ist diese



a) Arrhenius-Auftragung mit Ausgleichsgerade

b) Auftragung mit Ausgleichsgerade nach Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

Abbildung 17: Grafische Beschreibung der Temperaturabhängigkeit durch den Arrhenius-Ansatz- und der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, wobei die Farben den Messverlauf für verschiedene Messproben wiedergeben

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Arrhenius-Auftragung

Flüssigkeit	$E_{\text{visk}}(p)$ kJ mol ⁻¹	$E_{\text{visk}}(q)$ kJ mol ⁻¹	R^2
FPBO	66,2	66,2	0,990
10 bar CO ₂ / FPBO	41,9	42,0	0,983
5 Gew.-% Ethanol + 95 Gew.-% FPBO	69,2	70,2	0,987
10 bar CO ₂ / {5 Gew.-% Ethanol + 95 Gew.-% FPBO}	69,3	70,2	0,987

Temperatur in Abbildung 16 und Abbildung 17 durch eine gestrichelte Linie markiert. Auf den Hintergrund wird im letztem Absatz dieses Abschnitts eingegangen. In Abbildung 17a werden die Temperatur-Viskositäts-Daten in Form einer Arrhenius-Auftragung dargestellt. Sowohl aus der Steigung q als auch dem y-Achsenabschnitt p kann E_{visk} berechnet werden, welches für FPBO (bioliq, Stroh) bei 66,2 kJ mol⁻¹ liegt, was auf eine hochviskose Flüssigkeit hinweist¹²⁴. Glycerin besitzt beispielsweise eine relativ hohe Aktivierungsenergie von 60 kJ mol⁻¹, verglichen zu Ethylenglykol mit 30 kJ mol⁻¹ und Wasser mit 16 kJ mol⁻¹.¹²⁴ Es ergab sich praktisch kein Unterschied, ob E_{visk} aus p oder q berechnet wurde. Für die Anpassung folgte eine Güte von $R^2 = 0,990$.

Nolte *et al.* bestimmten ebenfalls die Aktivierungsenergie E_{visk} von FPBO durch eine Arrhenius-Auftragung. Daraus folgten für ein FPBO aus Eichenholz 67 kJ mol⁻¹ und 66 kJ mol⁻¹ für eines aus Pappelholz. Beide FPBO wurden bei 500 °C hergestellt. Für ein weiteres FPBO aus Eichenholz, hergestellt bei 600 °C, ergab sich ein E_{visk} von 24 kJ mol⁻¹. Ihre Messungen der Viskosität erfolgten bis 55 °C.¹¹⁵ Die Aktivierungsenergien für FPBO, die bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C hergestellt wurden, besitzen sehr ähnliche Werte wie das in dieser Arbeit benutzte FPBO, das bei einer vergleichbaren Temperatur, aber aus Stroh hergestellt worden ist.

Jampolski *et al.*⁵² untersuchten auch sehr ähnliche FPBO wie in dieser Arbeit, weil diese aus Weizenstroh hergestellt worden waren. Die Pyrolysetemperaturen lagen bei 350, 400,

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

Flüssigkeit	$B_{\text{VFT}} / \text{K}$	$C_{\text{VFT}} / \text{K}$	R^2
FPBO	2087	-481,0	0,990
10 bar / FPBO	$1,602 \cdot 10^8$	-56390	0,980
5 Gew.-% Ethanol + 95 Gew.-% FPBO	3993	-558,5	0,998
10 bar / {5 Gew.-% Ethanol + 95 Gew.-% FPBO}	5364	-593,4	0,999

450 und 500 °C. Sie bestimmten die formale Aktivierungsenergie E_{visk} für den Temperaturbereich von 20-80 °C mit ca. 38 kJ mol⁻¹. Sie ist unabhängig von der Pyrolysetemperatur. Für FPBO aus Buchenholz hergestellt bei den gleichen Temperaturen, ergaben sich Aktivierungsenergien von 43-54 kJ mol⁻¹. Damit liegen diese Aktivierungsenergien etwas unter dem Wert des hier vorgestellten FPBO. Sie stellten außerdem fest, dass sich ihr FPBO aus Weizenstroh ab Temperaturen von 60 °C wie eine Newton'sche Flüssigkeit verhält, darunter nicht.⁵²

Die Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung für die Messung des hier verwendeten FPBO hat eine Güte von 0,990. Demnach hat sie die gleiche Güte wie die des Arrhenius-Ansatzes. Daraus folgt wiederum, dass die Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung der Anpassung mit dem Arrhenius-Ansatz nicht überlegen ist. Die Bedeutung des Betrags von C_{VFT} wird im Zusammenhang mit der Glastemperatur diskutiert.¹⁹⁵ Eine solche Interpretation ist für FPBO jedoch nicht sinnvoll, weil es bereits als flüssige Mischung vorliegt. Charakteristische Werte für beide Anpassungen sind in Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammengefasst. Sie beziehen sich auf reines FPBO und die Mischungen mit FPBO.

Das gerade gezeigte Vorgehen für FPBO wurde auch auf die Mischungen mit FPBO angewandt. Im Arrhenius-Plot zeigt sich lineares Verhalten für die erste Mischung mit Ethanol näherungsweise bis 88 °C, die zweite Mischung mit CO₂ bis 60 °C und die dritte mit Ethanol und CO₂ auch bis 88 °C. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität für diese drei Mischungen ist in Abbildung 18 dargestellt, die genauso wie FPBO einen exponentiellen Abfall der Viskosität zeigen. Die Mischung von FPBO mit 5 Gew.-% Ethanol, in dem zusätzlich CO₂ gelöst ist, besitzt eine so geringe Viskosität, dass ihre Temperaturabhängigkeit nicht bei den bisherigen Messbedingungen mit dem Aufsatz in Helixform erfasst werden kann. Deshalb wird sie mit einem Aufsatz in Blattform bestimmt, weil dieser wieder messbare Scherkräfte während der Messung erlaubt. Wegen des gewechselten Aufsatzes ist diese Messung aber nicht direkt mit den vorherigen vergleichbar.

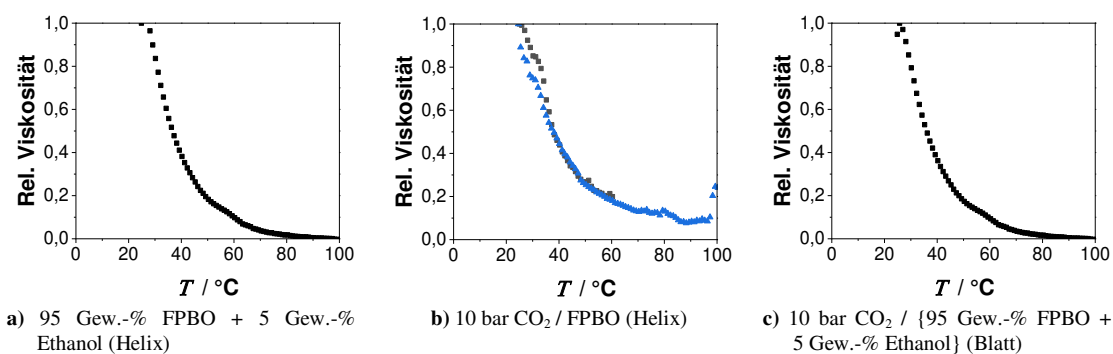


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Mischungen mit FPBO (bioliq, Stroh)

Die Aktivierungsenergie E_{visk} für die Mischungen mit Ethanol ist annähernd gleich, unabhängig davon, ob sie CO_2 enthalten. Das bedeutet, CO_2 hat keinen Einfluss auf E_{visk} von Mischungen mit FPBO + 5 Gew.-% Ethanol. Eine Abweichung hierzu zeigt die Mischung, die nur aus FPBO und CO_2 besteht, weil hier E_{visk} um ca. 40% kleiner ist.

Die Anpassungsgüte der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung und des Arrhenius-Ansatzes sind prinzipiell vergleichbar. Beide besitzen ein $R^2 \geq 0,98$. Für die Mischungen mit Ethanol ist die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung etwas geeigneter. Für reines FPBO, oder FPBO mit CO_2 ist R^2 vergleichbar bzw. etwas kleiner. Insgesamt zeigt sich also keine deutlich bessere Anpassungsgüte bei Anwendung der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung. Zudem geben ihre Variablen kaum physikalisch-chemisch nutzbare Informationen.

Der Arrhenius-Ansatz zeigt außerdem, dass sich FPBO und die FPBO-Mischungen mit Ethanol ähnlich verhalten. Im Vergleich zu der Messung mit CO_2 folgt hieraus, dass 5 Gew.-% Ethanol die Viskosität etwas mehr als CO_2 (10 bar) verringert. Außerdem besitzt die Mischung mit CO_2 eine ausgeprägte Streuung der Viskositätswerte ab ca. 80 °C. Die Streuung kann mit der Desorption von CO_2 aus FPBO zusammenhängen, weil bei höheren Temperaturen FPBO ähnlich wie andere Flüssigkeiten weniger CO_2 löst. Diese Streuung zeigt sich nicht bei der Mischung, die zusätzlich noch Ethanol enthielt, was eventuell auf die größere CO_2 -Löslichkeit der Mischung bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden kann und CO_2 deshalb auch bei diesen Temperaturen gelöst bleibt.

Radovanovic *et al.* beobachteten, dass sich ab einer bestimmten Temperatur Gase im FPBO bilden, was in ihrer Arbeit die Viskositätsbestimmung erschwerte. Sie führten die Gase weniger auf bereits gelöste Gase zurück, sondern auf Gase, die gebildet werden, wenn sich FPBO beginnend ab bestimmten Temperaturen thermisch zersetzt. Sie unterschieden in zwei Bereiche: einen Bereich unter der Zersetzungstemperatur und einem Bereich über der Zersetzungstemperatur. Unter der Zersetzungstemperatur sind Viskositätsmessungen zuverlässig durchführbar, über der Zersetzungstemperatur fluktuierten die Werte für die Viskosität sehr stark. Für ihre Messungen mit mehreren FPBO aus Pinie erhielten sie Zersetzungstemperaturen zwischen 20-75 °C. Die Analytik der entstehenden Gase, eventuell resultierend aus Alterungs- und Zersetzungsreaktionen, ergab eine Mischung aus Wasser, Alkoholen, organischen Säuren und Estern.¹⁹³ Die Beobachtung ihrer Arbeit deckt sich mit der in dieser. Es gibt zwei verschiedene Temperaturbereiche, die durch eine mögliche Zersetzungstemperatur getrennt werden können. Unter dieser sind Viskositätsmessungen ohne ein besonderes Ausmaß der Streuung möglich. Darüber nimmt die Streuung deutlich zu, was auf die Desorption von Gasen bzw. auch deren Entstehung zurückgeführt werden kann.

Die Desorption von CO₂ aus FPBO kann deshalb zu Schwierigkeiten während der Messung führen. Gelöstes CO₂ bzw. desorbierendes CO₂ kann auch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von FPBO bzw. der FPBO-Mischung verändern. CO₂ könnte aus FPBO austreten, weil sich die Messtemperatur während des Messprozesses erhöht und so die CO₂-Löslichkeit in FPBO abnimmt. Auf eine veränderte Temperaturabhängigkeit der Viskosität weist die Bestimmung von E_{visk} bei der Messung von CO₂/FPBO hin, das deutlich kleiner als dieses von der Messung mit FPBO ist. Jedoch verhält sich FPBO mit Ethanol und CO₂ ähnlich wie reines FPBO, was daran liegen kann, dass aufgrund des zusätzlichen Ethanols hier weniger CO₂ desorbiert wird.

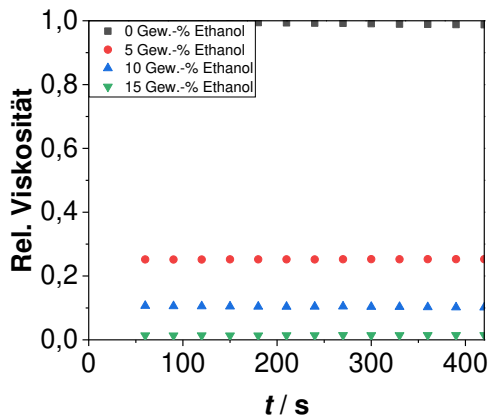
4.1.1.2 Viskosität in Abhängigkeit der Ethanolkonzentration und des CO₂-Drucks

Um den Einfluss von Ethanol zu ermitteln, wurden Messungen mit FPBO und drei Ethanolmischungen mit unterschiedlicher Ethanolkonzentration bei 25 °C durchgeführt.

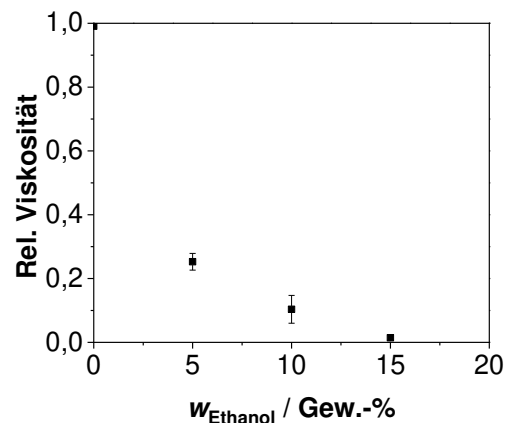
1. 95 Gew.-% FPBO + 5 Gew.-% Ethanol (Helix)
2. 90 Gew.-% FPBO + 10 Gew.-% Ethanol (Helix)
3. 85 Gew.-% FPBO + 15 Gew.-% Ethanol (Helix)

Der Einfluss von CO₂ auf die Viskosität von FPBO wird bei unterschiedlichem CO₂-Druck ermittelt. Bei diesem Vorgehen löst sich CO₂ im FPBO und verhält sich hierdurch als Lösungsmittel, ähnlich wie auch Ethanol. Der Druck wird in 10 bar-Schritten bis auf 50 bar erhöht. Um den Einfluss der Kombination von Ethanol und CO₂ auf die Viskosität abzuschätzen, wird das eben beschriebene Vorgehen auf die Mischung mit 95 Gew.-% FPBO + 5 Gew.-% Ethanol (Helix) angewandt. Jede Messung wurde mindestens drei Mal wiederholt.

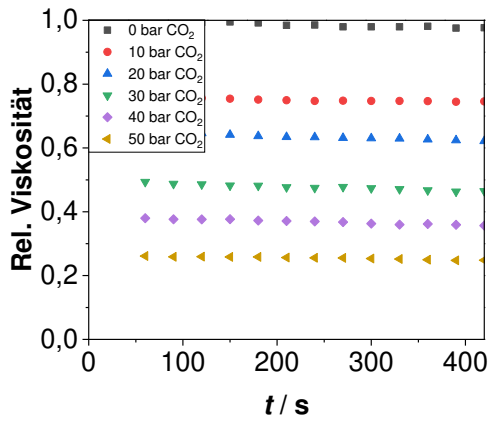
Durch dieses Vorgehen ergeben sich die Ergebnisse, die grafisch in Abbildung 19 dargestellt sind. Auf der linken Seite ist die relative Viskosität gegen die Messzeit aufgetragen und den jeweiligen Messungen zugeordnet. Hier ist zu sehen, dass die Viskosität während des Messintervalls kaum zeitabhängig ist. Auf der rechten Seite sind die Mittelwerte der relativen Viskosität dieser Messungen bei 300 s Messzeit gegen den Ethanol- bzw. den CO₂-Druck aufgetragen. Für Mischungen mit Ethanol und CO₂ wurden aufgrund der geringen Viskosität wieder der Blatt-Aufsatz verwendet. Das Fehlerintervall folgt aus der Standardabweichung der Einzelmessungen.



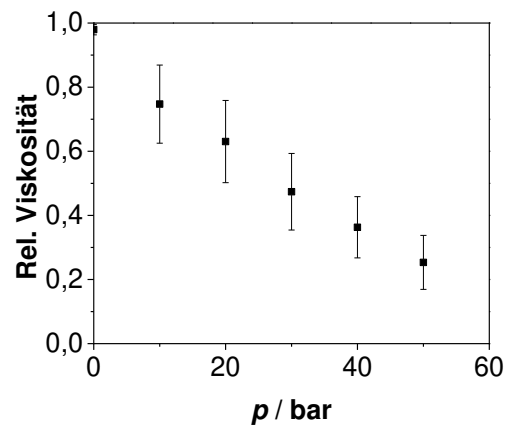
a) FPBO + Ethanol (Helix)



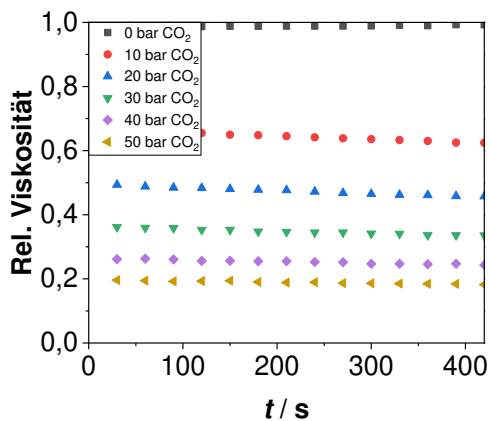
b) Mittelwert der relativen Viskosität für FPBO-Mischungen in Abhängigkeit des Ethanolanteils bei 300 s



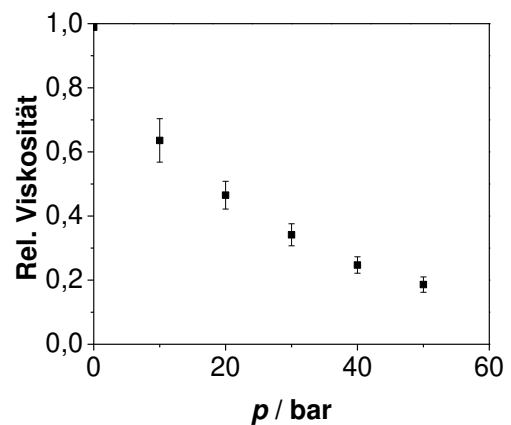
c) CO₂ / FPBO (Helix)



d) Mittelwert der relativen Viskosität für FPBO-Mischungen in Abhängigkeit des CO₂-Drucks bei 300 s



e) CO₂ / {95 Gew.-% FPBO + 5 Gew.-% Ethanol}, (Blatt)



f) Mittelwert der relativen Viskosität für FPBO mit 5 Gew.-% Ethanol in Abhängigkeit des CO₂-Drucks bei 300 s

Abbildung 19: Viskositätsreduktion von FPBO mit den Lösungsmitteln Ethanol und CO₂

Wie man in Abbildung 19 erkennt, nimmt die Viskosität von FPBO überproportional mit dem Ethanolanteil und linear mit dem CO₂-Druck ab. Von Löslichkeitsmessungen mit dem FPBO (bioliq, Miscanthus), deren Ergebnisse in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt werden, ist bekannt, dass die CO₂-Löslichkeit mit dem Druck in diesem Bereich exponentiell zunimmt. Dabei lösen sich bis 50 bar relativ geringe Mengen CO₂, die bei 50 bar bei ca. 5 Gew.-% liegen. Diese Erkenntnis wird auf das hier verwendete FPBO (bioliq, Stroh) übertragen, woraus dann mehrere Punkte folgen:

1. Die Viskosität wird umso mehr reduziert, je mehr vom jeweiligen Lösungsmittel gelöst ist.
2. Sowohl 5 Gew.-% Ethanol als auch 5 Gew.-% CO₂ in FPBO vermindern die ursprüngliche Viskosität um knapp 80%, was bedeutet, CO₂ und Ethanol wirken sich ähnlich auf die Viskosität aus.
3. Es reichen bereits kleine Mengen Ethanol oder CO₂ aus, um die Viskosität signifikant zu senken.
4. Die Viskosität wird überproportional mit dem Lösungsmittelanteil gesenkt.

Ähnlich wie bei den temperaturabhängigen Messungen zeigt sich, dass die Viskosität kleiner ist, wenn die Mischung sowohl Ethanol als auch CO₂ enthielt. Der Viskositätsverlauf gegen den Lösungsmittelanteil bzw. der Temperatur ist exponentiell abfallend. Das trifft auch für CO₂ zu, obwohl die Viskosität linear mit dem Druck abnimmt, weil die CO₂-Löslichkeit selbst wiederum einen exponentiellen Verlauf besitzt, wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt. Wahrscheinlich löst die Mischung mit Ethanol und CO₂ mehr CO₂ als reines FPBO wegen des zuvor gelösten Ethanols, da Ethanol mehr CO₂ als FPBO lösen kann¹⁹⁶.

Die ausgesprägte Reduzierung der Viskosität von FPBO durch Ethanol kann nicht vollständig durch die geringe Viskosität von Ethanol erklärt werden, auch wenn Ethanol eine deutlich geringere dynamische Viskosität als FPBO mit weniger als 1 mPa s (Raumtemperatur)¹¹⁹ aufweist. Die Viskosität von FPBO beträgt im Vergleich dazu ca. 500 mPa s (Raumtemperatur)³⁷.

4.1.1.3 Grenzflächenspannung

Wie die vorangegangenen Messungen zeigten, reichen bereits kleine Mengen einer weiteren Substanz in FPBO aus, um die Viskosität zu beeinflussen. Folglich besteht die Möglichkeit, beispielsweise durch Ethanol oder CO₂ neben der Viskosität weitere Eigenschaften wie die Grenzflächenspannung einzustellen.

In Abbildung 20a ist zu sehen, dass die Grenzflächenspannung von FPBO in der Größenordnung von Benzol, Rohöl, Diesel und Pflanzenölen liegt.^{197–199} Außerdem ist erkennbar, dass die Grenzflächenspannung erwartungsgemäß sinkt, wenn CO₂ darin gelöst ist. Mit ca. 5 Gew.-% CO₂ wird die Grenzflächenspannung etwa halbiert.

Die Messungen wurden im Auftrag bei der Firma Eurotechnica, Hamburg, mit dem FPBO (bioliq, Miscanthus) durchgeführt. Sie bestimmten die Grenzflächenspannung durch die Tropfenprofil-Methode *Pendant Drop* und der Dichte der Flüssigkeit. Letztere wurde mit dem Messgerät DMA 4200 (Anton Paar) ermittelt, das mit einem Biegeschwinger ausgestattet ist, für das eine Gerätepräzision von 0,044% angegeben wird. Das Vorgehen wird anhand von Wasser, das mit CO₂ gesättigt ist, von Knauer *et al.*²⁰⁰ beschrieben. Für die dortigen Bedingungen betrug die Standardabweichung 0,3 mN m⁻¹ bei 50 bar.²⁰⁰

In der Literatur ist bekannt, dass die Grenzflächenspannung mit der Temperatur generell abnimmt.^{197–199,201–203} Das gilt besonders für einen Druckbereich unter 10 bar (Eötvös-Regel). Ab 10-30 bar kann sich dieser Effekt jedoch umkehren, weil sich die Dichte des CO₂ erhöht. Hierdurch kommt es zu signifikanten Wechselwirkungen der Gasphase mit der Flüssigphase, die dazu führen können, dass die Grenzflächenspannung mit steigender Temperatur wieder zunehmen kann.²⁰⁴ Bei den Ergebnissen in Abbildung 20a sieht man,

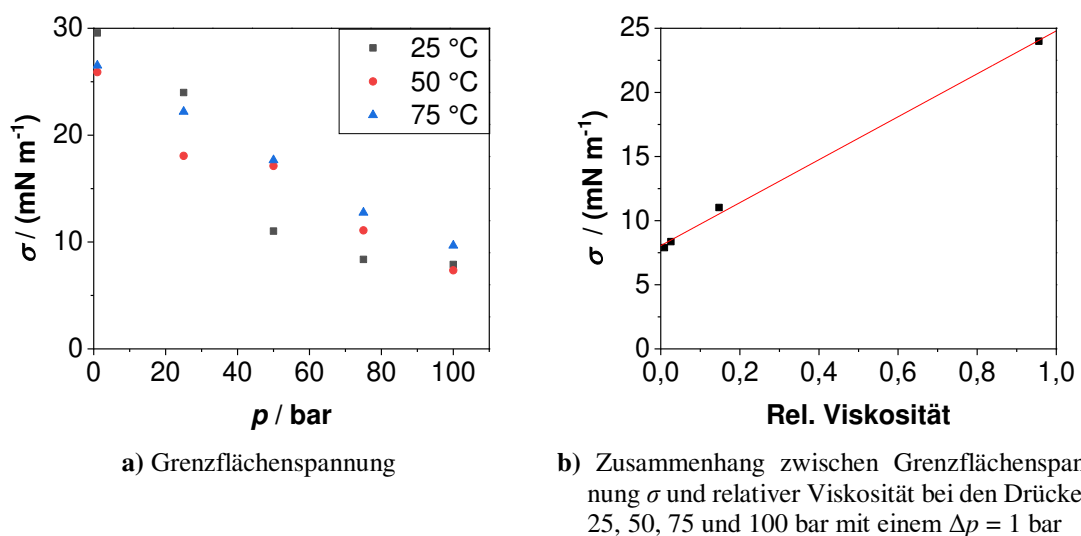


Abbildung 20: Grenzflächenspannung von FPBO in Abhängigkeit vom CO₂-Druck

dass die Grenzflächenspannung bei 25 °C und 1 bar sowie 26 bar verhältnismäßig hoch ist, verglichen zu den Ergebnissen der Messungen ab einem CO₂-Druck von 51 bar. Bei 75 °C ist die Abnahme der Grenzflächenspannung mit dem CO₂-Druck hingegen kleiner, sodass ab einem Druck von 51 bar, die Grenzflächenspannung bei 75 °C höher ist als diese bei 25 °C und 50 °C. Dieses Ergebnis könnte deshalb mit dem eben beschriebenen Phänomen zusammenhängen. Ein Grund, der dafür spricht, ist auch, dass dieses Phänomen für Wasser existiert²⁰⁵ und FPBO bekanntlich einen hohen Wasseranteil besitzt. Eine abschließende Aussage dazu kann getroffen werden, wenn durch Mehrfachmessungen, die Messpräzision für diese Messmethode im Zusammenhang mit FPBO-Proben geklärt ist, weil FPBO häufig sehr robuste Methoden erfordern und Messungen mit diesen normalerweise deutlich schwieriger durchzuführen sind als solche mit Reinsubstanzen. Dementsprechend können Messungen mit FPBO einen größeren Messfehler nach sich ziehen.

Unter der Annahme, dass FPBO (bioliq, Stroh) und FPBO (bioliq, Miscanthus) ähnlich sind, können die Grenzflächenspannung und die relative Viskosität bei den Drücken 25, 50, 75 und 100 bar bzw. 26, 51, 76 und 101 bar korreliert werden. Hierdurch ergibt sich näherungsweise ein linearer Zusammenhang, dargestellt in Abbildung 20b. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten ist auch Gegenstand von Diskussionen in der Literatur, weil beide Eigenschaften eine ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweisen, die in der Regel eine exponentielle Tendenz besitzt^{194,206}.

Kurz zusammengefasst, FPBO verringert mit zunehmender Temperatur seine Viskosität. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Die hieraus berechnete Aktivierungsenergie kann eine charakteristische Größe eines FPBO sein, wie der Vergleich mit Aktivierungsenergien der Literatur nahelegen.¹¹⁵ FPBO desorbiert ab einer bestimmten Temperatur Gase, was Viskositätsmessungen erschwert. Sie können wahrscheinlich auf Alterungs- und Zersetzungsreaktionen zurückgeführt werden. Neben der Erhöhung der Temperatur kann die Viskosität auch durch geringe Mengen gängiger Lösungsmittel eingestellt werden, was für Ethanol und CO₂ gezeigt wurde. Der Einsatz von Lösungsmitteln setzt wiederum die Temperatur für beginnende Alterungsreaktion herauf, und ändert damit das Alterungsverhalten. Gleiche Massenanteile Ethanol und CO₂ haben vergleichbare Auswirkungen auf die Viskosität von FPBO, die umso mehr gesenkt wird, je mehr von der jeweiligen Substanz gelöst ist. Die Grenzflächenspannung nimmt ebenfalls mit der gelösten CO₂-Menge ab. Im untersuchten Messbereich ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Viskosität und Grenzflächenspannung von FPBO.

4.1.2 Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen

Ziel der ^1H -NMR-Messungen ist, die Aldehydkonzentration in FPBO zu quantifizieren, um durch diese Technik den Fortschritt der Alterung von FPBO zu beobachten. Es werden zwei unterschiedliche Spektrometer verwendet, die bei den Frequenzen 400 MHz und 44 MHz messen. Die Messung bei letzterer Frequenz im Niederfeldbereich kann auch während des Herstellungsprozesses eingesetzt werden, um die Zusammensetzung des resultierenden FPBO online zu erfassen. Ergänzend wird anhand der entstandenen Spektren das Alterungsverhalten weiterer Substanzklassen wie von Vinylen durch ^1H -NMR beobachtet. Im Anschluss daran werden einzelne Aldehydsignale analysiert, zum einen, um sie Aldehyden im FPBO zuzuordnen und zum anderen um ihren zeitabhängigen Abbau während des Alterungsversuchs zu kategorisieren.

Ein typisches Spektrum des hier untersuchten FPBO (PYTHON, Laubholz) ist in Abbildung 21 dargestellt, bevor es bei 80 °C gealtert wurde. Alle Spektren werden in sechs Bereiche unterteilt, die deutlich voneinander abgegrenzt sind und deren Zuordnung in Tabelle 7 festgehalten ist. Wie in Abbildung 21 zu sehen, besitzen diese Bereiche sehr unterschiedliche Intensitäten, was auf das unterschiedliche Vorkommen der Verbindungsklassen hinweist.

Die Protonensignale von Alkylgruppen in α -Position zu elektronenziehenden Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxy-, Ether- und Estergruppen sind besonders ausgeprägt. Alkylgruppen,

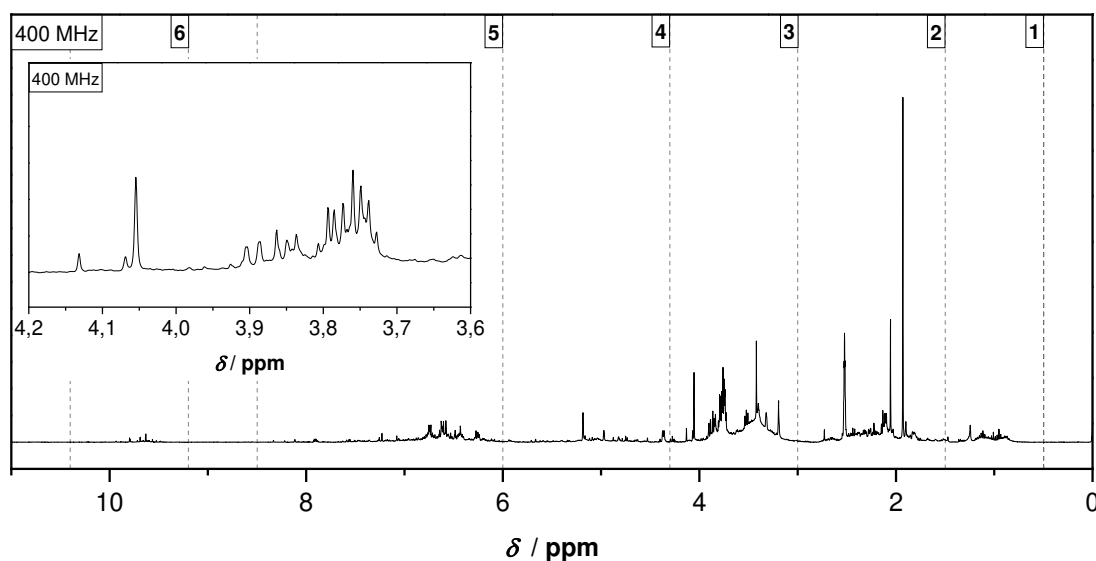


Abbildung 21: ^1H -NMR Spektrum (400 MHz) von FPBO (Laubholz) mit Integrationsgrenzen aufgeteilt in 6 Bereiche (siehe Tabelle 7), eingezeichnet durch gestrichelte Linien. Im Inlet ist der Bereich von 4,2-3,6 ppm vergrößert, wo sich bei 3,79 ppm ein Quartett befindet.

Tabelle 7: Bereich der ^1H -chemischen Verschiebung von einigen relevanten Stoffklassen für FPBO

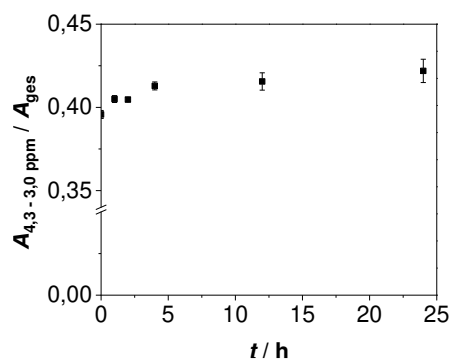
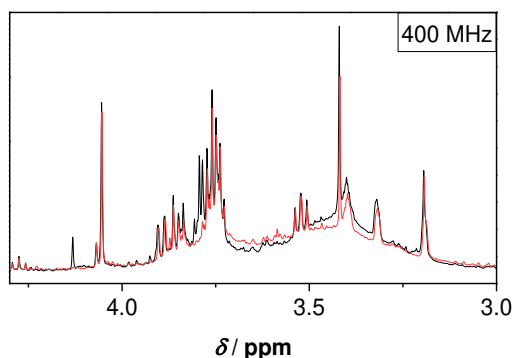
Bereich	Zuordnung
1,5 - 0,5 ppm	<ul style="list-style-type: none">Alkylgruppen
3,0 - 1,5 ppm	<ul style="list-style-type: none">Alkylgruppen in α-Stellung zu Carbonyl- und Carboxylgruppen
4,3 - 3,0 ppm	<ul style="list-style-type: none">Alkylgruppen in α-Stellung zu Alkohol-, Ether- und EstergruppenAlkoxygruppe von Acetalen
6,0 - 4,3 ppm	<ul style="list-style-type: none">VinyleAcetale (Protonen in α-Stellung zu acetalischen Alkoxygruppen)Protonen von Alkoholen und Phenolen
8,5 - 6,0 ppm	<ul style="list-style-type: none">AromatenProtonen von Alkoholen und Phenolen
10,4 - 9,2 ppm	<ul style="list-style-type: none">Aldehyde

die sich nicht in α -Position zu diesen Gruppen befinden, besitzen eine ähnliche Verschiebung und lassen sich aufgrund von Signalüberlagerung nicht eindeutig unterscheiden. Das Signal mit der höchsten Intensität liegt bei 1,93 ppm, das auf die Methylgruppe der Essigsäure zurückgeführt werden kann. Das Lösungsmittelsignal von DMSO erscheint bei 2,52 ppm. In Referenzdaten²⁰⁷ wird die Methylgruppe der Essigsäure im gleichen Bereich bei 1,91 ppm in DMSO- d_6 aufgeführt, das Lösungsmittelsignal bei 2,50 ppm. Die Zugabe eines Wassertropfens zu einer Probe (Aufstocken) führt zu einem charakteristischen Signal bei 4,06 ppm.

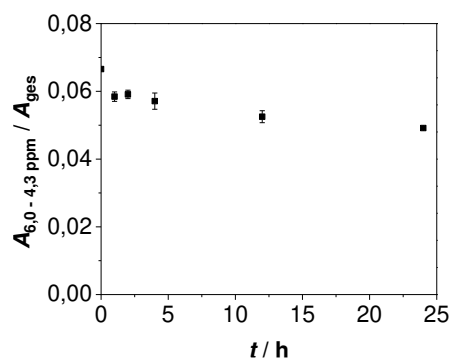
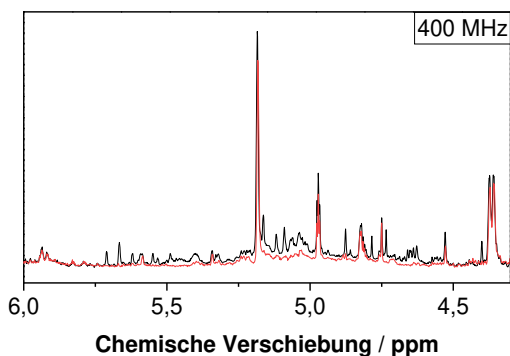
Außerdem ist in Abbildung 21 ein gut erkennbares Signal bei 3,79 ppm (Quartett), das im Inlet der Abbildung deutlicher in Erscheinung tritt. Es könnte einer Ethylgruppe neben einer stark elektronenziehenden Gruppe zugeordnet werden. Acetoin und Ethylacetat konnten hierbei durch Aufstocken der Probe als mögliche Verbindungen ausgeschlossen werden.

Aufgrund der Überlappung von Signalen können nur wenige isoliert von benachbarten Signalen betrachtet werden. Deshalb werden Signale in Bereiche zusammengefasst, um den Alterungsprozess durch ^1H -NMR beobachten zu können. Sie werden so verwendet, wie in Tabelle 7 definiert. Die Integrale der Alkylsignale im Verschiebungsbereich von 0,5-3,0 ppm haben sich durch den Alterungsprozess nicht signifikant verändert. Für die anderen Bereiche ergaben sich hingegen deutliche Änderungen, was bereits beim Vergleich der Spektren in Abbildung 22 und Abbildung 23 offensichtlich ist, die FPBO vor und nach der Alterung zeigen. Die Integrale dieser Bereiche, in Abbildung 22 aufgetragen gegen die Dauer des Alterungsprozesses, veranschaulichen in welcher Größenordnung Protonen α -ständig zu Alkohol-, Ether- und Estergruppen zunehmen. Die Protonen im

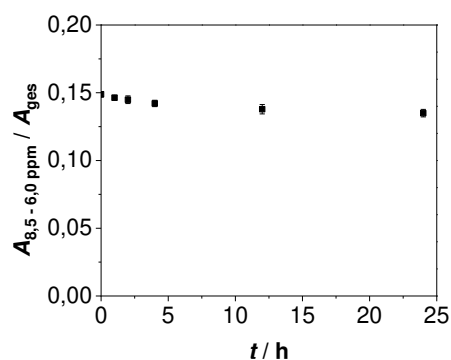
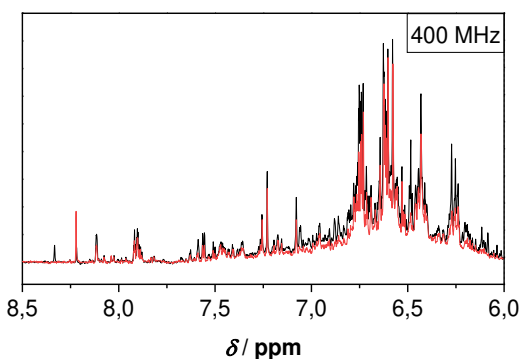
Bereich von 6,0-4,3 ppm, die sich den Hydroxygruppen von Alkoholen und Phenolen zuordnen lassen, nehmen ab, genauso wie Vinyle, Aromaten und Aldehyde.



a) Spektrum (l.) und Flächenanteil der α -ständigen Protonen zu Alkohol-, Ether- und Estergruppen (r.)



b) Spektrum (l.) und Flächenanteil der Alkohole, Phenole und Vinyle (r.)



c) Spektrum (l.) und Flächenanteil der Aromaten (r.)

Abbildung 22: Konzentrationsänderung mehrerer Substanzklassen in FPBO (PYTHON, Laubholz) bestimmt aus ^1H -NMR-Spektren (400 MHz). Schwarz gekennzeichnet ist das Spektrum von FPBO vor der Alterung, rot das Spektrum von FPBO nach 48 h Stunden Alterung bei 80 °C

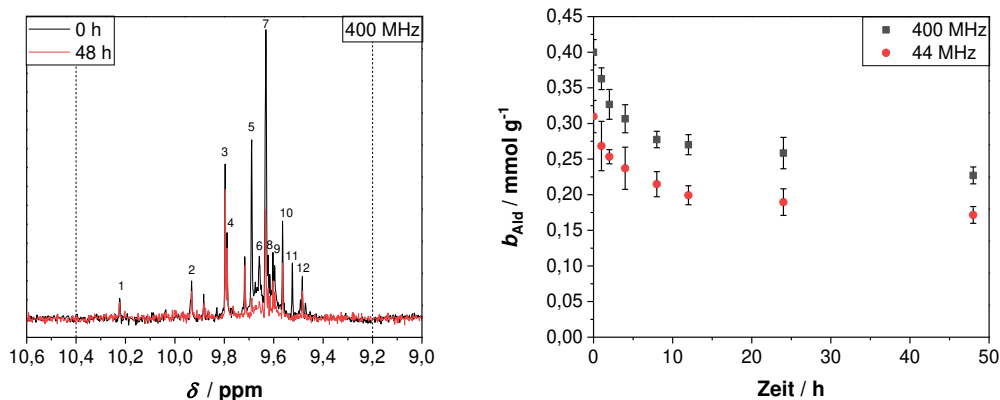


Abbildung 23: Konzentrationsänderung von Aldehyden in FPBO (PYTHON, Laubholz) bestimmt aus ^1H -NMR-Spektren (44 MHz und 400 MHz). Schwarz gekennzeichnet ist das Spektrum von FPBO vor der Alterung, rot das Spektrum einer Probe nach 48 h Stunden Alterung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Aldehydkonzentration für FPBO (PYTHON, Laubholz) liegt bei $0,31\text{--}0,40\text{ mmol g}^{-1}$ und fällt kontinuierlich mit der Dauer der Alterung. Sie wurde mit dem internen Standard $\text{TMS-}d_4$ berechnet, weil der Aldehydbereich klar von anderen Bereichen abgegrenzt ist und jede Aldehydgruppe zu nur einem Signal im Spektrum führt. Deshalb ist die Berechnung der Konzentration für den Aldehydbereich möglich. Wie Abbildung 23 zeigt, besitzen die Messreihen, aufgenommen bei 400 MHz bzw. 44 MHz den gleichen Verlauf. Innerhalb der ersten vier Stunden nimmt die Aldehydkonzentration um knapp ein Viertel ab und fällt während der ersten 24 Stunden auf ca. 60% der ursprünglichen Konzentration. Das heißt, zu Beginn der Alterung fällt die Aldehydkonzentration schnell, dann flacht die Kurve ab, wobei noch kein stabiler Grenzwert erreicht wird. Das bedeutet, dass der Alterungsprozess nach 24 h noch nicht abgeschlossen ist. Die höhere Konzentration wurde jeweils bei 400 MHz gemessen. Mehrere Signale im aldehydischen Bereich von Abbildung 23 können Komponenten in FPBO zugeordnet werden, wie sie in Tabelle 8 aufgeführt sind, wobei Benzaldehyd in diesem FPBO nicht nachgewiesen werden konnte. Dennoch wird Benzaldehyd zum Teil als Modellschubstanz für FPBO verwendet²⁰⁸, weil substituierte Benzaldehyde häufig in FPBO vertreten sind^{176,209}. Die Intensitäten der Signale, die Syringaldehyd, Propionaldehyd und Furfural zugeordnet werden können, nehmen während des Alterungsprozesses ab. Weil alle Aldehydgruppen eines FPBO in einem ^1H -NMR-Spektrum erfasst werden, können darunter auch die von Pyrolyselignin sein, die aber aufgrund ihrer molekularen Komplexität nicht einfach durch den Vergleich mit Referenzsubstanzen zugeordnet wer-

den können. Mehrere Signale im Spektrum (400 MHz) sind so ausgeprägt, dass ihre Flächen durch den Algorithmus *Global Spectral Deconvolution*²¹⁰ berechnet und während des Alterungsprozesses beobachtet werden konnten. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 24 dargestellt, indem das Verhältnis zwischen dem Integral des jeweiligen Aldehydsignals und des Signals des internen Standards TMSP-*d*₄ gegen die Dauer der Alterung aufgetragen ist. Die zeitliche Abnahme von manchen Signalen in Abbildung 24 ähnelt sich, weshalb sie in drei Kategorien zusammengefasst werden:

- a) Signale, die maximal innerhalb der ersten 1-2 Stunden quantifizierbar sind.
- b) Signale, die länger als 2 Stunden quantifizierbar, aber maximal während der ersten 12 Stunden quantifizierbar sind.
- c) Verbleibende Signale nach 12 Stunden Alterung

Zur ersten Kategorie a) gehören die Signale bei 10,23 ppm, 9,66 ppm und 9,52 ppm, zur zweiten Kategorie b) die Signale bei 9,93 ppm und 9,62 ppm. Aldehyde dieser Kategorien sind relativ instabil und werden innerhalb sehr kurzer Zeit abgebaut. Hierzu gehört die Substanz Furfural, der wahrscheinlich das Signal bei 9,66 ppm zugeordnet werden kann. Die verbleibenden Signale wiederum zeigen unterschiedliche zeitliche Verläufe. Die bei 9,56 ppm und 9,49 ppm bleiben konstant während der Alterung, weshalb sie wahrscheinlich zu relativ unreaktiven Aldehyden gehören. Die Intensitäten der Signale bei 9,80 ppm, 9,63 ppm und 9,60 ppm zeigen eine überproportionale Abnahme, wie sie für den Abbau einer Substanz nach 1. und 2. Ordnung üblich ist. Zwei dieser Signale gehören eventuell zu Syring- und Coniferylaldehyd, wie durch Aufstocken der Probe gezeigt werden konnte. Anders als die bislang besprochenen Signale nimmt die Intensität des Signals bei 9,69 ppm während der ersten Stunde deutlich ab und stagniert dann, weshalb es wahrscheinlich aus mindestens zwei Aldehyden zusammengesetzt ist, einem wenig reaktivem und einem relativ reaktiven Aldehyd. Weil bei dieser chemischen Verschiebung Propionaldehyd beobachtet werden konnte und dieses bekanntlich relativ reaktiv ist, ist eines der Aldehyde wahrscheinlich Propionaldehyd.

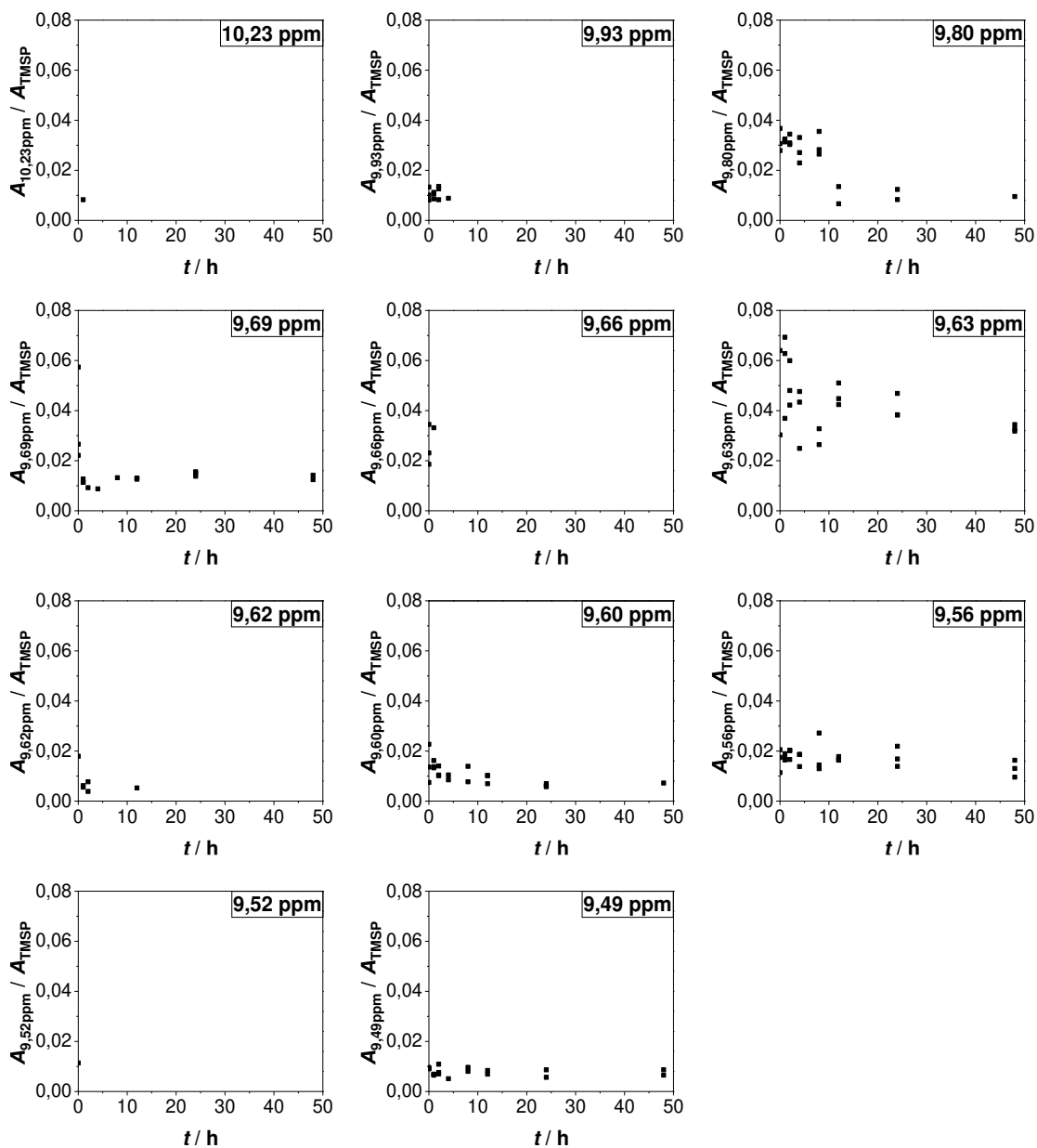
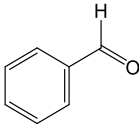
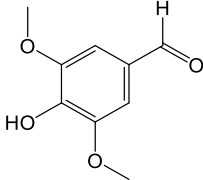
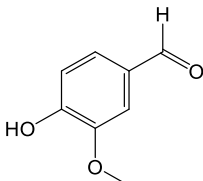
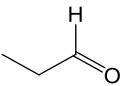
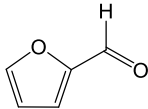
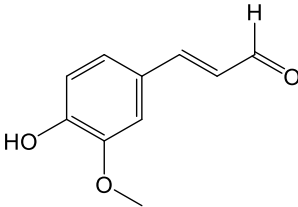


Abbildung 24: Relative Abnahme einzelner Aldehydsignale im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz), ausgedrückt als Verhältnis der Aldehyd-Integrale zu internem Standard

Tabelle 8: ¹H-chemische Verschiebung für häufige in FPBO vorkommende Aldehyde

Substanz	Nr.	Struktur	δ / ppm
Benzaldehyd	-		10,03
Syringaldehyd	3		9,80
Vanillin	4		9,79
Propionaldehyd	5		9,69
Furfural	6		9,66
Coniferylaldehyd	8		9,62; 9,60

4.1.3 Ergebnisse der Carbonyltitration

Die Carbonyltitration ist eine etablierte Methode, um Aldehyde und Ketone in FPBO zu quantifizieren. Die Carbonyle werden dabei in Summe erfasst, sodass die Ergebnisse der Carbonyltitration die der $^1\text{H-NMR}$ Messungen des vorherigen Abschnitts 4.1.2 ergänzen. Der so bestimmte zeitliche Verlauf der Carbonylkonzentration $b_{\text{Ald+Ket}}$ ist in Abbildung 25 wiedergegeben. Vor dem künstlichen Alterungsprozess enthält das FPBO $4,8 \text{ mmol g}^{-1}$ Carbonyle und liegt damit im üblichen Bereich zwischen $4\text{-}6 \text{ mmol g}^{-1}$ für FPBO.^{54,55} Die größte Abnahme findet zu Beginn des Alterungsprozesses innerhalb der ersten 4 Stunden statt. Die ursprüngliche Konzentration verringert sich dabei um 9%. Danach kann keine weitere Abnahme der Carbonylkonzentration mehr beobachtet werden. Zusammen mit den $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnissen folgt daraus, dass im Gegensatz zu den Aldehyden ein Grenzwert innerhalb von 48 h Stunden erreicht wird. Ein großer Teil der Ketone ist stabil und die Carbonyle, die auch nach 12 Stunden noch abgebaut werden, können einem noch verbleibenden, kleinen Teil von reaktiven Aldehyden zugeschrieben werden, der sich jedoch nicht signifikant auf die Gesamtcarbonylkonzentration auswirkt und im Messfehler der Carbonyltitration liegt.

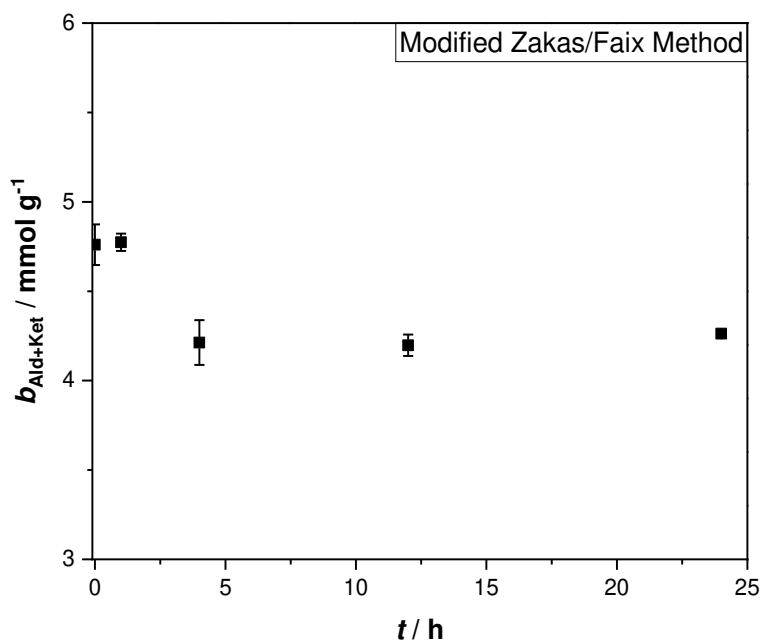


Abbildung 25: Carbonylkonzentration in FPBO (PYTHON, Laubholz) bestimmt durch Carbonyltitration während des Alterungsprozesses bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$

4.2 Stabilisierung von FPBO mit CO₂

4.2.1 Ergebnisse der Dichtemessungen

In diesem Abschnitt wird die Dichte von FPBO und FPBO-Mischungen mit Modellsubstanzen bei 50 °C bestimmt, damit eine mögliche Volumenexpansion bei den Messungen der CO₂-Löslichkeit im nächsten Abschnitt berücksichtigt werden kann. Es wurde das FPBO (bioliq, Miscanthus) verwendet. Nach der Messung wurde eine Sichtprüfung einer ähnlichen Flüssigkeitsmischung vorgenommen, um einen sichtbaren Dichtegradient in Form einer Phasenseparation ausschließen zu können. Nach der Vorstellung der Messergebnisse zur Dichte werden die Ergebnisse für Modellmischungen mit den Hansen-Löslichkeitsparametern der Modellsubstanzen in Bezug gesetzt, um auf die Ausprägung der Dichtegradienten einzugehen. Am Ende wird die Kalibrierung des Messsystems beschrieben.

Für die Sichtprüfung wird die jeweilige, zuvor gut durchmischte Flüssigkeit für 24 Stunden in einem 100 mL-Messzylinder gelagert. 24 Stunden entsprechen der notwendigen Messdauer während der Dichtemessung, sodass hierdurch ein Eindruck über einen möglichen Dichtegradienten während der Dichtemessung erhalten wird. Das ist wichtig, weil diese im oberen Flüssigkeitsteil stattfindet und die Flüssigkeit deshalb relativ homogen

Tabelle 9: Qualitative Bewertung der Phasenstabilität durch Lichtdurchlässigkeit und Entwicklung eines Bodensatzes in FPBO (bioliq, Miscanthus) und dazugehörige FPBO-Mischungen

Flüssigkeit	Lichtdurchlässigkeit	Bodensatz
100,0 Gew.-% FPBO	Nein	Nein
50,0 Gew.-% FPBO + 50,0 Gew.-% Acetol	Nein	Nein
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% Acetol	Nein	Nein
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Acetol	Nein	Nein
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% Essigsäure	Nein	Nein
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Essigsäure	Nein	Nein
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% Furfural	Nein	Nein
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Furfural	Nein	Nein
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% Guajakol	Nein	Nein
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Guajakol	Nein	Nein
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% H ₂ O	Ja	Ja
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% H ₂ O	Nein	Ja

sein sollte. Die Sichtprüfung läuft in zwei Stufen ab. Nach der Wartezeit von 24 h wird überprüft, ob Licht einer handelsüblichen Taschenlampe durch den mit der schwärzlichen Flüssigkeit gefüllten Messzylinder tritt. Anschließend wird durch Schräghalten des Zylinders festgestellt, ob sich ein Bodensatz gebildet hat.

Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der Sichtprüfung. Diese ergaben, dass nur FPBO-Mischungen mit einem zusätzlich zugegebenen Wasseranteil einen sichtbaren Dichtegradienten aufweisen, erkennbar durch einen Bodensatz. Für die Mischung mit dem höheren Wasseranteil von 25 Gew.-% zeigte sich zudem, dass die obere Phase lichtdurchlässig war. Demnach besitzen diese beiden Mischungen eine deutlich sichtbare Phasenseparation. Deshalb wird nur die Dichte von einer FPBO-Mischung mit 12,5 Gew.-% Wasser bestimmt, nicht wie bei den FPBO-Mischung mit organischen Modellsubstanzen bei einem Anteil von 25-50 Gew.-%.

Für die anderen Mischungen mit einer organischen Modellsubstanz zeigte sich kein offensichtlicher Dichtegradient. Da bei den Dichtemessungen mit 1:1-Mischungen gearbeitet wird und die organischen Modellsubstanzen die Phasenstabilität verbessern, liegt nahe, dass diese Mischungen sehr wahrscheinlich einen sehr geringen Dichtegradienten aufweisen. Dennoch kann auch hier nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass sich in einigen dieser Mischungen innerhalb von 24 h Standzeit ein Dichtegradient aufbaut,

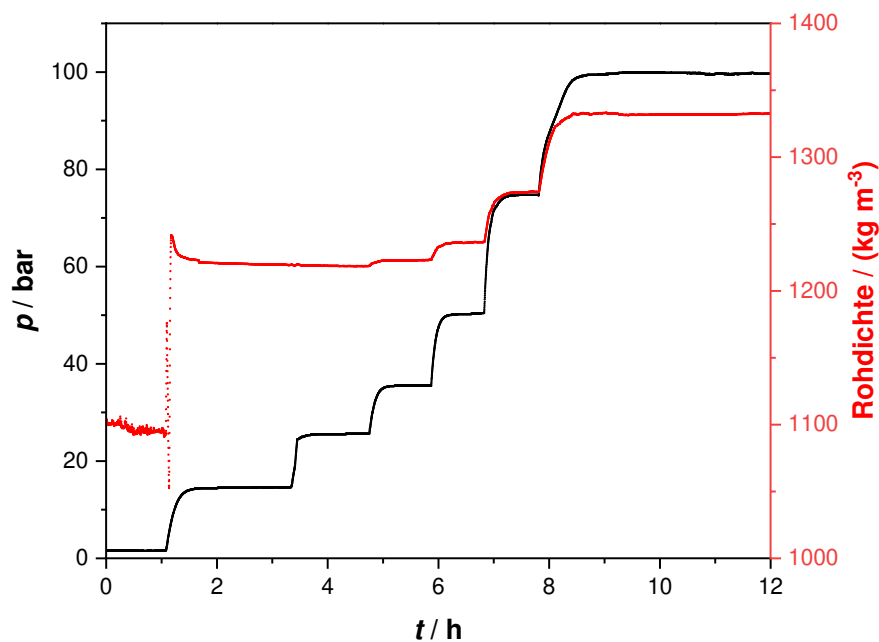


Abbildung 26: Dichtemessung von FPBO (bioliq, Miscanthus) unter CO₂-Druck. Die rote Linie zeigt die Entwicklung der Rohdichte und die schwarze den jeweiligen Druck. Die Angabe der Rohdichte erfolgt nach der Gerätekalibrierung.

weshalb die Gesamtdichte der Flüssigkeit durch eine Messung im oberen Bereich der Flüssigkeit unterschätzt werden kann.

Die Dichte von der mit CO₂-gesättigten Flüssigkeit wurde bei verschiedenen CO₂-Drücken bis 100 bar bei 25 °C bestimmt. Eine exemplarische Messung hierfür ist in Abbildung 26 für FPBO dargestellt. Hier ist zu erkennen, wie der CO₂-Druck stufenweise erhöht wurde. Die Dichte passt sich dann den geänderten Bedingungen an, sodass sich für diese ähnlich wie für den Druck einzelne Plateaus bilden, aus denen die Dichte bei einem bestimmten Druck bestimmt werden kann. Auffällig bei dieser Messung, aber auch bei Messungen mit FPBO-Mischungen, ist, dass zwischen 1 bar und 15 bar CO₂-Druck häufig eine besonders große Änderung der Dichte messbar ist.

Alle Messungen sind in Abbildung 27 dargestellt und können dort miteinander verglichen werden. Die Dichtebestimmung mit Wasser unter CO₂-Druck dient als weitere Kalibrierung, um so die Messgüte mit variiertem CO₂-Druck zu erhöhen, weil sich die Gerätekalibrierung nur auf Umgebungsdruck bezog (vgl. Abschnitt 3.3.1). Mit den daraus ermittelten Faktoren für die Drücke 1, 15, 25, 50, 75 und 100 bar wird aus den gemessenen Plateaus der Rohdichte, die tatsächliche Dichte berechnet. Um dieses Vorgehen zu überprüfen, wurde auch die Dichte von Acetol bei 1 bar CO₂ nach dieser zweiten Kalibrierung ermittelt und die so ermittelte Dichte zeigte eine gute Übereinstimmung mit der angegebenen Dichte des Herstellers. Die Bestimmung der Dichte von FPBO ist in Abbildung 27c dargestellt. Die Messpunkte bei einem Druck von 15 bar und 35 bar folgen aus zwei Messungen, die übrigen Messpunkte aus acht Messungen. Wie man dort erkennt, steigt die Dichte ab einem Druck von 50 bar leicht an. Vergleicht man diese mit den Dichten der FPBO-Mischungen, fällt auf, dass die Dichte von FPBO und den Mischungen sehr ähnlich ist. Berücksichtigt man die Anfangsdichte nicht, dann beträgt die Abweichung maximal 60 kg m⁻³.

Zur Interpolation der experimentellen Daten zwischen 15-100 bar werden die Ansätze in den Gl. (32)-(34) verwendet. Die Anpassungsparameter a_{Fit} , b_{Fit} , c_{Fit} sind in Tabelle A3 im Anhang zusammen mit dem jeweiligen Ansatz vermerkt.

$$y = a_{\text{Fit}} x + b_{\text{Fit}} \quad (32)$$

$$y = \exp(a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}}x + c_{\text{Fit}}x^2) \quad (33)$$

$$y = a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}} \cdot \exp(c_{\text{Fit}} x) \quad (34)$$

Hinsichtlich des Dichteunterschieds zwischen 1 bar und 15 bar sind in Abbildung 27 besonders die Mischungen mit Guajakol und Wasser auffällig. Die Mischung mit Guajakol zeigt keinen Unterschied, die Mischungen mit Wasser dagegen einen sehr ausgeprägten.

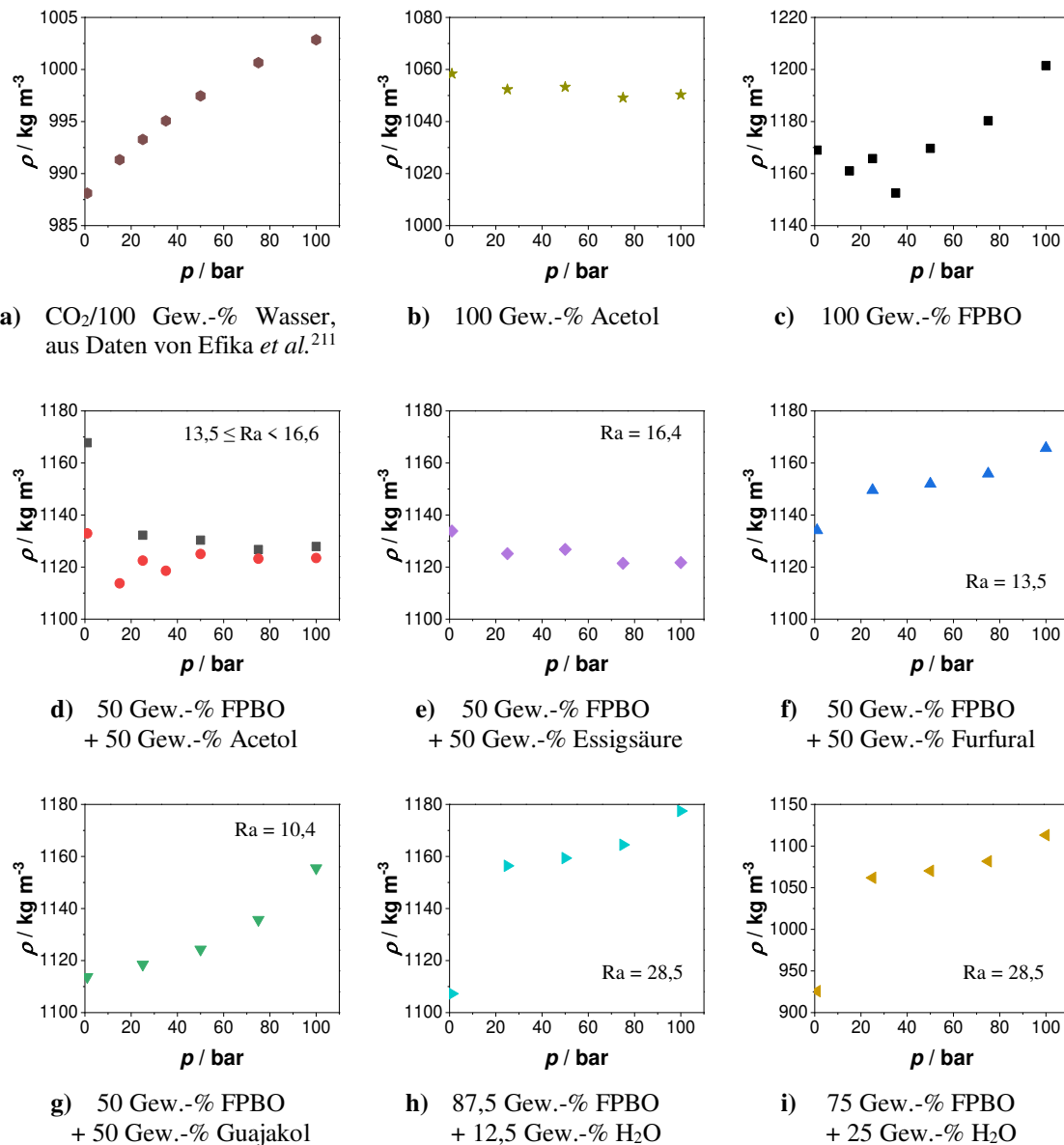


Abbildung 27: Dichte von Acetol, FPBO und FPBO-Mischung mit Modellsubstanzen unter CO_2 -Druck bis 100 bar bei $50\text{ }^\circ\text{C}$

Bei anderen Mischungen weicht die Anfangsdichte leicht vom Dichteverlauf ab. Einen solchen Unterschied konnten auch Hebach *et al.*²¹² bei Dichtemessungen von Wasser gesättigt mit CO_2 bei ähnlichen Messtemperaturen beobachten. Hier stieg innerhalb von 5-10 bar CO_2 -Druck die Dichte stärker an als im darauffolgenden Druckbereich. Dieses Phänomen war umso ausgeprägter, umso niedriger die Temperatur war. Bei diesen Temperaturen ist auch die Dichte von CO_2 am größten. Außerdem konnten sie dabei einen Zusammenhang mit dem Phasenübergang von CO_2 feststellen, der den Dichteanstieg von

Wasser in zwei Regime unterteilt und sich deutlich in ihrem Anstieg unterscheiden.²¹² Ein Phasenübergang von CO₂ findet für die hier durchgeführten Messungen jedoch erst ab 74 bar statt, sodass das beschriebene Phänomen nur eingeschränkt übertragbar ist. Deshalb liegt es nahe, dass noch ein weiterer Effekt den Dichteanstieg bei niedrigem Druck beeinflusst. Auffällig ist hier der Unterschied zwischen der FPBO-Mischung mit Guajakol zu dieser mit Wasser. Da sich diese stark in ihrer Mischbarkeit mit FPBO unterscheiden, wird deshalb überprüft, ob sich die Unterschiede zwischen FPBO-Mischungen auch durch die Hansen-Löslichkeitsparameter erklären lassen. Als Referenz für FPBO wird Holzlignin verwendet, was in Abschnitt 2.1.2 ebenfalls verwendet wurde, um die begrenzte Phasenstabilität von FPBO zu erklären. Angewandt auf die Modellsubstanzen Acetol, Essigsäure, Furfural, Guajakol und Wasser, ergibt sich folgender Trend für die Abstände Ra :

Wasser > Aceton \approx Essigsäure \approx Propanol \approx Ethanol \approx Furfural > Guajakol

Diese Reihenfolge zeigt, dass Wasser den größten Abstand hat und dementsprechend am schlechtesten mit FPBO mischbar ist. Im Gegensatz dazu weist Guajakol den kleinsten Abstand auf und ist wahrscheinlich deshalb am besten mit FPBO mischbar. Die verbliebenen Substanzen haben ähnliche Abstände und befinden sich zwischen Guajakol und Wasser, wobei sie hinsichtlich ihrer Mischbarkeit Guajakol ähnlicher sind. Das zeigt, dass die Hansen-Löslichkeitsparameter auch eine Möglichkeit darstellen, um die Mischbarkeit von Substanzen in FPBO qualitativ vorherzusagen. Daraus folgt zudem, dass FPBO durch Stoffe stabilisiert werden kann, wenn diese formal mit Holzlignin mischbar sind. Die Experimente zeigen außerdem, dass FPBO durch CO₂ eventuell stabilisiert wird, wenn der Druck bei mindestens 15 bar liegt.

Zuletzt werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der druckabhängigen Kalibrierung, die auf der Gerätekalibrierung aufbaut, dargestellt. Die experimentellen Daten werden mit diesen von Efika *et al.*²¹¹ verglichen, die beide in Abbildung 28 grafisch dargestellt sind. Für 15, 25, 35, 50, 75 und 100 bar wurden die experimentellen Rohdichten durch einen Kalibrierfaktor in die tatsächlichen Dichten umgerechnet. Auf diese Weise ist die Anpassungskurve in Abbildung 28b der in Abbildung 28a sehr ähnlich, die beide aus dem Ansatz in Gl. (33) folgen. Die Kalibrierfaktoren sind im Anhang in Tabelle A4 aufgeführt. Die Fehlerbalken entsprechen der halben Spannweite, wenn zwei Messungen durchgeführt wurden und bei mehreren Messungen der Standardabweichung. Die Abweichung ist ebenfalls in Tabelle A4 im Anhang zu finden.

4.2.2 Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen

4.2.2.1 Wasser, *n*-Butanol, Acetol und FPBO

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Ergebnisse für die CO₂-Löslichkeit in den Flüssigkeiten Wasser, *n*-Butanol, Acetol und FPBO (Miscanthus) vorgestellt, die in allen Fällen als Massenanteil w_{CO_2} angegeben wird. Alle Messreihen wurden bei einer Temperatur von 50 °C und einem Druckbereich von 20-100 bar durchgeführt. Es wird auf die Bestimmung der Eingangsgrößen und auf die Korrektur m_V eingegangen.

Als Eingangsgröße wird hier jede Größe bezeichnet, die in Gl. (21) zur Berechnung von m_{CO_2} eingeht. Das schließt die CO₂-Dichten am Anfang $\rho_{\text{CO}_2,0}$ und am Ende $\rho_{\text{CO}_2,E}$ des Versuchs, die Volumina des Reservoirs V_R und der Gleichgewichtszelle V_G , die Masse m_L der Flüssigkeit und deren Dichte am Ende des Versuchs $\rho_{L,E}$ und die Korrektur m_V ein. Diese Größen sind in Tabelle 10 mit ihrer jeweiligen Bestimmung zusammengefasst.

Außerdem werden in diesem und den folgenden Teilabschnitten alle druckabhängigen CO₂-Löslichkeitsergebnisse in einer Flüssigkeit mit einer Näherungsfunktion zusammengefasst, weil sie zusammen eine Messreihe darstellen. Als Näherungsfunktionen werden die Ansätze in Gl. (23) und (24) verwendet.

Tabelle 10: Eingangsgrößen zur Berechnung von w_{CO_2}

$\rho_{\text{CO}_2,0}$	Berechnet aus p_0 und T_0 mittels Referenz-Zustandgleichung von Span-Wagner ^{130,185}
$\rho_{\text{CO}_2,E}$	Berechnet aus p_E und T_E mittels Referenz-Zustandgleichung von Span-Wagner ^{130,185}
$\rho_{L,E}$	Wasser, Näherungsfunktion an Literaturdaten ²¹¹ : $\rho_{M,\text{Wasser}} = \exp(6,900 + 2,264 \cdot 10^{-4} \cdot p_E - 7,862 \cdot 10^{-7} \cdot p_E^2)$ <i>n</i> -Butanol, Näherungsfunktion an Literaturdaten ²¹³ : $\rho_{M,\text{Butanol}} = \exp(0,08481 \cdot p_E + 789,049)$ Acetol, FPBO, Mischungen mit FPBO, Näherungsfunktionen auf Basis der experimentellen Daten dieser Arbeit: Siehe Anhang A2, Tabelle A3)
m_L	Bestimmt durch Einwaage in Gleichgewichtszelle
m_V	Unterkritischer Bereich: $m_V = -4,566 \cdot 10^{-4} + 6,090 \cdot 10^{-5} \cdot p_E$ Überkritischer Bereich: $m_V = 1,333 \cdot 10^{-2} + (-105,5) \cdot \exp(-0,1268 \cdot p_E)$ Falls die Messzeit <12 Stunden ist, wird mit einem um 10% verminderten m_V gerechnet.
V_R, V_G	Konstanten, einmal ermittelt durch die Geometrie der Apparatur

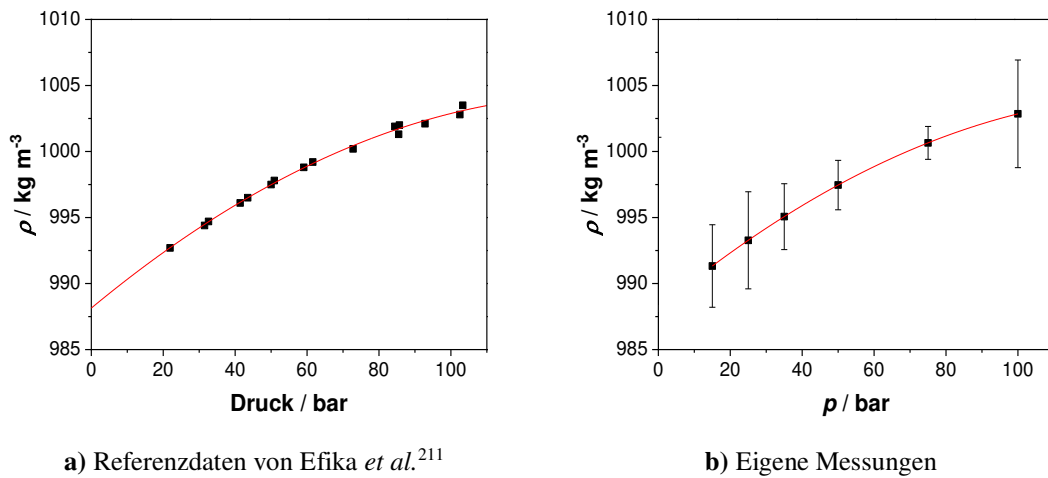
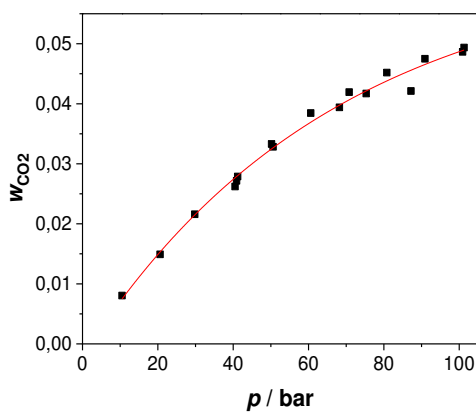


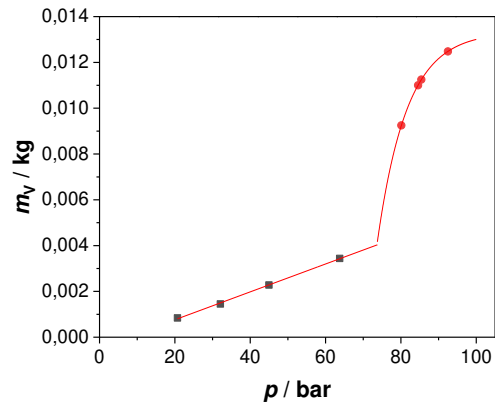
Abbildung 28: Dichtebestimmung von Wasser unter CO_2 -Druck

In Abschnitt 3.3.2.2 wurde vorgestellt, wie die Korrektur m_V ermittelt wird. Diese Größe bietet eine druckabhängige Korrektur der CO_2 -Bilanz und wurde auf Basis einer Messreihe zur CO_2 -Löslichkeit in Wasser bestimmt. Die erhaltenen Werte für die Korrektur m_V sind in Abbildung 29b aufgetragen. Wie auch dort gut zu sehen, ist die Korrektur m_V abhängig vom Druck und eingeschränkt von der Messzeit. Deshalb werden nur die Messungen mit einer Messzeit, länger als 12 Stunden, zur Ermittlung der Korrektur verwendet. Aufgrund des unterschiedlichen Verhaltens der Korrektur im unterkritischen und überkritischen Bereich von CO_2 werden zwei Näherungsgleichungen zur Beschreibung aufgestellt: Die erste bezieht sich auf den Bereich für einen Druck $<73,75$ bar und die zweite auf den Bereich $\geq 73,75$ bar. Auch sie sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Ergebnisse für Wasser, *n*-Butanol, Acetol und FPBO sind in Abbildung 30 dargestellt. Hier wird die CO_2 -Löslichkeit gegen den Druck p_E am Ende des Versuchs aufgetragen und mit der Variablen p bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen den Messpunkten wird durch eine rote Linie verdeutlicht, die sich mit einer Anpassungsfunktion aus dem exponentiellen Ansatz aus Gl. (24) ergibt. Zur Erstellung der Anpassung wird auch der Nullpunkt berücksichtigt. Einzelwerte für die Messpunkte und die Variablen a_{Fit} , b_{Fit} und c_{Fit} der Anpassungsfunktionen sind im Anhang in Tabelle A5 und in Tabelle A7 aufgeführt.



a) Literaturwerte für Wasser^{146,186,187}



b) Korrekturfaktoren m_V

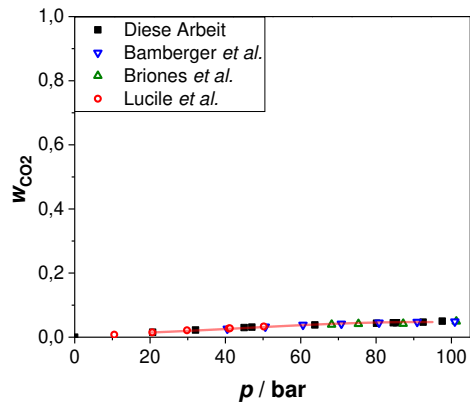
Abbildung 29: Bestimmung der Korrekturfaktoren m_V mit Literaturwerten für die CO₂-Löslichkeit in Wasser als Referenz

Abbildung 30 zeigt zudem, dass Wasser von den untersuchten Stoffsystemen am wenigsten CO₂ löst und *n*-Butanol am meisten. Acetol verhält sich ähnlich wie *n*-Butanol, löst aber insgesamt weniger CO₂. Das Löslichkeitsverhalten von CO₂ in FPBO unterscheidet sich dagegen stark von dem in reinen Substanzen. Im unterkritischen Bereich wird sehr wenig CO₂ gelöst, im überkritischen Bereich hingegen relativ viel, sodass die CO₂-Löslichkeit in diesem Bereich mit der in Acetol vergleichbar wird.

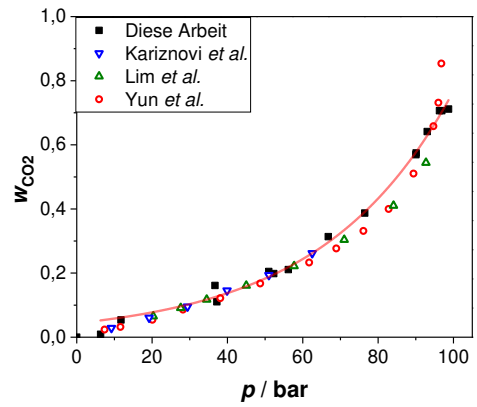
Für Wasser und *n*-Butanol liegen Literaturdaten für die CO₂-Löslichkeit vor, die ebenfalls in Abbildung 30a und Abbildung 30b eingezeichnet sind. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Messungen. Für die Berechnung der CO₂-Löslichkeit in *n*-Butanol aus den experimentellen Daten wurde außerdem die *n*-Butanoldichte von Zúñiga-Moreno *et al.*²¹³ verwendet. Aus den so ermittelten Werten für Wasser und *n*-Butanol ergibt sich deshalb eine erste Aussage über die Güte der Messergebnisse. Weiteres über Richtigkeit und Präzision folgt in Abschnitt 5.

Insgesamt unterscheidet sich die CO₂-Löslichkeit von FPBO demnach wenig in der Größenordnung von der Löslichkeit anderer Substanzen, aber das Löslichkeitsverhalten von CO₂ in FPBO unterscheidet sich deutlich von diesen. Über den gesamten Druckbereich betrachtet, ergibt sich folgender Trend für die CO₂-Löslichkeit in aufsteigender Reihenfolge:

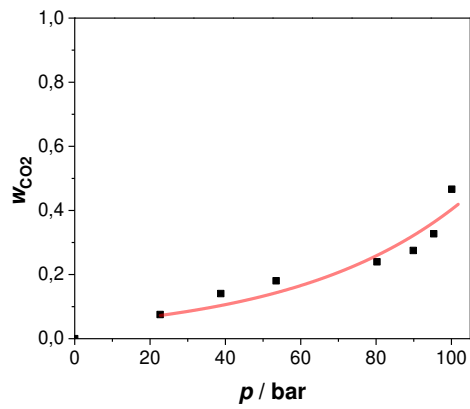
$$w_{\text{CO}_2} (\text{Wasser}) < w_{\text{CO}_2} (\text{FPBO}) < w_{\text{CO}_2} (\text{Acetol}) < w_{\text{CO}_2} (n\text{-Butanol})$$



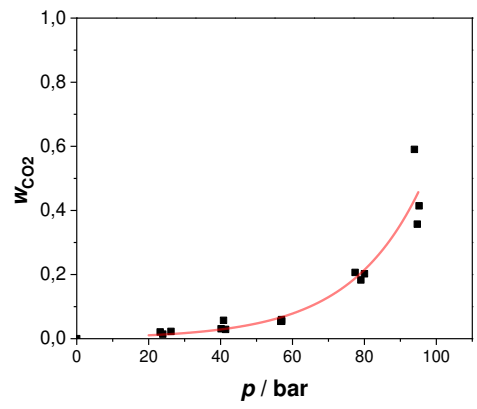
a) Wasser^{146,186,187}



b) *n*-Butanol^{147,214,215}



c) Acetol



d) FPBO

Abbildung 30: CO₂-Löslichkeit in Wasser, *n*-Butanol, Acetol und FPBO

4.2.2.2 Pyrolyseölmischungen mit Modellsubstanzen

Die Messergebnisse in diesem Abschnitt bauen auf der CO₂-Löslichkeit in FPBO auf. Die Auswertung erfolgt analog zum vorherigen Abschnitt. Im Unterschied zu diesem werden keine Reinsubstanzen benutzt und FPBO ausschließlich in Mischungen betrachtet, die mit jeweils einer Modellsubstanz aufgestockt sind, um den Einfluss einzelner Stoffe auf das Löslichkeitsverhalten einschätzen zu können. Eine Modellsubstanz für FPBO wurde durch die folgenden Kriterien ausgewählt:

1. Sie kommt in vielen FPBO mit mindestens 1 Gew.-% vor.
2. Sie besitzt strukturelle Merkmale, aufgrund derer sie mindestens eine typische Substanzklasse in FPBO repräsentiert.
3. Sie muss mit FPBO eine stabile Mischung bilden, damit eine Messung der CO₂-Löslichkeit möglich ist.

Unter Berücksichtigung dieser Kriterien werden Modellsubstanzen so ausgewählt, dass sie möglichst viele Substanzklassen repräsentieren. Auf diese Weise wurden Acetol, Essigsäure, Furfural, Guajakol und Wasser ausgewählt. Sie sind die Modellsubstanzen, mit denen die zehn Modellmischungen in Tabelle 11 dargestellt wurden. Sie weisen die Massenverhältnisse m (FPBO): m (Modellsubstanz) 1:1, 3:1 und 7:1 auf.

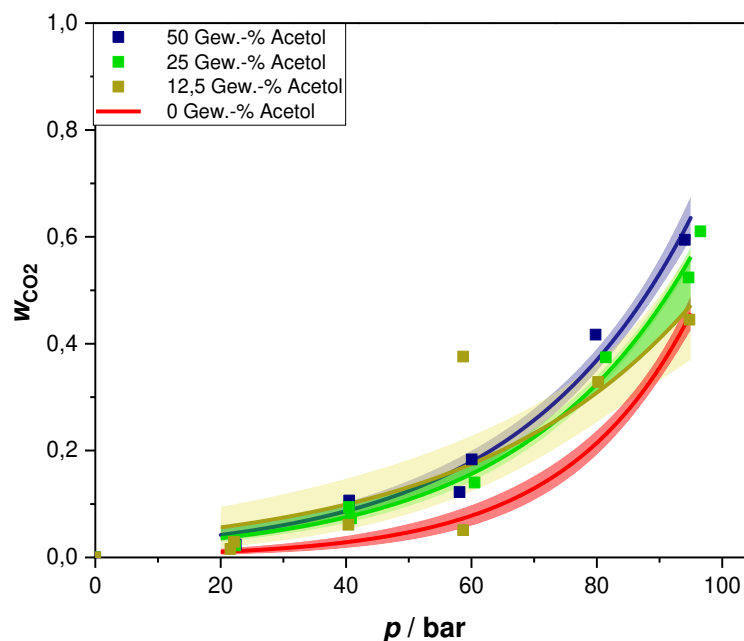
Die Modellsubstanz Acetol steht für die Carbonylverbindungen. Essigsäure repräsentiert die Säuren, weil sie in vielen FPBO die häufigste Säure darstellt. Furfural ist der Vertreter für die Substanzklasse der Furfurale, die ebenso zu den Carbonylen gezählt werden kann. Da Furfurale in FPBO jedoch eine Vielzahl an Verbindungen mit strukturellen Merkmalen von Furfuralen ausweisen, werden sie gesondert eingeordnet. Guajakol ist der Stellvertreter für die Aromaten, und Wasser hat eine besondere Rolle in FPBO, weil es in großen Mengen vorkommt und anorganisch ist. Wegen seiner Struktur unterscheidet es

Tabelle 11: Übersicht über die verwendeten Mischungen mit FPBO und deren Mischungsverhältnisse

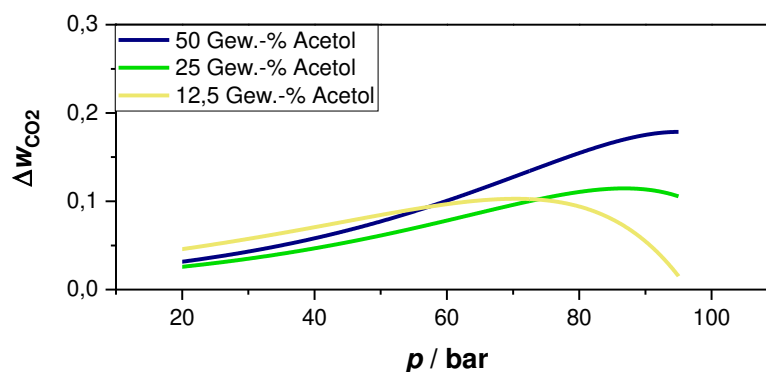
Anteil Modellsubstanz	50,0 Gew.-%	25,0 Gew.-%	12,5 Gew.-%
Acetol	Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3
Essigsäure		Mischung 4	Mischung 5
Furfural		Mischung 6	Mischung 7
Guajakol		Mischung 8	Mischung 9
Wasser			Mischung 10

sich auch in seinen zwischenmolekularen Kräften von anderen Substanzen in FPBO, die sich in Form von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken zeigen und polarer und stärker als die Wechselwirkungen anderer Bestandteile in FPBO sind.

Acetol zeigte bereits in den Experimenten der vorherigen Abschnitte Ähnlichkeit mit FPBO. So löst es im überkritischen Bereich ähnlich viel CO_2 und eine Mischung aus gleichen Massenanteilen FPBO und Acetol zeigt keine messbare Dichteänderung, wenn



a) Absolute CO_2 -Löslichkeit



b) Relative CO_2 -Löslichkeit (absolute Löslichkeit in der Mischung minus absolute Löslichkeit in FPBO)

Abbildung 31: Darstellungen zur absoluten und relativen CO_2 -Löslichkeit in Mischungen aus FPBO und 50, 25 und 12,5 Gew.-% in Acetol und reinem FPBO

sich CO₂ löst. Aufgrund der guten Löslichkeit von Acetol in FPBO und seiner Ähnlichkeit wurden drei zusätzliche Modellmischungen für Acetol angefertigt und deren CO₂-Löslichkeit gemessen, um zu beurteilen, wie sich der Acetolanteil auf die CO₂-Löslichkeit auswirkt.

Die resultierende Löslichkeit ist für alle Modellmischungen mit Acetol in Abbildung 31a für den Druckbereich 20-100 bar aufgetragen. Wie im vorherigen Abschnitt kennzeichnen die Linien die jeweiligen Ausgleichsfunktionen und fassen damit die Messwerte einer Messreihe zusammen, sodass ein einfacherer Vergleich möglich ist.

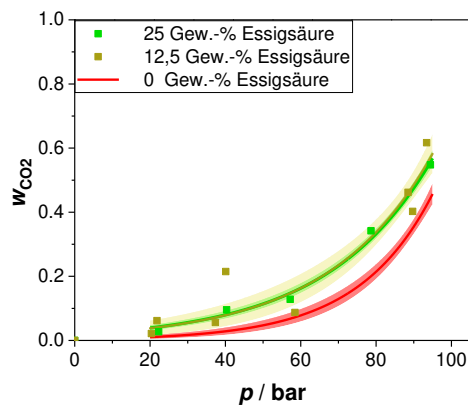
Im Vergleich zu FPBO lösen alle Mischungen mit Acetol mehr CO₂. Außerdem löst die Mischung mit einer zunehmenden Menge an Acetol auch mehr CO₂. Am höchsten ist die CO₂-Löslichkeit oberhalb des kritischen Punktes von CO₂. Darunter unterscheiden sich die Messreihen nicht signifikant. Die Mischung mit 50 Gew.-% Acetol löst ca. 50% mehr CO₂ als reines FPBO und die Mischung mit 25 Gew.-% Acetol ca. 30% mehr CO₂. Die Mischung mit 12,5 Gew.-% löst im unterkritischen Bereich (von CO₂) zwar ähnlich viel CO₂ wie die beiden anderen Mischungen, im überkritischen Bereich nähert sich seine Löslichkeit aber der von FPBO an. Diese relativen Unterschiede gehen deutlich aus Abbildung 31b hervor, in der die CO₂-Löslichkeit der Mischung abzüglich der CO₂-Löslichkeit in FPBO aufgetragen ist.

Die Ergebnisse für die CO₂-Löslichkeit in Modellmischungen mit Essigsäure, Furfural, Guajakol und Wasser sind in Abbildung 32 dargestellt. Auch hier ist die absolute CO₂-Löslichkeit der relativen Änderung durch Abzug der CO₂-Löslichkeit in FPBO gegenübergestellt. Grundsätzlich sind sie den Messreihen mit Acetol ähnlich. Wie die Mischungen mit Acetol lösen sie mehr CO₂ als FPBO und die Modellmischungen mit 25 Gew.-% Essigsäure, Furfural bzw. Guajakol lösen maximal 30% mehr CO₂ als FPBO abhängig vom jeweiligen Druck. Die CO₂-Löslichkeit in Furfural und Guajakol steigt ebenfalls mit dem Anteil der Modellschubstanz.

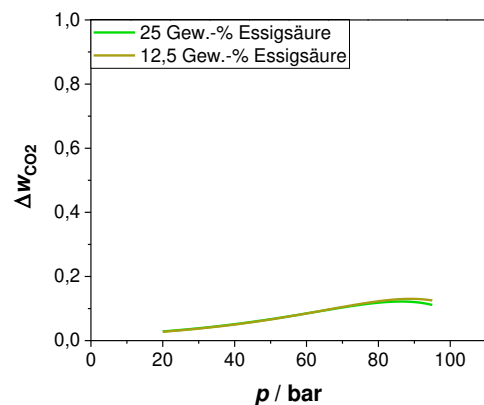
Auch ähnlich wie die Modellmischung mit 12,5 Gew.-% Acetol strebt die CO₂-Löslichkeit in den anderen organischen Modellmischungen mit 12,5 Gew.-% gegen die CO₂-Löslichkeit in FPBO. Nur die Modellmischung mit 12,5 Gew.-% Essigsäure zeigt diese Tendenz erst ab ca. 100 bar. Diese Messreihe verhält sich insgesamt wie die Mischung mit 25 Gew.-% Essigsäure und ist von dieser nicht unterscheidbar. Die CO₂-Löslichkeit in Mischungen mit Guajakol und Furfural unterscheidet sich darin, dass die Modellmischungen mit Guajakol sich bereits bei etwas niedrigerem Druck der CO₂-Löslichkeit in FPBO annähert.

Anders als die Modellmischung mit organischen Modellschubstanz verhält sich die Mischung mit 12,5 Gew.-% Wasser. Hier löst sich nur im unterkritischen Bereich (von CO₂)

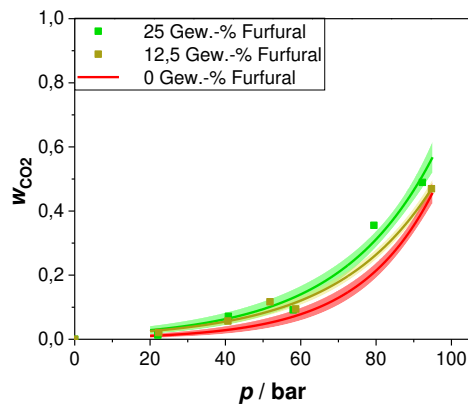
etwas mehr CO_2 als in FPBO. Im überkritischen Bereich nähert sich die Löslichkeit schnell der in FPBO an und löst bei 100 bar etwas weniger CO_2 als FPBO. Einzelwerte der CO_2 -Löslichkeit finden sich in Anhang A3 in den Tabellen A7-A10.



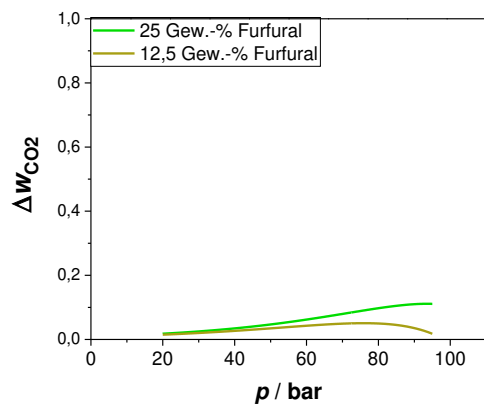
a) Absolute CO_2 -Löslichkeit mit Essigsäure



b) Relative CO_2 -Löslichkeit mit Essigsäure im Vergleich zu FPBO

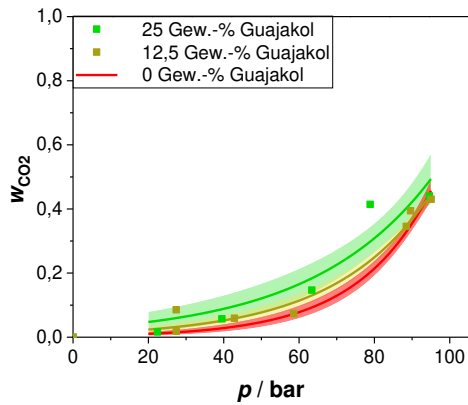


c) Absolute CO_2 -Löslichkeit mit Furfural

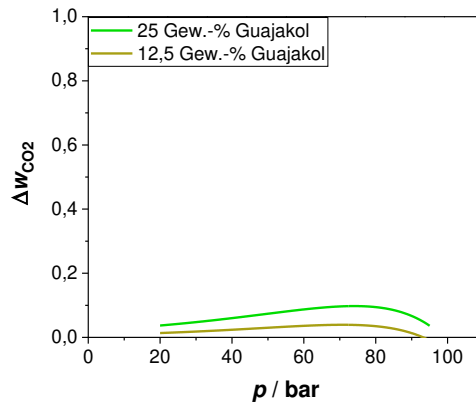


d) Relative CO_2 -Löslichkeit mit Furfural im Vergleich zu FPBO

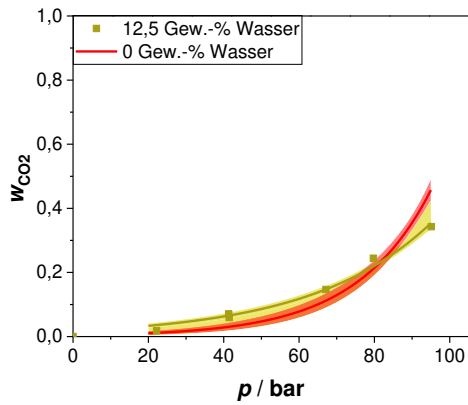
Abbildung 32: Darstellungen zur CO_2 -Löslichkeit in aufgestockten Mischungen aus FPBO, die 25 und 12,5 Gew.-% einer zusätzlichen organischen Modellsubstanz (Essigsäure, Furfural) enthalten



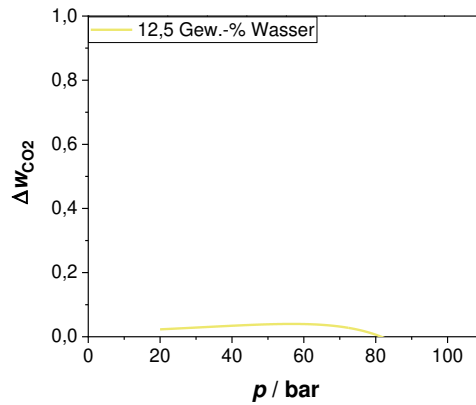
e) Absolute CO₂-Löslichkeit mit Guajakol



f) Relative CO₂-Löslichkeit mit Guajakol im Vergleich zu FPBO



g) Absolute CO₂-Löslichkeit mit Wasser



h) Relative CO₂-Löslichkeit mit Wasser im Vergleich zu FPBO

Fortsetzung von Abbildung 32: Darstellungen zur CO₂-Löslichkeit mit aufgestockten Mischungen, die FPBO und Guajakol (25 und 12,5 Gew.-%) und FPBO mit Wasser (12,5 Gew.-%) enthalten

4.3 Einfache Messabweichungen

4.3.1 Carbonylbestimmungen

Der zeitabhängige Abbau von Carbonylen in FPBO ist titrimetrisch und mit zwei NMR-Methoden beobachtet worden. Das ursprüngliche FPBO war zu diesem Zweck in 24 Teilproben aufgeteilt und in einem GC-Ofen bei 80 °C gealtert worden. Nach Ablauf eines festgelegten Zeitintervalls wurde die Carbonylkonzentration in jeweils drei Proben quantifiziert. Messabweichungen bei der Carbonylbestimmung können deshalb in der Gewinnung der Proben, Probenvorbereitung, der Messung und Auswertung liegen. Sie werden durch die Standardabweichung bei der Mittelung der Messwerte berücksichtigt.

Kritische Schritte bei der Probenvorbereitung können die Homogenisierung der Originalprobe, Aliquotierung und Alterung im GC-Ofen darstellen. Weil die Proben sowohl für die Carbonyltitration als auch für die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen verwendet werden, beeinflusst die Herstellung der Proben die Endergebnisse beider Verfahren. Durch eine geringe Probenmenge, die leicht zu homogenisieren ist, und der Nutzung eines GC-Ofens können Messabweichungen durch diesen Schritt jedoch minimiert werden. GC-Öfen weisen eine sehr geringe Temperaturverteilung im Innenraum auf und können die Zieltemperatur sehr genau ansteuern.

Die Reaktionen, die bei der Carbonyltitration ausgenutzt werden, sind auch in FPBO sehr spezifisch, sodass systematische Abweichungen ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.3.3). Deshalb wird bei der Carbonyltitration der Ablesefehler der Bürette von 0,1 mL als Abweichung bei der Bestimmung des Äquivalenzpunkts angenommen. Die Standardabweichung liegt bei 1-3% und kann durch den Ablesefehler erklärt werden.

Für die Bestimmung mit $^1\text{H-NMR}$ ist die Probenvorbereitung einfacher als für die Carbonyltitration, sie besitzt aber eine anspruchsvollere Auswertung, weil die Phasen- und Basislinienkorrektur nach Augenmaß erfolgt, genauso wie die Integration des Aldehydbereichs. Außerdem ist die eingesetzte Probenmenge für die $^1\text{H-NMR}$ -Messung nur halb so groß.

Die Messabweichung hier wird auch als Standardabweichung wiedergegeben, in welche die Messergebnisse der drei Proben mit der gleichen Alterungsdauer eingegangen sind. Sie ist ein Maß für die Präzision der drei Messmethoden. Für die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei 400 MHz beträgt die Standardabweichung 4-9% und 4-13% für die Messungen bei 44 MHz.

Die Aldehydkonzentrationen gemessen bei 44 MHz sind um ca. 25% kleiner als die bei 400 MHz und liegen über der Standardabweichung dieses Verfahrens. Das zeigt sich auch

im Paritätenplot in Abbildung 33, in dem die berechnete Aldehydkonzentration aus den Spektren bei 44 MHz gegen die korrespondierende Konzentration aus den Spektren bei 400 MHz aufgetragen ist. Die Abweichung ergibt sich für alle Messwerte, weshalb es sich um eine systematische Messabweichung handelt. Sie liegt wahrscheinlich in der geringeren Auflösung der Spektren gemessen bei 44 MHz begründet, wodurch kleinere Signale nicht mehr vom Rauschen unterscheidbar sind und deshalb nicht in das Integral eingehen.

4.3.2 Messungen zur Viskosität und Grenzflächenspannung

Die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen wurden drei Mal mit einer hohen Wiederholgenauigkeit bestimmt. Oberhalb von 61 °C zeigte sich für die Messungen eine deutliche Streuung, die sich auf Blasenbildung durch gasförmige Produkte von Alterungsreaktionen zurückführen lässt. Die dazugehörige Temperatur wird als Zersetzungstemperatur bezeichnet.¹⁹³ Deshalb wurden zur Auswertung der Viskositätsmessungen immer nur die Messwerte unterhalb der jeweiligen Zersetzungstemperatur berücksichtigt. Die relative Standardabweichung liegt bei maximal 5%.

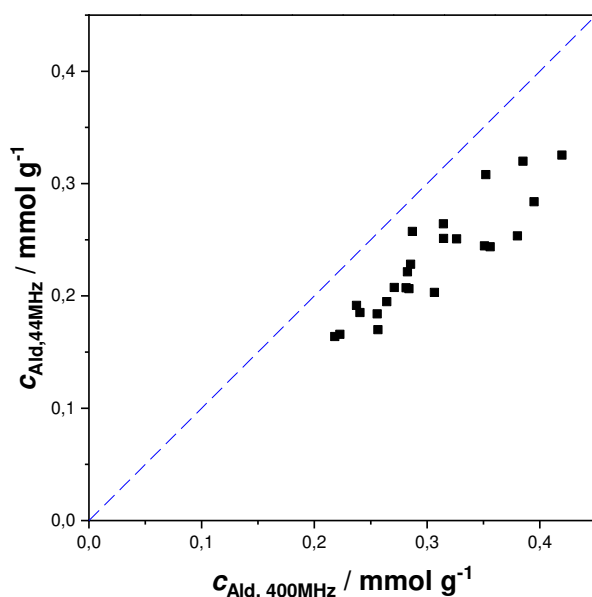


Abbildung 33: Paritätenplot zum Vergleich der Aldehydkonzentrationen durch $^1\text{H-NMR}$ ermittelt bei den Frequenzen 44 und 400 MHz

Die Abweichung zur Bewertung des Einflusses von CO₂ und Ethanol auf die Viskosität von FPBO wurde aus Mehrfachmessungen bestehend aus mindestens drei Messungen ermittelt. Die Standardabweichung ist in Abbildung 19 von Abschnitt 4.1.1 durch Fehlerbalken gekennzeichnet. Sie liegt bei niedrigem Druck bei wenigen Prozent, bei hohem Druck im zweistelligen Prozentbereich.

Für die Abweichung der Messungen der Grenzflächenspannung wird sich an der Veröffentlichung von Knauer *et al.*²⁰⁰ orientiert (vgl. Abschnitt 4.1.1.3). Eine größere Abweichung für FPBO-Proben ist jedoch möglich.

4.3.3 Dichtemessungen

Die Abweichung der Dichte wird mit der Messreihe für FPBO ermittelt, weil die Dichten der CO₂/FPBO-Mischungen sich kaum von den Dichten der Mischungen unterscheiden, obwohl die Modellsubstanzen in den Mischungen einen Anteil von 50 Gew.-% einnehmen. Die Abweichung lag bei maximal 60 kg m⁻³, was 5% der Dichte im Bereich von 1100-1200 kg m⁻³ entspricht. Für Mischungen mit einem geringen Anteil Modellsubstanz wird die Abweichung wahrscheinlich noch kleiner sein, weil dann die Dichte der von FPBO ähnlicher sein wird. Die maximale Abweichung für die Temperatur- und Druckmessung wurde größer gewählt als bei den Löslichkeitsversuchen, weil sich diese Abweichungen weniger auf das Endergebnis ausgewirkt. Die Temperaturabweichung lag bei maximal 2 °C und beim Druck bei 1 bar, wobei sie in den meisten Fällen ca. 0,5 °C und 0,5 bar betrug.

4.3.4 CO₂-Löslichkeitsbestimmung

Die Messabweichung der CO₂-Löslichkeitsbestimmung ist komplex und hängt von verschiedenen Faktoren ab. Da von ihr stark die Relevanz und Diskussion der Messergebnisse abhängt, wird sie im folgenden Abschnitt 5 gesondert behandelt.

5 CO₂-Löslichkeitsbestimmung: Beschreibung und Folgen der Messabweichung

5.1 Vorgehen

Vier Aspekte der Güte der Löslichkeitsmessungen betreffend werden in diesem Abschnitt diskutiert: Das sind die Richtigkeit der Ergebnisse, die Identifizierung der Messgrößen mit dem größten Einfluss auf die Messunsicherheit, die Abschätzung der Messunsicherheit und die Unterscheidbarkeit der Messreihen.

Die Abschätzung der Messunsicherheit wird in Anlehnung an die Leitfäden der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung²¹⁶ und der EURACHEM/CITAC Arbeitsgruppe²¹⁷ durchgeführt, die sich beide am ISO/IEC GUIDE 98-3:2008: *Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*²¹⁸ orientieren. Grundlage ist, dass jedes Messergebnis eine Messabweichung besitzt, die indirekt durch die Messunsicherheit wiedergegeben werden kann. Dabei wird die systematische und zufällige Messabweichung unterschieden.

Wenn eine systematische Messabweichung vorliegt, tritt sie bei jeder Messung auf. Deshalb ist sie vorhersehbar und kann häufig korrigiert werden. Dagegen ist eine zufällige Messabweichung nicht vorhersehbar und lässt sich auf statistische Effekte zurückführen. Sie kann durch Mehrfachmessungen minimiert werden. Wie die systematische und zufällige Messabweichung in die Messunsicherheit eingehen, zeigt Abbildung 34. Es ist zu erkennen, dass sich die Messunsicherheit aus systematischen Messabweichungen unbekannter Ursachen und zufälligen Messabweichungen zusammensetzt. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass die systematischen Messabweichungen in ausreichender Weise bekannt sind und korrigiert werden können, besteht die Messunsicherheit hauptsächlich aus zufälligen Abweichungen. Von dieser Annahme wird im Folgenden ausgegangen, sodass unter der Messunsicherheit die zufällige Messabweichung gemeint ist, die auf den jeweiligen Messwert bezogen wird.

Der erste Punkt, die Diskussion der Richtigkeit, erfolgt mit den Messreihen für Wasser und *n*-Butanol, für die Literaturdaten vorliegen, im Zusammenhang mit systematischen Abweichungen bestimmter Eingangsgrößen. Hieraus kann im Folgenden abgeschätzt werden, wie sich die systematische Abweichung einzelner Messgrößen auf das Messergebnis auswirkt und was die Einführung des empirischen Massenverlusts m_v bezweckt.

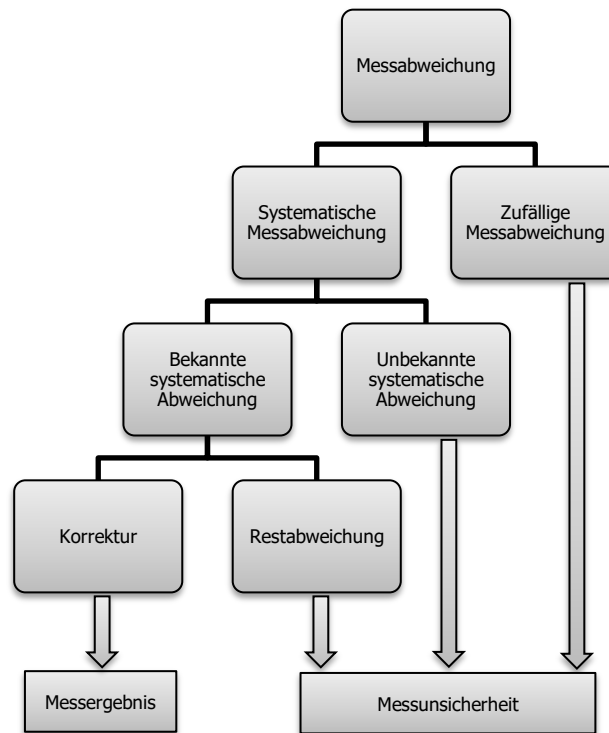


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen Messergebnis, Messabweichung und Messunsicherheit nach Hernla²¹⁹

Der zweite Punkt, die Identifizierung von Messgrößen, die in besonderem Maß, das Endergebnis beeinflussen, erfolgt durch die systematischen und zufälligen Messabweichungen, die auch zur Beschreibung der Richtigkeit und der Messunsicherheit im dritten Punkt verwendet werden. Indem die Auswirkungen von Messabweichungen einzelner Eingangsgrößen verglichen werden, können die Größen identifiziert werden, die den größten Einfluss auf das Endergebnis und dessen Messunsicherheit besitzen. Daraus können anschließend Maßnahmen zur Optimierung des Messverfahrens abgeleitet werden.

Hinter dem letzten Punkt, der Beschreibung der Unterscheidbarkeit von Messreihen, steht letztendlich die Frage, ob und inwiefern sich die Messreihen signifikant voneinander unterscheiden. Eine Messreihe fasst dabei alle druckabhängigen Messergebnisse einer Flüssigkeit zusammen. Zentral ist diese Frage besonders, wenn die Messreihe von FPBO mit den Messreihen der FPBO-Mischungen verglichen wird. Für die Diskussion werden die im vorherigen Abschnitt 4.2.2.2 ermittelten Anpassungsfunktionen der Messreihen verwendet. Diese Art der Beschreibung hat den Vorteil, Messungen über den gesamten Druckbereich zusammenzufassen und zu mitteln. Das erübrigt die Beschreibung aus

Messpunkten innerhalb eines sehr engen Druckbereichs mit Mittelwert und Standardabweichung und reduziert in Konsequenz die Gesamtzahl von Messpunkten, um die Löslichkeit im gesamten Druckbereich adäquat beschreiben zu können.

5.2 Systematische Messabweichung

Für die Richtigkeit werden die Messreihen von Wasser und *n*-Butanol verwendet. Wasser löst sehr wenig CO₂ im Gegensatz zu *n*-Butanol, sodass hierdurch Substanzen als Referenzen verwendet werden, die eine sehr unterschiedliche Löslichkeit besitzen und sehr kleine und sehr große Löslichkeiten abdecken. Die Literaturdaten für Wasser werden als Referenz benutzt, um die Korrektur m_V zu bestimmen. Um einen Eindruck über die Abweichung der Literaturdaten zu erhalten, wurden Daten mehrerer Autoren verwendet, die relativ neuen Datums sind. Da Wasser vergleichsweise wenig CO₂ löst, spielt ein möglicher Massenverlust, der in die Korrektur m_V eingeht, für diese Messreihe eine größere Rolle, weshalb sie zur Ermittlung von m_V benutzt wurde. Die mathematische Näherung zur Beschreibung von m_V führt zu keinen signifikanten Abweichungen von den ermittelten Werten. Die Messungen für Wasser wurden innerhalb von drei Monaten von mehreren Personen durchgeführt, was auf die gute Reproduzierbarkeit von m_V hinweist.

Die Ergebnisse der Messreihe und der abgebildete Trend für *n*-Butanol zeigen eine große Übereinstimmung mit den Referenzdaten. Für den Druckbereich 70-90 bar liegen die Messdaten um ca. 10% höher als die Literaturdaten^{147,214,215}.

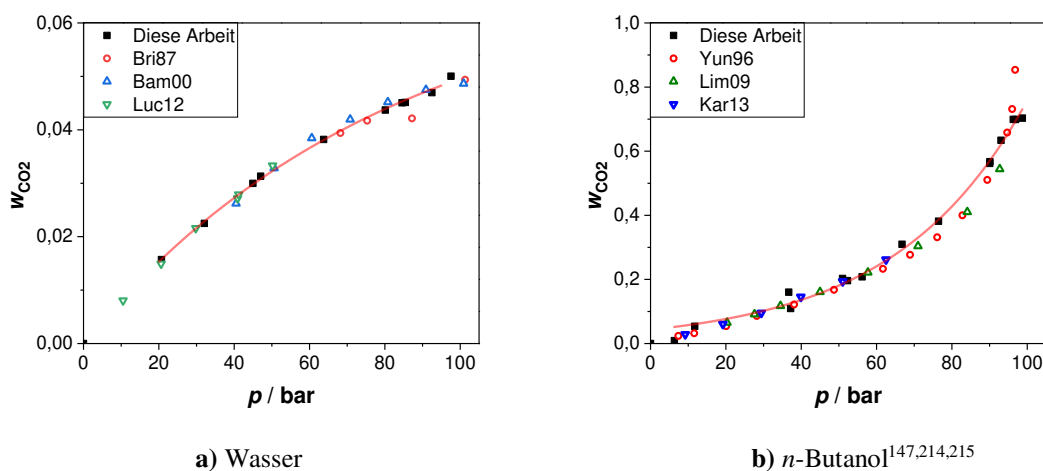


Abbildung 35: Vergleich der CO₂-Löslichkeit in Wasser und *n*-Butanol mit Literaturwerten

Tabelle 12: Eingehende Abweichungen, um die Auswirkung einer Eingangsgröße auf die systematische Abweichung des Endergebnisses zu bewerten

	Beschreibung	Abweichung
$\rho_{\text{CO}_2,0}$	Dichte zu Beginn des Versuchs	1%
$\rho_{\text{CO}_2,E}$	Dichte am Ende des Versuchs	1%
$\rho_{L,E}$	Dichte der Flüssigkeitsmischung am Ende des Versuchs	60 kg m ⁻³
m_L	Masse der Flüssigkeit	0,0001 kg
V_R	Volumen des Reservoirs	5 mL
V_G	Volumen der Gleichgewichtszelle	5 mL

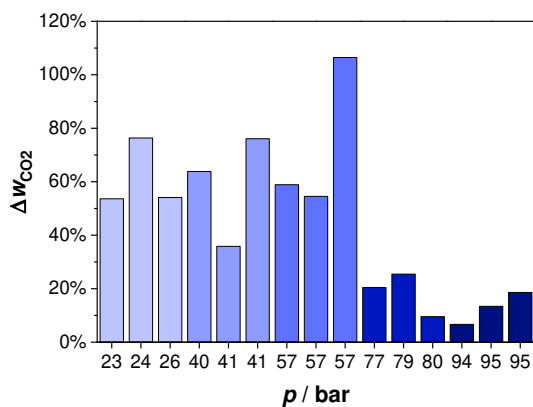
Um festzustellen, welche Eingangsgrößen zu Abweichungen in diesem Bereich führen können, werden die Eingangsgrößen in Tabelle 12 mit verschiedenen systematischen Abweichungen belegt und die CO₂-Löslichkeit mit der systematischen Abweichung berechnet. Ziel dieser Betrachtung ist es, zu erkennen, in welcher Größenordnung sich diese Abweichungen auf das Endergebnis auswirken.

Dabei ist zunächst festzuhalten, dass sich eine Abweichung der Flüssigkeitsmasse m_L von 0,0001 kg kaum auf das Endergebnis auswirkt. Sie führt zu maximal einer Änderung von 1% des Endergebnisses. Eine Abweichung der Flüssigkeitsdichte ρ_L führt innerhalb der gewählten Grenzen von $\pm 60 \text{ kg m}^{-3}$ zu einer Änderung von ca. 10% des Endergebnisses. Dabei führt eine höhere Flüssigkeitsdichte zu einer niedrigeren CO₂-Löslichkeit, umgekehrt verhält es sich mit einer niedrigeren Flüssigkeitsdichte. Referenzmessungen der Firma Eurotechnica, Hamburg führten zu geringfügig höheren Werten als die hier verwendeten. Falls also die Flüssigkeitsdichte unterschätzt wird, würde das Endergebnis für die CO₂-Löslichkeit durch diese Größe etwas überschätzt werden.

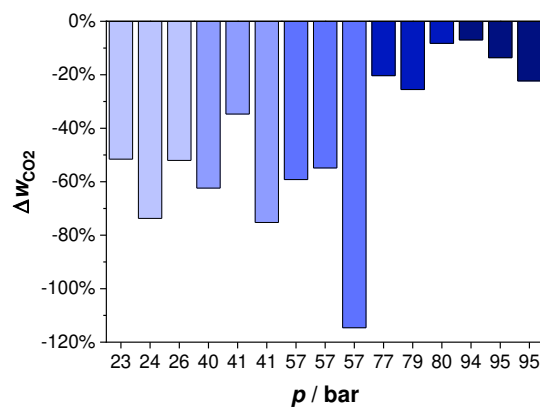
Mehr Einfluss üben systematische Abweichungen der CO₂-Dichten $\rho_{\text{CO}_2,0}$ und $\rho_{\text{CO}_2,E}$ sowie die Volumina V_R und V_G aus. Deshalb ist deren Einfluss auch in Abbildung 36 für die Messreihe FPBO dargestellt, wenn die Dichten und Volumina wie in Tabelle 12 definiert abweichen. Eine Zunahme von $\rho_{\text{CO}_2,0}$ um 1% führt zu einem größeren Endergebnis, die Zunahme von $\rho_{\text{CO}_2,E}$ um 1% hingegen zu einer Abnahme. Ähnliches zeigt sich für die Volumina der Autoklaven. Ein um 5 mL größeres Volumen für V_R ergibt ein größeres Endergebnis, ein um 5 mL größeres Volumen für V_G führt zu einer Abnahme. Bei höherem Druck wie im überkritischen Bereich nimmt der Einfluss von systematischen Abweichungen auf das Endergebnis stark ab. Sind die Dichten um 1% und die Volumina um

5 mL kleiner, bleibt die Änderung in einem ähnlichen Bereich, wechselt aber das Vorzeichen. Deshalb wird an dieser Stelle ausschließlich auf die Konsequenzen durch die Zunahme dieser Größen eingegangen.

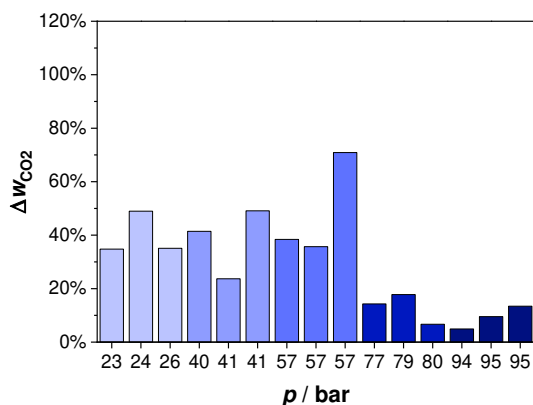
Es besteht ein Zusammenhang zwischen den CO_2 -Dichten zu Anfang und Ende eines Versuchs. Beide werden durch den Druck und Temperatur der gleichen Messstelle bestimmt. Deshalb können beide Dichten entweder systematisch zu höheren oder zu niedrigen Dichten abweichen, nicht aber in gegenläufiger Weise. Wie in den Abbildung 36a-d dargestellt, gleichen sich diese Einflüsse der CO_2 -Dichten aus, vorausgesetzt beide Dichten weichen in gleicher Weise von der tatsächlichen Dichte ab. Weicht die Dichte $\rho_{\text{CO}_2,\text{E}}$ weniger ab als die Dichte $\rho_{\text{CO}_2,0}$, dann steigt die CO_2 -Löslichkeit.



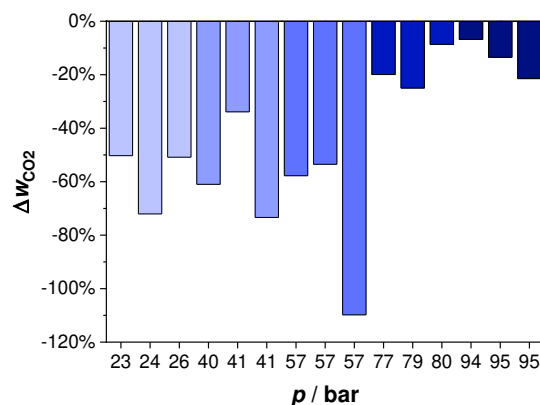
a) Um 1% erhöhte CO_2 -Dichte $\rho_{\text{CO}_2,0}$



b) Um 1% erniedrigte CO_2 -Dichte $\rho_{\text{CO}_2,\text{E}}$



c) Um 5 mL erhöhtes Volumen V_R



d) Um 5 mL erhöhtes Volumen V_G

Abbildung 36: Prozentuale Auswirkung auf das Endergebnis w_{CO_2} , wenn CO_2 -Dichten und Reaktorvolumina eine systematische Abweichung aufweisen

Im Gegensatz zu den CO₂-Dichten heben sich Abweichungen der Volumina in der gleichen Messung nicht zwangsläufig auf. Die Volumina beider Autoklaven sind aufgrund der Einbauten wie dem Rührer und Anbauten für Sensoren sowie Sicherheitsventile schwierig zu bestimmen. Die hier genutzten Volumina folgen aus der Geometrie der Autoklaven und Einbauten. Ein Unterschied zwischen dieser theoretischen Ermittlung mit den praktischen Volumina ist möglich. Der Unterschied zwischen der Auswertung der Versuche ohne und mit der Korrektur m_V kann deshalb mit der Volumenbestimmung zusammenhängen. Eine Korrektur ausschließlich auf Basis der Volumina konnte die Abweichung der CO₂-Löslichkeit für die Messreihen Wasser und *n*-Butanol nicht erklären, weil der Trend der CO₂-Löslichkeit in beiden Messreihen nicht nachgebildet werden konnte.

Deshalb korrigiert m_V mögliche Volumenabweichungen und kleine, wiederkehrende CO₂-Verluste während der Messung. Ein Hinweis darauf ist auch, dass m_V in geringem Maß von der Messzeit abhängt. Weil m_V als ein Massenbeitrag der Bilanz am Ende des Versuchs eingeführt werden kann, könnte man ihn auch als das Produkt $\rho_{\text{CO}_2, \text{E}} \cdot V_V$ beschreiben, wobei V_V ein Volumen ist, das als ein Volumen des CO₂-Verlustes und einer Volumenkorrektur verstanden werden kann. Der Trend von m_V zeigt ein mit dem Druck ansteigendes Verhalten, das der Zunahme der CO₂-Dichte ähnelt. Diese Annahme geht demnach auch davon aus, dass systematische Abweichungen durch die Korrektur m_V in ausreichender Form ausgeglichen werden und keine nennenswerten systematischen Abweichungen durch andere Eingangsgrößen zu berücksichtigen sind.

Um die Abweichung im Bereich von 70-90 bar zu erklären, ist die Datenlage für die Korrektur zu berücksichtigen. Wie in Abbildung 29b zu sehen, steigt der Wert für m_V ab 60 bar deutlich an. Für den Bereich zwischen 70-90 bar liegen aber keine Messpunkte für die CO₂-Löslichkeit vor. Dieser Bereich wurde gemieden, weil stabile Temperaturen an dieser Stelle schwierig zu erreichen waren, was möglicherweise auf den Übergang zum überkritischen Bereich zurückzuführen ist. Deshalb stützt sich aber die Korrektur für diesen Bereich auf die Interpolation von Daten im eindeutigen unter- und überkritischen Bereich von CO₂, die gut messbar waren. Auch die Messungen für *n*-Butanol waren in diesem Messbereich erschwert, was ein weiterer Grund für die Abweichungen in diesem Bereich sein kann. In der Kombination dieser beiden Faktoren liegt deshalb wahrscheinlich die Erklärung für die Abweichung von ca. 10% in diesem Druckbereich.

Andere Faktoren wie eine temperaturabhängige Änderung der Volumina der Autoklaven würden ebenso in die Korrektur eingehen, werden hier aber nicht gesondert betrachtet. Außerdem legt der Vergleich mit den Literaturdaten für die CO₂-Löslichkeit in Wasser und *n*-Butanol nahe, dass weitere systematische Abweichungen der CO₂-Dichten keine

signifikante Rolle spielen und die Korrektur m_V ausreicht, um systematische Abweichungen zu beschreiben. Die Güte der Korrektur kann dennoch durch weitere Messpunkte für Wasser im Bereich des kritischen Punktes verbessert werden.

5.3 Zufällige Messabweichung

Im Folgenden wird nun die Messunsicherheit abgeschätzt, die zur Streuung der Endergebnisse führt, resultierend aus der Streuung einzelner Messgrößen. Aufgrund der Komplexität des Messverfahrens und der Probenmatrix werden hierzu drei verschiedene Ansätze verwendet:

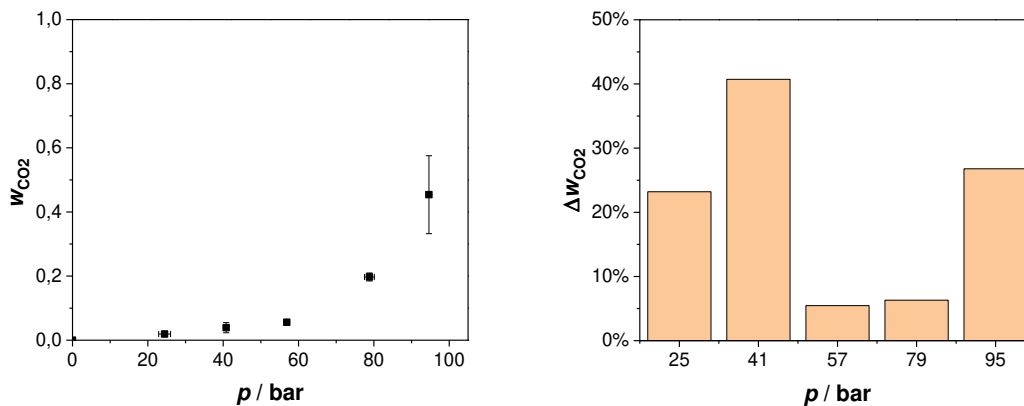
Im ersten Ansatz wird die Messunsicherheit aus der Messwiederholung bestimmt, wozu die Messreihe mit FPBO genutzt wird. Hierbei wird der Mittelwert und die Standardabweichung aus mindestens drei Messpunkten gebildet, die sich innerhalb eines engen Druckbereichs befinden. Für jeden Messpunkt wurde eine Probe gemessen.

Im zweiten Ansatz wird die Messunsicherheit dadurch bestimmt, dass für die Anpassungsfunktion, in die alle Messpunkte eingegangen sind, das 1σ -Konfidenzintervall gebildet wird. Auf diese Weise folgt für jeden Druck im Messbereich ein Mittelwert und eine Standardabweichung aus allen Messwerten. Der erste und zweite Ansatz haben somit eine sehr ähnliche Grundlage und werden deshalb beide für die Messreihe FPBO durchgeführt und anschließend miteinander verglichen.

Im dritten Ansatz wird die Messunsicherheit durch die kombinierte Messunsicherheit gebildet, die mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung aus der Streuung der einzelnen Fehlerquellen zusammengesetzt wird. Durch den Vergleich der einzelnen Terme im Radikanten kann so auf die Fehlerquellen, mit dem größten Einfluss auf die Messunsicherheit, geschlossen werden. Im Gegensatz zu den ersten beiden Ansätzen, wird hierbei nicht mit den Endergebnissen gearbeitet, sondern mit den Eingangsgrößen, aus denen das Endergebnis folgt. Abbildung 37 zeigt die Messunsicherheit in Form der Standardabweichung für fünf verschiedene Drücke wie sie nach dem ersten Ansatz für die Messreihe von FPBO ermittelt wurde. Jeder Messpunkt ist ein Mittelwert aus mindestens drei Messwerten und für jeden Druck sind die korrespondierenden Mittelwerte für die CO_2 -Löslichkeit aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung für den Druck und der CO_2 -Löslichkeit. Wie dort zu erkennen, ist die Standardabweichung des Drucks zu vernachlässigen.

Die relativen Standardabweichungen für die CO_2 -Löslichkeit liegen hingegen zwischen 6-41% je nach Druck. Da FPBO im unterkritischen Bereich geringere Mengen CO_2 löst, ergeben kleine absolute Standardabweichungen verhältnismäßig, große relative Standardabweichungen wie bei 41 bar.

Insgesamt zeigt sich, dass die Standardabweichung nicht bei jedem Druck gleich ist, aber auch kein Trend festgestellt werden kann. Ein Grund kann in der geringen Anzahl an



- a) CO₂-Löslichkeit in FPBO mit x - und y -Fehlerbalken, welche die Standardabweichung des Drucks und der CO₂-Löslichkeit darstellen
- b) Standardabweichung der CO₂-Löslichkeit in FPBO in Abhängigkeit des Drucks, dargestellt als Säulendiagramm

Abbildung 37: Standardabweichung der CO₂-Löslichkeit in FPBO

Messwiederholungen liegen, sodass einzelne Ausreißer, die Standardabweichung deutlich vergrößern können. Aufschluss darüber könnte eine Erhöhung der Messwiederholung geben. Orientiert man sich nun am Median dieser Messreihe, so liegt die Standardabweichung im Mittel bei 27%.

Um mehr Messwerte zur Berechnung der Messunsicherheit einzubeziehen, wird im zweiten Ansatz unter der Nutzung einer exponentiellen Anpassungsfunktion das dazugehörige 1σ -Konfidenzintervall für die Messreihe FPBO gebildet. Die Anpassung besitzt nur zwei Freiheitsgrade und wird deshalb auch für die anderen Messreihen benutzt. Der Nullpunkt wird für alle Anpassungsfunktionen als weiterer Messpunkt einbezogen. Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass durch die erhöhte Anzahl an einbezogenen Messpunkten, Ausreißer im Gegensatz zum ersten Ansatz weniger ins Gewicht fallen.

Aufgrunddessen ist das 1σ -Konfidenzintervall im größten Teil des Messbereiches kleiner als die Messunsicherheit des ersten Ansatzes, wie Abbildung 37b zeigt. Abbildung 38 zeigt die Entwicklung des 1σ -Konfidenzintervalls über den gesamten Messbereich. Hier zeigt sich der Trend, dass es bei kleinem Druck relativ groß ist und bei ca. 50% liegt. Hin zu hohem Druck fällt es stetig auf knapp 10% bei 95 bar. Im Vergleich mit dem ersten Ansatz fällt auf, dass die Messunsicherheit bei den Drücken 40 und 80 bar vergleichbar sind. Für 57 bar ergibt sich aus dem ersten Ansatz eine kleinere Abweichung als durch den zweiten Ansatz, aber hauptsächlich unterscheiden sich die Messunsicherheiten beider Ansätze an den Rändern des Messbereiches.

Das erklärt sich durch die Bestimmung des Konfidenzintervalls, weil die Größe des Intervalls bei einem Punkt eines bestimmten Drucks auch von den benachbarten Messpunkten abhängt. Da im oberen und unteren Messbereich Messpunkte nur auf einer Seite benachbarte Messpunkte besitzen, führt das zu weniger Messpunkten, um das Konfidenzintervall zu ermitteln.

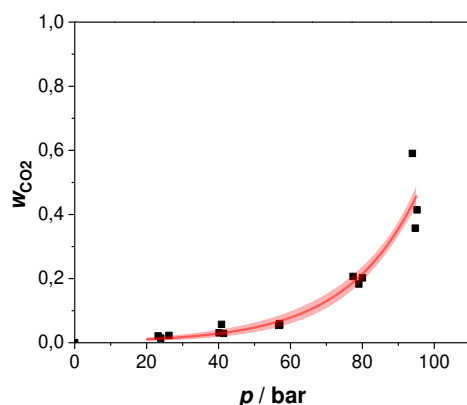
Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Ansätze einander ergänzen.

Der zweite Ansatz beschreibt den mittleren Druckbereich von 40-80 bar zuverlässiger, weil er deutlich mehr Messpunkte als der erste Ansatz einbezieht. An den Rändern des Messbereichs besitzt er keine Vorteile gegenüber dem ersten Ansatz, weshalb die Messunsicherheit bei 25 und 95 bar klassisch mit der Standardabweichung abgeschätzt wird. Wenn beide Methoden zur Fehlerabschätzung kombiniert werden, ergeben sich für die Messreihe FPBO die Messunsicherheiten in Tabelle 13.

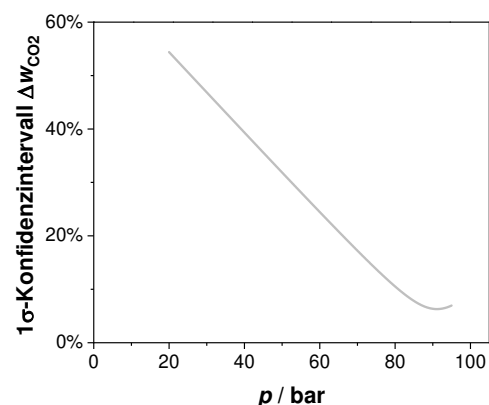
Im dritten Ansatz wird die Messunsicherheit aus der Streuung einzelner Fehlerquellen zusammengesetzt. Damit grenzt er sich von den vorherigen Ansätzen ab, die die Messunsicherheit aus der Streuung des Endergebnisses abgeschätzt haben. Kritisch ist hierbei besonders, alle relevanten Fehlerquellen zu benennen und ihre Streuung realistisch abzuschätzen.

Tabelle 13: Kombination der Messabweichungen Δw_{CO_2} für die erste und zweite Methode

Druck / bar	Messunsicherheit
25	23%
41	39%
57	27%
79	11%
95	27%



a) CO_2 -Löslichkeit in FPBO mit 1σ -Konfidenzintervall



b) Größe des 1σ -Konfidenzintervalls

Abbildung 38: 1σ -Konfidenzintervall der CO_2 -Löslichkeit in FPBO

Tabelle 15: Fehlerquellen unter Angabe des Maximalfehlers für die zufällige Abweichung

	Beschreibung	Maximalfehler
$\rho_{CO_2,0}, \rho_{CO_2,E}$	Dichte zu Beginn und Ende des Versuchs	0,14-0,73%
p_0, p_E	Drucks zu Beginn und Ende des Versuchs	0,1%
T_0, T_E	Temperatur zu Beginn und Ende des Versuchs	0,1 °C
$\rho_{L,E}$	Dichte der Flüssigkeit	60 kg m ⁻³
m_L	Masse der Flüssigkeit	0,0001 kg
m_V	Massenverlust	5%

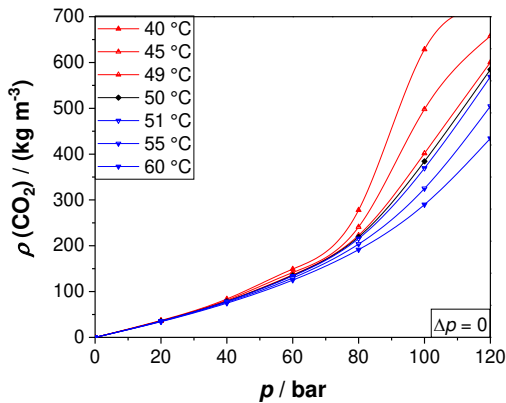
Die Streuung der Fehlerquellen wird durch den Maximalfehler abgeschätzt, wie er in Tabelle 15 aufgeführt ist, und sich an den Messgrößen und den Eingangsgrößen für Gl. (21) orientiert. Berücksichtigt werden damit die CO₂-Dichten, die von der Streuung der Temperatur und des Drucks abhängen, das heißt, die Flüssigkeitsdichte und -masse und die Streuung von möglichen CO₂-Verlusten während der Messung. Die Fehler von temperatur- und druckabhängigen Größen werden indirekt durch die Auswirkung von Temperatur und Druck abgeschätzt.

Der Fehler der CO₂-Dichten ergibt sich aus einer Abweichung von 0,1 °C für die Temperatur und 0,1% für den CO₂-Druck und ist in Tabelle 14 aufgelistet. Er wird in diskreten Stufen berücksichtigt. Graphisch verdeutlicht sind die Auswirkungen der Abweichung von Druck und Temperatur für die CO₂-Dichte in Abbildung 39. Wie dort in Abbildung 40a und Abbildung 39c zu sehen, besteht keine lineare Abhängigkeit zwischen Druck bzw. Temperatur und Dichte, weshalb sich für unterschiedliche Temperaturen verschiedene Dichte-Druck-Verläufe ergeben, woraus wiederum folgt, dass der Betrag der Dichteänderung nicht symmetrisch ist. Das heißt, bei Zunahme und Abnahme unterschiedlich ist. Hieraus ergeben sich unterschiedliche prozentuale Abweichungen der CO₂-Dichte für gleiche Temperaturabweichungen. Diese Besonderheit gilt besonders für Bedingungen über dem kritischen Punkt und Temperaturabweichungen, die mehr als 0,1 °C betragen.

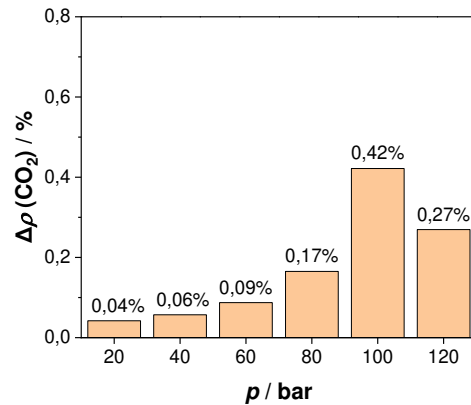
Bei einer Abweichung von maximal 0,1 °C bei 50,0 °C ist die Abweichung der Dichte

Tabelle 14: Abweichung der CO₂-Dichte für 50 °C und 10-130 bar, wenn die Temperatur um 0,1 °C und der Druck um 0,1% abweicht

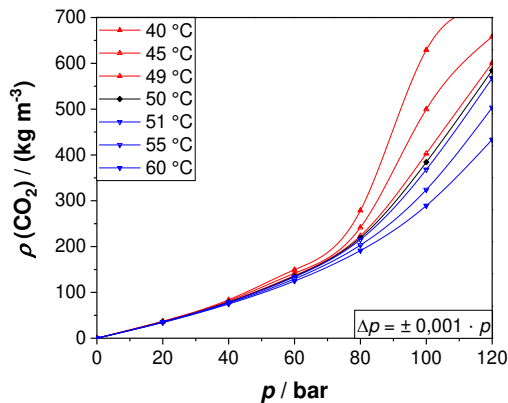
Druckbereich / bar	Maximalfehler
10-30	0,14%
30-50	0,18%
50-70	0,24%
70-90	0,36%
90-110	0,73%
110-130	0,40%



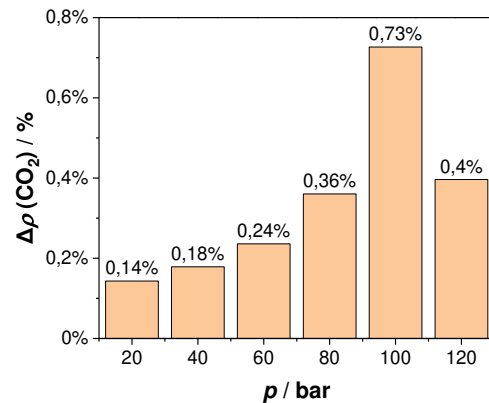
a) CO₂-Dichte bei Temperaturen von 40-60 °C



b) Prozentuale Abweichung der CO₂-Dichte bei einer Abweichung der Temperatur um 0,1 °C



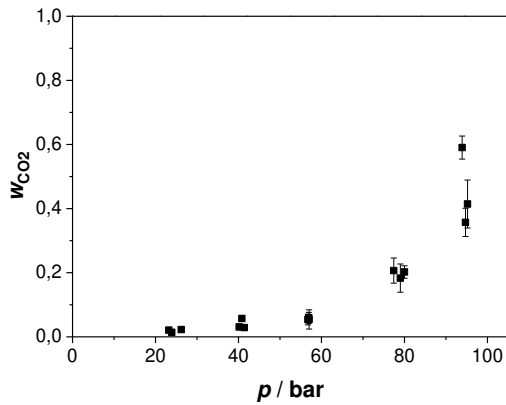
c) CO₂-Dichte bei Temperaturen von 40-50 °C und einer Abweichung des Drucks um 0,1%



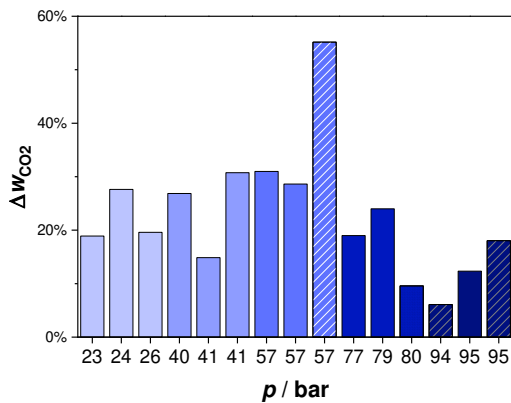
d) Prozentuale Abweichung der CO₂-Dichte bei einer Abweichung der Temperatur um 0,1 °C und des Drucks um 0,1%

Abbildung 39: Abweichung der CO₂-Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

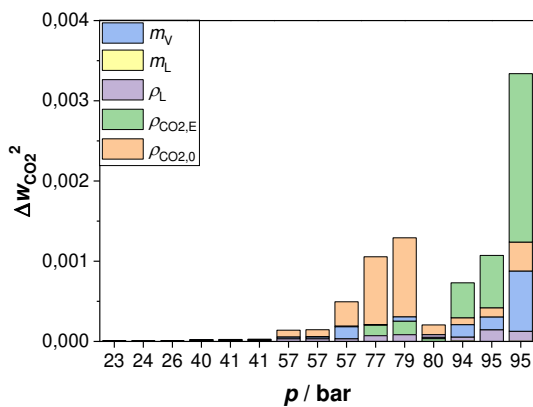
jedoch näherungsweise symmetrisch, im Gegensatz zu größeren Temperatur-intervallen, wie beispielsweise bei 10 °C Unterschied (vgl. Abbildung 39). Die relativen Abweichungen für 0,1 °C sind für die Drücke 20, 40, 60, 80, 100 und 120 bar im Säulendiagramm in Abbildung 39b graphisch dargestellt. Verändert sich neben der Temperatur der Druck um 0,1% steigt die Abweichung der Dichte um mindestens einen Faktor 2 wie der Vergleich mit Abbildung 39d zeigt. Diese Änderung führt zu keiner offensichtlichen Abweichung der Dichte, wirkt sich jedoch deutlich auf die kombinierte Messunsicherheit aus.



a) CO₂-Löslichkeit mit Fehlerbalken, welche die kombinierte Messunsicherheit symbolisieren



b) Kombinierte Messunsicherheit, einfarbige Säulen beziehen sich auf Messungen mit 20 g FPBO, Säulen mit Streifen auf 10 g FPBO und Säulen mit Punkten auf 50 g FPBO



c) Zusammensetzung des Quadrats der kombinierten Messunsicherheit

Abbildung 40: Kombinierte Messunsicherheit für die CO₂-Löslichkeit in FPBO

Die kombinierte Messunsicherheit wird durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung ermittelt. Dabei wird die Gl. (22) zur Berechnung des Massenanteils w_{CO_2} , nachdem Gl. (21) mit m_{CO_2} eingesetzt wurde, nach den Variablen der CO₂-Dichten, der Flüssigkeitsdichte und -masse, sowie m_V abgeleitet.

Hieraus folgen dann die partiellen Ableitungen, die im Anhang A4 aufgeführt sind. Durch den Vergleich der Fehlerterme im Radikanden, bestehend aus dem Quadrat der Ableitung einer Eingangsgröße und deren Maximalfehler, können die Eingangsgrößen mit dem größten Einfluss auf die kombinierte Messunsicherheit identifiziert werden. Danach erfolgt ein Vergleich der kombinierten Messunsicherheit mit der Messunsicherheit der ersten beiden Ansätze.

Bestimmt man die Messunsicherheit für die Messreihe FPBO nach dem dritten Ansatz, so ergibt sich Abbildung 40a-c. Die kombinierte Messunsicherheit liegt mit 6-55% in der gleichen Größenordnung wie die Messunsicherheit der vorherigen Ansätze. Die kombinierte Messunsicherheit unterscheidet

sich hauptsächlich für die Ränder des Messbereichs. Sie ist kleiner als die Standardabweichung nach dem ersten Ansatz bei 95 bar, aber größer als das 1σ -Intervall.

Bei 25 bar ist sie der Standardabweichung nach dem ersten Ansatz sehr ähnlich und deutlich kleiner als das 1σ -Intervall. Außerdem ergibt sich die Tendenz, dass die Messunsicherheit kleiner wird, umso größer die Flüssigkeitsmasse ist, weil eine größere Flüssigkeitsmasse mehr CO_2 löst. Einfarbige Säulen in Abbildung 40b gehören zu Messungen mit 20 g FPBO. Gestreifte Säulen stehen für eine eingesetzte Masse von 10 g und die Säule mit Punkten für eine Masse von 50 g FPBO. Eine generelle Abhängigkeit der kombinierten Messabweichung vom Druck ist in Abbildung 40b nicht erkennbar.

Der Median der kombinierten Messunsicherheit liegt für die Messungen mit 20 g FPBO bei 20%. Sie setzt sich hauptsächlich aus der Streuung der CO_2 -Dichte am Anfang und Ende des Versuchs zusammen, wie in Abbildung 40c zu sehen. Im mittleren Messbereich überwiegt der Anteil der CO_2 -Dichte am Anfang, im oberen Messbereich die CO_2 -Dichte am Ende. Außerdem kann die Streuung der Korrektur m_V die Messunsicherheit beeinflussen. Dieser Einfluss ist für kleine Drücke am größten. Die Flüssigkeitsdichte spielt eine untergeordnete Rolle bei der zufälligen Messabweichung.

Einen Einfluss auf die Größe der Messunsicherheit hat die eingesetzte Flüssigkeitsmenge und die Löslichkeit der Flüssigkeit, weil die Streuung der Eingangsgrößen weniger in das Endergebnis eingeht, wenn die Flüssigkeitsmenge mehr CO_2 löst. Aus praktischen Gründen ist es jedoch kaum möglich mit großen Mengen FPBO oder Mischungen, die dieses enthalten, zu arbeiten. Zum einen liegt das in der Verlängerung der Versuchsdauer um mehrere Tage, weil eine Durchmischung von CO_2 mit der Flüssigkeit schwerer zu erreichen ist. Außerdem dauert es länger, die Apparatur und die Flüssigkeitsmenge auf die Zieltemperatur mit maximal 0,1 °C Abweichung einzustellen. Die Durchmischung großer Mengen FPBO mithilfe eines Rührers ist wenig hilfreich, weil auf diese Weise FPBO in der gesamten Apparatur verteilt wird und Ventile und Rohrleitungen verstopft.

Zum anderen führen bereits kleine Mengen FPBO 10-20 g mit gelöstem CO_2 zu Schwierigkeiten beim Öffnen der Apparatur, weil das gelöste CO_2 bei Entspannung die Flüssigkeit abrupt verlässt, und auf diese Weise auch Rohrleitungen verunreinigt werden. Dazu besteht bei dieser Arbeitsweise die Möglichkeit, dass Ventile auch nach gründlicher Reinigung nicht mehr wie gewünscht schließen. Der Effekt während des Entspannens war bei den Mischungen mit FPBO noch ausgeprägter, was wahrscheinlich an den größeren Mengen an gelöstem CO_2 lag.

Deshalb wurden für die Messungen mit den Mischungen 10 g Flüssigkeit verwendet. Darum schließt sich an die Betrachtung der kombinierten Messunsicherheit für die Messreihe FPBO die Abschätzung für alle FPBO-Mischungen mit Acetol an, weil diese durch

CO₂ / {50 Gew.-% FPBO
+ 50 Gew.-% Acetol}

CO₂ / {75 Gew.-% FPBO
+ 25 Gew.-% Acetol}

CO₂ / {87,5 Gew.-% FPBO
+ 12,5 Gew.-% Acetol}

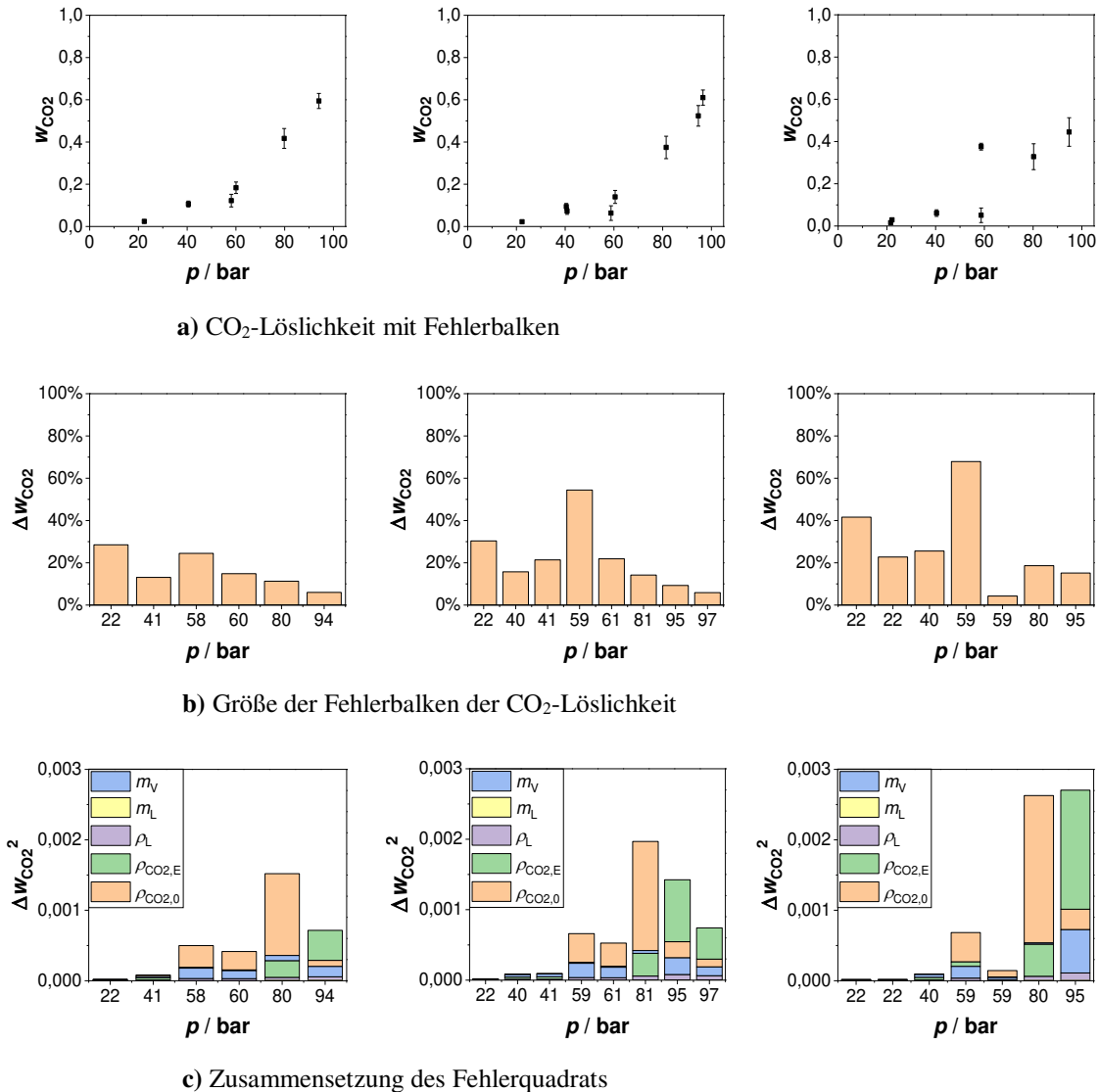


Abbildung 41: Kombinierte Messunsicherheit für die Messreihen FPBO+Acetol dargestellt durch Fehlerbalken und deren Zusammensetzung

ihre drei unterschiedlichen Mischungsverhältnisse auch die Verhältnisse der anderen Mischungen abbilden können.

Auch wenn auf die Messunsicherheiten der anderen Mischungen, um Redundanz zu vermeiden, nicht eingegangen wird, ist festzuhalten, dass ihre kombinierten Messunsicherheiten in der gleichen Größenordnung wie für die Messreihe für FPBO liegen. Sie liegt bei maximal 55%, unter Ausschluss des Ausreißers in der Messreihe mit 12,5 Gew.-%

Tabelle 16: Messunsicherheit der CO₂-Löslichkeitbestimmung abgeschätzt aus verschiedenen Ansätzen

Druck / bar	Messunsicherheit			
	1. Ansatz	2. Ansatz	1. + 2. Ansatz	3. Ansatz (mit 20 g FPBO)
25	23%	50%	23%	19-28%
41	41%	39%	39%	15-31%
57	6%	27%	27%	29-30%
79	6%	11%	11%	19-24%
95	27%	7%	27%	12%

Acetol. Auch hier ergibt sich der Trend wie für FPBO, dass die kombinierte Messunsicherheit hin zu höherem Druck abnimmt. Vergleicht man die kombinierte Messunsicherheit der drei Mischungen, ist zu sehen, dass sie für die Mischungen mit 50 Gew.-% und 25 Gew.-% etwa vergleichbar ist. Sie ist am größten für die Mischung, die am wenigsten Acetol enthält. Aufgrund der gleichen Methodik setzt sich die Abweichung ähnlich wie für FPBO zusammen. Die Größenordnung für die kombinierte Messunsicherheit setzt sich für die anderen Mischungen fort. Insgesamt besteht die Tendenz zu einer kleineren Messunsicherheit, wenn Mischungen einen höheren Anteil der Modellsubstanz besitzen. Daraus folgt, dass die kombinierte Messunsicherheit für die Messreihe mit FPBO repräsentativ und auf die Modellmischungen übertragbar ist.

Die Messunsicherheit wird für bestimmte Drücke in Tabelle 16 zusammengefasst und mit der Messunsicherheit aus den anderen beiden Ansätzen verglichen. Weil die Messunsicherheit, die sich aus dem Endergebnis mit den ersten beiden Ansätzen ergibt, der kombinierten Messunsicherheit aus möglichen Fehlerquellen sehr ähnelt, liegt der Schluss nahe, dass die identifizierten Fehlerquellen die Messunsicherheit erklären.

Da selten alle Fehlerquellen in einem Messprozess identifiziert werden und deren Einfluss realistisch quantifiziert werden kann, ist die kombinierte Messunsicherheit häufig kleiner als die statistische Auswertung der Messreihe. Aus diesem Grund weisen die gute Übereinstimmung der Ansätze in Tabelle 16 darauf hin, dass die direkten Messgrößen mit dem größten Einfluss auf das Endergebnis für die Bestimmung erkannt und deren Abweichung realistisch abgeschätzt wurden.

Aus der kombinierten Messunsicherheit folgt deshalb, dass die Messunsicherheit der CO₂-Löslichkeitsbestimmung hauptsächlich durch die Güte der Temperatur- und Druckmessung festgelegt wird, weil sich aus diesen die Güte der CO₂-Dichten herleitet. Die Einstellung der Temperatur während der Versuchsdurchführung, ist desto schwieriger

und zeitaufwendiger, je höher der Druck ist. Das deutet darauf hin, dass die Temperaturabweichung bei kleinerem Druck deutlich kleiner als $0,1\text{ °C}$ ist. Bei 95 bar ist es aufwendiger, unter $0,1\text{ °C}$ zu liegen. Das erklärt wahrscheinlich den Unterschied der Messunsicherheit bei 95 bar zwischen dem ersten und dem dritten Ansatz. Deshalb kann die Optimierung der Temperaturerfassung und -einstellung eine wichtige Maßnahme sein, um die Messunsicherheit der CO_2 -Löslichkeitsbestimmung zu minimieren.

Um maximal eine Temperaturabweichung von $0,1\text{ °C}$ im Inneren der Apparatur zu erreichen, müssen auch äußere Einflüsse betrachtet und nach Möglichkeit deren Einfluss minimiert werden, wie die Gebäude-Außentemperatur, Labor-Innentemperatur und Belüftung des Labors und Abzugs. Besonders während den Sommermonaten konnte beobachtet werden, dass die Außentemperatur zur Nacht hin innerhalb von wenigen Stunden um ca. 20 °C abfiel, was einen sehr großen Einfluss auf die Temperatur in der Messapparatur hatte. Vorkehrungen, wie die installierte Klimaanlage im Labor und die Isolation der Apparatur konnten diese besonders großen Außentemperaturschwankungen nicht hinreichend ausgleichen. Eine stabile Temperatur war deshalb innerhalb dieses Zeitraums nicht zu erreichen.

Um solche und ähnliche Faktoren zu minimieren und Temperaturabweichungen von maximal $0,1\text{ °C}$ zu erreichen, ist deshalb die Klimatisierung des Labors und die Isolierung der Messapparatur eine Grundvoraussetzung. Außerdem benötigt eine stabile Temperatureinstellung auch bei idealen Bedingungen ca. 24 h. Um die Temperaturschwankungen weiter zu reduzieren oder Bedingungen wie im Sommer auszugleichen, ist es notwendig, zu Beginn und zum Ende des Versuchs hin vergleichbare Bedingungen anzustreben. Das bedeutet, dass Versuche zu ähnlichen Tageszeiten gestartet und beendet werden sollten, wobei dennoch nicht gewährleistet ist, dass die Witterungsbedingungen zu beiden Zeitpunkten ähnlich sind.

Um unabhängig von der Witterung und anderen äußeren Faktoren zu sein, muss die Apparatur abgeschirmt werden. Im einfachsten Fall kann das durch eine verbesserte Isolierung geschehen. Aufgrund der wechselnden Versuchsbedingungen, auf die zum Beispiel der Inhalt der Autoklaven Einfluss nimmt, muss es immer möglich sein, die Art der Isolierung zu Beginn und Ende des Versuchs an die jeweiligen Bedingungen anzupassen. Das Vorgehen könnte durch speziell an die Apparatur angepasste, vorgefertigte Bausteine zum Isolieren umgesetzt werden.

5.4 Unterscheidbarkeit der Messreihen

Aufgrund der zum Teil sehr ähnlichen CO₂-Löslichkeit zwischen den Messreihen hinsichtlich Mittelwertes und Standardabweichung ist die letzte wichtige Frage in diesem Abschnitt, ob sich die Messreihen signifikant voneinander unterscheiden und dieser Unterschied quantitativ beschrieben werden kann. Dafür wurde der ANOVA F-Test verwendet, der zwei Messreihen auf Basis ihrer Anpassungsfunktion, die auf der gleichen Modellfunktion beruhen, miteinander vergleicht. Es wird ein Signifikanzniveau von 0,05 gewählt.

Folgt aus dem F-Test ein Signifikanzniveau kleiner 0,05, sind die Messreihen aus statistischen Gründen unterschiedlich. Die Signifikanzniveaus, die beim Vergleich der Messreihen mit FPBO entstanden, sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Wie erwartet, zeigt sich, dass Messreihen der Mischungen mit FPBO sich umso mehr von der Messreihe mit FPBO unterscheiden, je mehr sie von der jeweiligen Modellsubstanz enthalten. Signifikant unterscheiden sich die Messreihen der Mischungen mit 50 Gew.-% und 25 Gew.-% Acetol, genauso wie beide Mischungen mit Essigsäure und die Mischungen mit 25 Gew.-% Furfural. Mit einem Signifikanzniveau kleiner 0,10 unterscheiden sich Mischungen mit 12,5 Gew.-% Acetol, 25 Gew.-% Guajakol und 12,5 Gew.-% Wasser. Kaum unterscheidbar von der Messreihe für FPBO sind Messreihen der Mischungen mit 12,5 Gew.-% Furfural und 12,5 Gew.-% Guajakol. Besonders ähnlich zueinander sind die Messreihen für die Mischungen mit Essigsäure. Sie sind nicht unterscheidbar.

Tabelle 17: Signifikanzniveaus α aus ANOVA F-Test zur Unterscheidung der Messreihen mit FPBO. Signifikanzniveaus $\alpha < 0,05$ sind fettgedruckt.

FPBO + Acetol				
Massenanteil FPBO	50,0 Gew.-%	75,0 Gew.-%	87,5 Gew.-%	100 Gew.-%
50,0 Gew.-%	-	0,105	0,339	0,0004
75,0 Gew.-%	0,105	-	0,526	0,004
87,5 Gew.-%	0,339	0,526	-	0,088
100 Gew.-%	0,0004	0,004	0,088	-

FPBO + Essigsäure			
Massenanteil FPBO	75,0 Gew.-%	87,5 Gew.-%	100 Gew.-%
75,0 Gew.-%	-	0,982	0,009
87,5 Gew.-%	0,982	-	0,010
100 Gew.-%	0,009	0,010	-

FPBO + Furfural			
Massenanteil FPBO	75,0 Gew.-%	87,5 Gew.-%	100 Gew.-%
75,0 Gew.-%	-	0,118	0,033
87,5 Gew.-%	0,118	-	0,456
100 Gew.-%	0,033	0,456	-

FPBO + Guajakol			
Massenanteil FPBO	75,0 Gew.-%	87,5 Gew.-%	100 Gew.-%
75,0 Gew.-%	-	0,349	0,069
87,5 Gew.-%	0,349	-	0,583
100 Gew.-%	0,069	0,583	-

FPBO + Wasser		
Massenanteil FPBO	87,5 Gew.-%	100 Gew.-%
87,5 Gew.-%	-	0,083
100 Gew.-%	0,083	-

5.5 Zusammenfassung

Kurz zusammengefasst wurden in Abschnitt 5 vier Aspekte hinsichtlich der CO₂-Löslichkeitsbestimmung in Flüssigkeiten und insbesondere die Messungen mit FPBO diskutiert, weil sich diese Messungen deutlich von diesen reiner Substanzen unterscheiden. Die Aspekte waren folgende:

1. Diskussion der Richtigkeit und Quantifizierung der systematischen Abweichung
2. Quantifizierung der Messunsicherheit
3. Ursachenfindung der systematischen und zufälligen Abweichungen einschließlich Benennung von Maßnahmen zur Reduktion
4. Quantitative Beschreibung der Unterscheidbarkeit der Messreihen mit FPBO

Die Diskussion der Richtigkeit fand im Zusammenhang mit der systematischen Abweichung statt. Die systematische Abweichung kann im gesamten Messbereich außer im Bereich von 70-90 bar durch die Korrektur m_V ausgeglichen werden. Im Bereich von 70-90 bar ist eine systematische Abweichung von +10% möglich. Die systematische Abweichung, die nicht korrigiert wird, fließt in die Messunsicherheit ein. Für den Bereich um den kritischen Punkt kann die Güte der Korrektur m_V durch Messungen mit Wasser als Referenz verbessert werden.

Die Messunsicherheit ist abhängig vom jeweiligen Messbereich, weshalb sie für fünf näherungsweise äquidistante Drücke bestimmt wird. Auch der Anteil der Ursachen an der Messunsicherheit hängt vom Messbereich ab. Ausgedrückt durch die Standardabweichung liegt die Messunsicherheit zwischen 11-39%, bestimmt aus statistischen Methoden. Hauptsächlich kann sie auf die Streuung der Temperatur und des Drucks am Versuchsstart und -ende zurückgeführt werden, die sich bei Auswertung durch die Güte der CO₂-Dichten äußern. Im unteren Messbereich spielt auch m_V eine Rolle.

Die Unterscheidbarkeit der Messreihen mit FPBO wurde anhand des ANOVA F-Tests diskutiert. Das hieraus folgende Signifikanzniveau ist ein Maß für die Unterscheidbarkeit von zwei Messreihen. Als signifikant wird ein Signifikanzniveau kleiner 0,05 betrachtet, damit sich zwei Messreihen definitionsgemäß unterscheiden.

6 Diskussion

6.1 Beschreibung und Folgen der Instabilität von FPBO

Die Instabilität von FPBO wird durch das Zusammenspiel vieler chemischer Reaktionen verursacht, die zur Alterung von FPBO führen. In der Praxis wird sie üblicherweise durch den Anstieg der Viskosität erfasst. Ein chemischer Ansatz zur Beschreibung der Alterung ist selten, weil FPBO aus vielen Verbindungen mit teilweise sehr geringen Konzentrationen besteht, was die Zuordnung und Quantifizierung dieser erschwert und damit die Möglichkeit, einzelne Bestandteile während des Alterungsprozesses zu beobachten.

Postulierte Reaktionen sind in Abschnitt 2.1.3 zusammengefasst, darunter die Etherbildung (R1), Veresterung (R2) Hemi-/Acetalbildung (R3, R4), Aldolbildung (R5), Redoxreaktionen von Alkoholen und verschiedene Polymerisationsreaktionen.^{38,55–62} Diese Reaktionstypen wurden identifiziert, indem Konzentrationsänderungen typischer Bestandteile in FPBO während des Alterungsprozesses beobachtet wurden.^{38,41,54–56,59,60,220,221}

Der Ansatz dieses Abschnittes ist, die diskutierten Alterungsreaktionen einzugrenzen, indem chemisch-analytische Informationen mit den Reaktionsbedingungen in FPBO kombiniert werden. Dazu werden neben Informationen aus der Literatur insbesondere die Ergebnisse aus den Abschnitten 4.1.2 und 4.1.3 über die Quantifizierung von Aldehyden und Ketonen in FPBO benutzt.

Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität ist naheliegend, dass Carbonyle eine Schlüsselrolle in der Alterung von FPBO spielen. Ein wichtiger Punkt aus den experimentellen Ergebnissen ist in diesem Zusammenhang, dass in FPBO vermehrt Aldehyde und Ketone vorkommen. Die zeitliche Entwicklung des Konzentrationsverhältnisses von Ketonen und Aldehyden $c_{\text{Ket}} / c_{\text{Ald}}$ in Tabelle 18 zeigt zudem, dass Aldehyde reaktiver als Ketone sind. Da die Ketone die Aldehyde überwiegen, sind am Alterungsprozess dennoch mehr Ketone als Aldehyde beteiligt. Außerdem zeigten die ¹H-NMR-Spektren, dass nur ein Teil der Aldehyde reaktiv ist, wie Propionaldehyd, Syringaldehyd und Coniferylaldehyd. Andere Aldehyde sind stabil, zumindest innerhalb der ersten 24 h des Alterungsprozesses bei 80 °C. Die Beteiligung von Aldehyden weist auch auf die Bedeutung von Kohlenhydraten, Pyrolyselignin und dessen Abbauprodukten im Hinblick auf die Instabilität von FPBO hin.

Tabelle 18: Aldehyd-, Keton- und Carbonylkonzentration in FPBO (bioliq, Laubholz) in Abhängigkeit von der Alterungszeit, die höheren Aldehydkonzentrationen gehören zu ¹H-NMR-Messungen bei 400 MHz und die niedrigeren zu Messungen bei 44 MHz

<i>t</i> / h	<i>c</i> _{Ald} / mmol g ⁻¹	<i>c</i> _{Ket} / mmol g ⁻¹	<i>c</i> _{Ket} / <i>c</i> _{Ald}	<i>c</i> _{Ald+Ket} / mmol g ⁻¹
0	0,31-0,40	4,36-4,45	11-14	4,76
4	0,24-0,31	3,89-3,98	13-17	4,21
24	0,19-0,26	4,00-4,07	15-21	4,26

Mögliche Reaktionen der Ketone und Aldehyde in FPBO sind die Hydratisierung, Hemi-/Acetalbildung und [2+4]-Cycloaddition, die bei sauren Bedingungen wie sie in FPBO vorliegen, ablaufen könnten. Die ersten beiden Reaktionen werden durch den Wassergehalt beeinflusst. Da die Hydratisierung generell eine Parallelreaktion zu anderen carbonylverbrauchenden Reaktionen darstellt, kann so die für andere Reaktionen zur Verfügung stehende Carbonylkonzentration herabgesetzt werden. Die Gleichgewichtskonstanten für die meisten kleineren Aldehyde liegt bei etwa 1.²²² Deshalb kann sich der Wassergehalt des FPBO auf die Alterung auswirken.

Aldoladditionen sind bei diesen Bedingungen hingegen eher unwahrscheinlich, weil sie hauptsächlich in Gegenwart basischer Katalysatoren ablaufen.²²² Säurekatalysierte Aldoladditionen sind zwar bekannt, erfordern aber sehr saure Bedingungen wie eine Sättigung des Reaktionsgemisches mit Salzsäure²²³⁻²²⁶, die in FPBO nicht gegeben sind. Außerdem ist die Reaktion mit Aldehyden nur geringfügig exotherm und die Additionen mit Ketonen sogar leicht endotherm.²²²

Für Alterungsreaktionen in FPBO sollten neben den Reaktionen von Alkoholen mit Carbonylen auch Reaktionen mit Carbonsäuren grundsätzlich in Betracht gezogen werden.^{56,59,60,227} Ester in FTIR-Spektren von FPBO^{56,59,60,227} zeigen sich bei Banden von 1700 cm⁻¹ und 1200 cm⁻¹.²²⁸ Die Absorption bei 1200 cm⁻¹ kann jedoch auch anderen Verbindungsklassen wie Ethern, Säuren, Ketonen und auch Sulfaten zugeordnet werden. Signale bei 1700 cm⁻¹ gehören aber in der Regel zu Estern und Carbonylen.²²⁸ Stickstoffhaltige Verbindungen werden in diesem Zusammenhang nicht betrachtet, weil sie kein häufiger Bestandteil von FPBO sind. Aufgrund der Literaturdaten aus FTIR-Spektren ist die Veresterung in FPBO ein sehr wahrscheinlicher Abbauweg, weil nicht nur die möglichen Edukte vorliegen²²⁹, sondern dieser Reaktionstyp ähnlich wie die Hydratisierung, Hemi-/Acetalbildung und [2+4]-Cycloaddition in sauren Medien katalysiert wird²³⁰.

Eine weitere häufig genannte Reaktion in Bezug auf die Alterung von FPBO ist die Etherbildung, wobei der Begriff Ether teils synonym für Ester und Acetale verwendet wird,

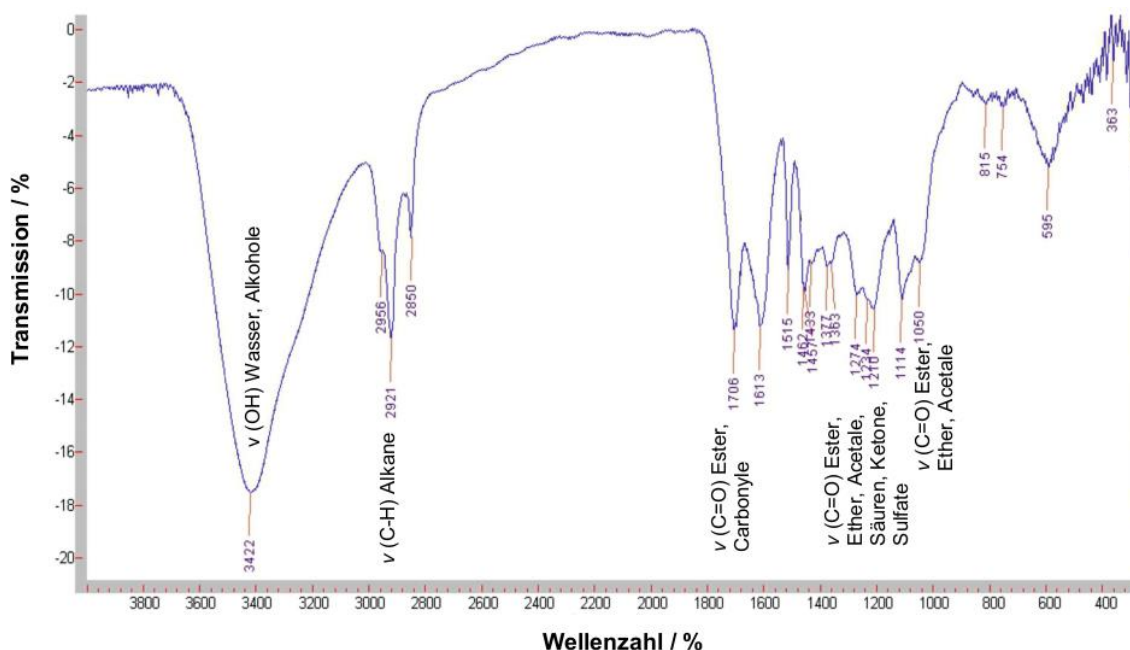


Abbildung 42: Exemplarisches FTIR-Spektrum eines FPBO mit Zuordnung einiger typischer Banden

weil FTIR-Absorptionsbanden bei 1200 cm^{-1} und 1050 cm^{-1} auftreten (vgl. Abbildung 42.^{56,227} Diese Banden sind nicht spezifisch, aber sie können sich auf Verbindungsklassen beziehen, die C-O-Bindungen in ihrer Struktur aufweisen. Unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen in FPBO während des *Accelerated Aging* ist eine Etherbildung jedoch unwahrscheinlich, da sie nur in Gegenwart starker Mineralsäuren oder bestimmter Katalysatoren stattfindet. Wie erwähnt, kann die Bande bei 1200 cm^{-1} auch Estern zugeordnet werden, und die C-O-Streckbande bei 1050 cm^{-1} Acetalen. Bei offenkettigen Acetalen kann eine C-C-Streckbande bei $2820\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$ die analytischen Informationen ergänzen.²³¹ Die Kombination der Banden weist deshalb auf gebildete Acetale hin.

Damit lassen sich die vorgeschlagenen Alterungsreaktionen auf die Hemi-/Acetalbildung, Veresterung und die [2+4]-Cycloaddition eingrenzen. Die [2+4]-Cycloaddition ist ein potentieller Reaktionsweg für Vinylverbindungen, weil auch sie sehr reaktiv sind. Daneben können sie auch durch elektrophile Addition reagieren. In FPBO liegen Doppelbindungen in Abbauprodukten von Lignin wie Canolol, Isoeugenol und Coniferylalkohol vor. Pericyclische Reaktionen, darunter die [2+4]-Cycloadditionen, können zu Molekülen mit einer deutlich höheren Molmasse führen. Aus Literaturdaten, die durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erhalten wurden, ist auch bekannt, dass die mittlere Molmasse während der Alterung deutlich ansteigt, was ein Grund dafür ist, dass Fraktionen, die sich durch Filtration oder Extraktion abtrennen lassen, nach der Alterung eine erhöhte

Molmasse aufweisen.^{56,57,73,75,232} Außerdem besteht zwischen der Zunahme der mittleren Molmasse und der Erhöhung der Viskosität von FPBO eine deutliche Korrelation.⁵⁵

Um typische Parameter zur Charakterisierung von FPBO zu vergleichen und wie sie sich während des Alterungsprozesses durch *Accelerated Aging* ändern, sind in Tabelle 19 die Ergebnisse einiger Alterungsversuche aus der Literatur unter Angabe des Alterungszeitraums und -temperatur einander gegenübergestellt. Neben der Zunahme von abtrennbaren Fraktionen, der mittleren Molmasse und der Viskosität, sind die Zunahme von Wasser und die Abnahme von Carbonylen zu nennen. Die Zunahme von Wasser liegt häufig zwischen 0,5-2 mmol g⁻¹ und ist ähnlich groß wie die Abnahme von Carbonylgruppen, die bei 1,5-3 mmol g⁻¹ für den gleichen Zeitraum liegen. Ein exakter Vergleich zwischen diesen beiden Größen ist nicht möglich, weil sich die Zahlen auf unterschiedliche FPBO und Alterungsversuche beziehen. Dennoch steht fest, dass die Größen sehr ähnlich sind.

Bei der Hemiacetalbildung entsteht kein Wasser, im Gegensatz zur vollständigen Acetalbildung und der Veresterung. Bei diesen handelt es sich um Gleichgewichtsreaktionen, die parallel ablaufen können und zwei Möglichkeiten darstellen, wie Alkohole in FPBO reagieren können. Die Gleichgewichtskonstanten sind ähnlich groß, wobei diese für die Esterbildung häufig größer ist.³⁸ Aufgrund der größeren Gleichgewichtskonstante und der höheren Konzentration an organischen Säuren in FPBO, ist wahrscheinlich, dass die Wasserbildung hauptsächlich aus der Veresterung resultiert, weil das Gleichgewicht durch diese Bedingungen die Reaktion hin zu Estern begünstigt. Demnach reagieren Carbonyle tendenziell zu Hemiacetalen, wobei kein Wasser entsteht.

Obgleich die Veresterung und Acetalbildung die Wasserbildung während der Alterung erklären können, sind diese Reaktionstypen kein offensichtlicher Grund für den beobachteten Viskositätsanstieg während dieses Prozesses. Ein signifikanter Viskositätsanstieg setzt die Verknüpfung vieler Moleküle oder zumindest die Verknüpfung von Molekülen mit einer hohen Molmasse voraus. Das bedeutet, dass die an der Alterung beteiligten Moleküle multifunktionell sein müssen und wahrscheinlich zur Pyrolyselignin-Fraktion gehören.

Tabelle 19: Übersicht zu charakteristischen Parametern von Alterungsversuchen mit FPBO durch *Accelerated Aging*

Lit.		Biomasse	$T /$ °C	$t_E /$ h	η_E / η_0	$\Delta c (H_2O) /$ mmol g ⁻¹	$c (C=O, t_0) /$ mmol g ⁻¹	$c (C=O, t_E) /$ mmol g ⁻¹	$M_W (t_0) /$ g mol ⁻¹	$M_W (t_E) /$ g mol ⁻¹	Abtrennbare Fraktionen
Alsbou <i>et al.</i> 2014	71	Birke	80	24	1,5	0,5		Abnahme			
Black 2020 ^a	54	Eiche	80	24	3,2		6	2,8			
		Pinie	80	24	7,2		6,1; 5,6	2,9; 3,6			
Czernic 1994	56	Eiche	90	15	2,1	0,7			530	880	
Diebold 1997	48	Pappel	90	24	3			Abnahme			
Elliott <i>et al.</i> 2012 ^b	233	Holz (undef.)	80	24	2,3	2,4			357	371	
		Buchenholz			19				190	240	
Jampolski <i>et al.</i> 2017	52	Weizenstroh ^c	80	24	2,7						
Joseph <i>et al.</i> 2016 ^d	73	Pinie	80	30	1,7	0,2		Abnahme	109	149	Vorhanden
		Pinie	90	24		0,4					
Li 2015	74	Reisstroh	80	24	2,4			Abnahme			Vorhanden
Meng <i>et al.</i> 2014	75	Pinie	80	24	3,4	2,3		Abnahme	340	660	Vorhanden
Oasmaa 2003	57	Pinie	90	24	1,9-2,4						Vorhanden
Oasmaa <i>et al.</i> 2011 ^e	55	Pinie	80	24	1,5	-	4,4	2,9			
Sakthivel <i>et al.</i> 2018	232	Alexandrischer Lorbeer	80	24	1,7			Abnahme			Vorhanden

a) Angabe des Mittelwerts, falls zwei Messpunkte derselben Probe zugeordnet wurden

b) Angabe des Medians der Werte für $c (H_2O) > 0$

c) Keine Änderung von $M_W (t_0)$ während *Accelerated Aging*

d) *Supporting Information*

e) Angabe des Mittelwerts, falls zwei Messpunkte von FPBO aus gleichem Herstellungsprozess vorhanden sind

Die Veresterung trägt wahrscheinlich nicht zur Erhöhung der Viskosität bei, weil sie mit den am häufigsten vorhandenen, organischen Säuren in FPBO erfolgt. Hierbei handelt es sich meistens um Ameisen- und Essigsäure²²⁹ und diese haben eine niedrige Molekülmasse und sind monofunktional.

An der Hemi-/Acetalbildung sind hingegen Carbonyl- und Hydroxylgruppen beteiligt²²², die auch funktionelle Gruppen von Pyrolyselignin, dessen Abbauprodukten und von Kohlenhydraten darstellen^{41,57,59,90,176,234}. Diese Moleküle weisen häufig eine hohe Molmasse und mehrere funktionelle Gruppen auf, weshalb sie Vernetzungsreaktionen eingehen können. Daher kann die Hemi-/Acetalbildung das Potential besitzen, die Viskosität zu erhöhen. Außerdem können möglicherweise auch [2+4]-Cycloadditionen zur Verknüpfung von höhermolekularen Molekülen beitragen.

Ein weiterer Hinweis auf die Beteiligung von Pyrolyselignin liegt auch darin, dass die Abtrennung von Feststoffen in FPBO den Alterungsprozess abbildern können, wenn sie vor dem Alterungsexperiment stattfindet.^{57,60,77,175,235} Diese Ergebnisse deuten deshalb darauf hin, dass einige Bestandteile der abgetrennten Fraktion potentielle Edukte oder zumindest Katalysatoren für Alterungsreaktionen sind.

Damit lassen sich die häufig vorgeschlagenen Alterungsreaktionen in der Literatur in erster Linie auf die Ester- und Hemi-/Acetalbildung eingrenzen. Die Esterbildung findet wahrscheinlich häufiger statt, trägt aber aufgrund der Reaktion mit den organischen Säuren in FPBO nicht zum beobachteten, unerwünschten Viskositätsanstieg bei. Der Viskositätsanstieg folgt deshalb eher aus der Hemi-/Acetalbildung mit Alkoholen und Carbonylen hoher molarer Masse in FPBO, wie sie in der Fraktion der Pyrolyselignine und Kohlenhydrate vorkommen können. In diesem Zusammenhang ist die Hemiacetalbildung wahrscheinlicher als die vollständige Acetalbildung. Wasser kann in FPBO nicht nur durch den Verdünnungseffekt die Viskosität vermindern, sondern auch die Carbonylkonzentration, die für eine Hemi-/Acetalbildung zur Verfügung steht. Darüber hinaus kann die [2+4]-Cycloaddition sich ähnlich auf die Viskosität auswirken, weil auch hier höhermolekulare Substanzen miteinander verknüpft werden können.

6.2 Modellierung der CO₂-Löslichkeit in FPBO und Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Zur Erklärung der CO₂-Löslichkeit in FPBO müssen zwei Faktoren in Betracht gezogen werden, zwischenmolekulare Wechselwirkungen und das freie Volumen. Eine ähnliche Diskussion wird für die Löslichkeit in Makromolekülen wie Kunststoffen^{236–239}, Schwerölprodukten^{240,241} und ionischen Flüssigkeiten^{242–245} geführt. Bei ionischen Flüssigkeiten wird zum einen argumentiert, dass diese aufgrund ihres ionischen Charakters CO₂ gut lösen können.^{244,246,247} Zum anderen besteht die Argumentation, dass CO₂ hauptsächlich in Zwischenräumen der ionischen Flüssigkeit eingelagert wird und Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit eine untergeordnete Rolle spielen.^{243,245,248} Simulationen legen nahe, dass sich ionische Flüssigkeiten leicht reorganisieren können und CO₂ sich deshalb größtenteils in den Leerstellen der Flüssigkeit aufhält.^{243,249}

Das freie Volumen V_f wird in der Regel definiert als die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen V_{sp} und dem Volumen V_{occ} gemäß Gl. (35). Das spezifische Volumen ist der Kehrwert der Dichte des Mediums. Das Volumen V_{occ} wird im Fall von Polymeren in der Regel durch tabellierte Inkremente des van-der-Waals-Volumens abgeleitet.²⁵⁰

$$V_f = V_{sp} - V_{occ} \quad (35)$$

Li *et al.*²⁴⁰ untersuchten die Löslichkeit von CO₂ in Schwerölprodukten wie Asphalt unter der gleichen Fragestellung mit Simulationen, die auf der Molekulardynamik aufbauen. Dabei stellten sie fest, dass diese Schwerölprodukte ein freies Volumen besitzen, in das sich CO₂ einlagern kann. Hierbei bestimmt die Größe des freien Volumens die gelöste CO₂-Menge. Die Ermittlung von Löslichkeitsparametern basierend auf den zwischenmolekularen Kräften zeigte, dass diese mit der molaren Masse des Absorbents anstieg und mit einer Abnahme der CO₂-Löslichkeit einherging.²⁴⁰ Eine Arbeit von Zhou *et al.* untersuchte, wie sich Füllstoffe wie Silica-Partikel auf die Eigenschaften von Gussasphalt auswirken. Hierbei stieg das freie Volumen mit der Konzentration der Silica-Partikel, wodurch der Diffusionskoeffizient zunahm.²⁴¹

Die Löslichkeit verhält sich ähnlich wie die Diffusion. Auch zur Beschreibung von Polymeren wird das freie Volumen verwendet, weil von diesem die Gasdiffusion und damit auch die Gas-Permeabilität abhängt. Ähnlich wie bei ionischen Flüssigkeiten wird neben dem freien Volumen auch die Beweglichkeit der Polymerketten und die Kohäsionsenergie in die Diskussion einbezogen, weil auch sie Einfluss auf diese Eigenschaften nehmen.^{236–239}

Von den eben vorgestellten Substanzen unterscheidet sich FPBO in verschiedenen Punkten. Seine Zusammensetzung ist wesentlich komplexer, weil es aus sehr vielen, unterschiedlichen Substanzen besteht. Das bedeutet, ca. 10-30 Gew.-% sind auf Wasser, weitere 30 Gew.-% auf verschiedene Pyrolyselignine und der verbleibende Anteil auf andere organische Substanzen zurückzuführen. Hieraus folgen verschiedene Arten zwischenmolekularer Kräfte, weshalb nicht alle Bestandteile miteinander mischbar sind. Außerdem unterscheiden sich die Substanzen stark hinsichtlich ihrer Molmasse von Wasser mit 18 g mol^{-1} und Pyrolyseligninen mit mehr als 300 g mol^{-1} . Aufgrund dieser Besonderheit kann FPBO aus zwei konträren Positionen betrachtet werden: Die eine Position beschreibt FPBO als eine Mischung aus eher kleineren Substanzen, wie das in Modellmischungen geschieht. Dieser Position gegenübergestellt ist, dass FPBO ausgehend von seinen hochmolekularen Bestandteilen beschrieben wird. Hierdurch kommt man dem Vorgehen für Polymere, um die Löslichkeit zu erklären, nahe.

Grundsätzlich können einige funktionelle Gruppen die CO_2 -Löslichkeit heraufsetzen und andere wiederum vermindern. Die Carbonylgruppe erhöht beispielsweise die CO_2 -Löslichkeit, was durch Lewissäure-Lewisbase-Wechselwirkungen erklärt wird.²⁵¹⁻²⁵⁴ Die theoretische Arbeit von Altarsha *et al.* erklärt die Lewissäure-Lewisbase-Wechselwirkungen als Wechselwirkungen zwischen dem nichtbindenden n -Orbital des Sauerstoffatoms der Carbonylgruppe (Donor) und einem der antibindenden p^* -Orbitale des CO_2 (Akzeptor).²⁵¹ Estergruppen, insbesondere die Acetatgruppe, erhöht die CO_2 -Löslichkeit noch deutlicher als Carbonylgruppen²⁵⁵⁻²⁵⁷ und Ethergruppen etwas weniger als Carbonylgruppen.^{254,256,258} Ungünstig wirken sich hingegen Hydroxygruppen auf die CO_2 -Löslichkeit aus.^{252,259-261}

Der Löslichkeitsprozess wird häufig als zweischrittiger Prozess beschrieben. Im ersten Schritt wird die Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkung unterbrochen, sodass eine Leerstelle entsteht. Dieser Schritt ist endotherm. Im zweiten Schritt wird diese Leerstelle von einem CO_2 -Molekül besetzt, wobei sich Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem CO_2 -Molekül ausbilden. Dieser Schritt ist in der Regel leicht exotherm. Welcher Schritt der bestimmende in welchen Fällen ist, steht zur Diskussion.^{254,261,262} Ein Maß für die Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkung ist der Hildebrand-Löslichkeitsparameter bzw. die damit zusammenhängende Kohäsionsenergie. Die Wechselwirkungen zwischen CO_2 -Molekül und Lösungsmittel werden hingegen oft durch *ab-initio* Rechnungen abgeschätzt.²⁵⁴

In der Diskussion um die Gründe für die CO_2 -Löslichkeit in FPBO werden hochmolekulare Bestandteile zunächst vernachlässigt, indem sich zunächst auf einzelene niedermole-

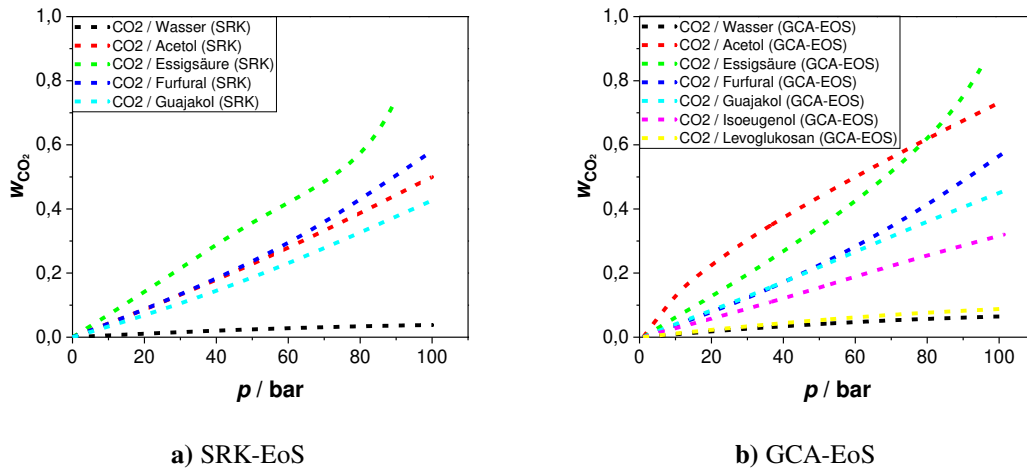


Abbildung 43: Modellierung der CO₂-Löslichkeit in Modellsubstanzen für FPBO bei 50 °C

kulare Modellsubstanzen konzentriert wird. Dabei wird der Einfluss dieser Modellsubstanzen auf der Basis der SRK-EoS und GCA-EoS im Vergleich zu den experimentellen Daten diskutiert. Als Modellsubstanzen werden Wasser, Acetol, Essigsäure, Furfural, Guajakol, Isoeugenol und Levoglukosan genutzt. Mit der SRK-EoS wird die CO₂-Löslichkeit durch das Programm Aspen HYSYS V12 modelliert, indem der Stoffstrom einer Substanz mit einem Überschuss von CO₂ gemischt und durch einen Separator verarbeitet wird. Mit der GCA-EoS wird die CO₂-Löslichkeit durch das Programm *Multiphase Phase Calculation Program GC3* (Version:1.4.0.2) mit dem Paket *GCA-v1.13.3.2* (2.0RC13) von Sánchez *et al.*^{172,263} berechnet.

Durch die SRK-EoS und GCA-EoS ergeben sich die CO₂-Löslichkeiten in Abbildung 43. Ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der Zustandsgleichungen zeigt, dass für einige Modellsubstanzen eine sehr unterschiedliche CO₂-Löslichkeit folgt. Eine gute Übereinstimmung ergibt sich aber für Furfural, Guajakol und Wasser. Einen Unterschied dagegen weist unter anderem die Löslichkeit für Essigsäure auf. Literaturwerte^{151,186} in Abbildung 44 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten resultierend aus der SRK-EoS. Auch für Acetol weichen die Werte voneinander ab. Ein Vergleich mit Literaturdaten steht hier nicht zur Verfügung. Bei der GCA-EoS wird jedoch die Struktur des Moleküls berücksichtigt. Mit der SRK-EoS wird hingegen die Löslichkeit auf Basis der kritischen Daten, der Molmasse, Dichte und Normalsiedepunkt abgeschätzt. Aus diesem Grund bezieht nur die GCA-EoS funktionelle Gruppen direkt ein, welche die CO₂-Löslichkeit heraufsetzen können. Da bei Acetol insbesondere die Carbonylgruppe eine entscheidende Rolle spielt, hat die GCA-EoS einen Vorteil gegenüber der SRK-EoS.

Wasser löst am wenigsten CO₂, wie die experimentellen und simulierten Ergebnisse zeigen und sich durch seine starken intermolekularen Wechselwirkungen erklärt. Literaturdaten¹⁸⁶ bestätigen die Simulationsdaten. Guajakol hat eine mittlere CO₂-Löslichkeit, was sich durch die Ethergruppe und die aromatische Ringstruktur erklärt. Messungen von Inomata *et al.* (71 °C)²⁶⁴ und Gupta *et al.* (40 °C)²⁶⁵ ergaben, dass Benzol eine relativ hohe CO₂-Löslichkeit aufweist und das wahrscheinlich auch bei 50 °C gilt. Dazu kann aus der Arbeit von Lay *et al.* (20-35 °C)²⁶⁶ der Schluss gezogen werden, dass die Löslichkeit in Benzol mit der in Toluol vergleichbar ist und nur unwesentlich geringer als die in *n*-Hexan.

Auch die Löslichkeit in Cyclohexan und in Cyclopentan ist diesen Substanzen ähnlich. Methyl- und Ethylsubstituenten setzen die Löslichkeit herab, wobei dieser Effekt bei einer Ethylseitenkette ausgeprägter ist.²⁶⁷

Substituenten beeinflussen auch bei aromatischen Verbindungen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen CO₂ und den Aromaten. Nach ab initio Rechnungen erhöht beispielsweise eine Hydroxygruppe und Carboxylgruppe diese Wechselwirkungen gegenüber Benzol.²⁶⁸ Trotzdem kann die CO₂-Löslichkeit in Phenol und Benzoesäure aufgrund ihres festen Aggregatzustandes nur sehr gering sein.

Deshalb ist für die betrachteten Modellsubstanzen der erste Schritt im Löslichkeitsprozess dominierend für die Löslichkeit, bei dem die Lösungsmittel-Lösungsmittel-Wechselwirkung aufgehoben wird, um eine Leerstelle zu schaffen, und damit nicht der Schritt der Wechselwirkungen zwischen CO₂ und Lösungsmittel. Das entspricht auch der Kenntnis, dass die Hydroxygruppe in der Regel die Löslichkeit vermindert.²⁵⁸⁻²⁶⁰

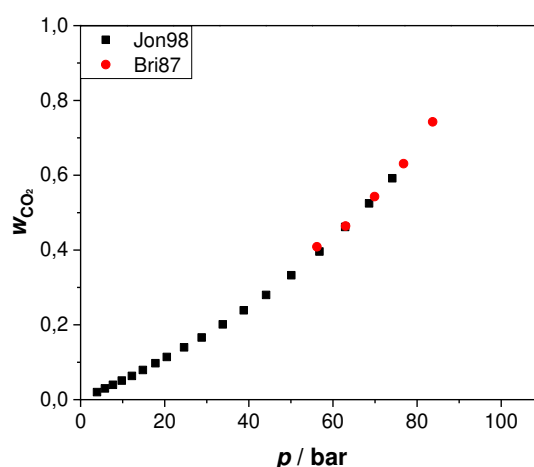


Abbildung 44: CO₂-Löslichkeit in Essigsäure in der Literatur bei 50 °C^{151,186}

Für Isoeugenol wird auf Basis der GCA-EoS eine etwas geringere Löslichkeit als für Guajakol erwartet, was durch die Propylen-Seitenkette erklärt werden kann, durch welche sich beide Substanzen unterscheiden. Furfural hat auch eine aromatische Struktur, besitzt aber neben der Ethergruppe noch eine Aldehydgruppe, woraus sich die höhere Löslichkeit begründet. Acetol löst wahrscheinlich mehr CO₂ als die bisherigen Substanzen aufgrund seiner geringen Größe und Carbonylgruppe.

Um die Bedeutung des ersten Schrittes des Löslichkeitsprozesses auf die Löslichkeit für die strukturell ähnlichen Verbindungen Acetol und Essigsäure zu bewerten, werden die Verdampfungsenthalpien (298 K), wie sie bei Fonts *et al.*²⁶⁹ aufgeführt sind, als Anhaltspunkt verwendet. Sie wurden mit der Watson-Gleichung²⁷⁰ und der Korrektur von Fishtine^{271,272} berechnet. Dabei besitzt Acetol eine Verdampfungsenthalpie von 50 kJ mol⁻¹ und Essigsäure eine von 40 kJ mol⁻¹. Das bedeutet, dass Essigsäure aufgrund der geringeren Verdampfungsenthalpie geringere zwischenmolekulare Wechselwirkungen ausbildet, sodass eine höhere Löslichkeit für Essigsäure zu erwarten ist, vorausgesetzt die zwischenmolekularen Kräfte von CO₂ und dem Lösungsmittel sind ähnlich oder zu vernachlässigen.

Die Löslichkeit in Levoglukosan anhand der GCA-EoS ist eine hypothetische Löslichkeit, die vergleichbar mit der von Wasser ist. Seine geringe Löslichkeit erklärt sich ähnlich wie die von Wasser. Die Hydroxygruppen bewirken starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen. Deshalb ist Levoglukosan fest und löst nur wenig CO₂.

Vergleicht man die beiden Zustandsgleichungen miteinander, hat die GCA-EoS aufgrund ihrer Fähigkeit die Strukturmerkmale von Substanzen einzuschließen, einen Vorteil gegenüber der SRK-EoS. Sind die Substanzen nicht mehr ausreichend klein und definiert, wie Polymere oder Pyrolyselignin, ist jedoch fraglich, ob die GCA-EoS mit entsprechenden Modellsubstanzen die Löslichkeit erklären kann, weil niedermolekulare Substanzen nicht die Gesamtheit der Eigenschaften von polymeren Substanzen abbilden können. Der entscheidende Unterschied zwischen nieder- und hochmolekularen Substanzen liegt vor allem in Zwischenräumen, die bei Polymeren einen großen Einfluss auf die Löslichkeit haben. Bei einer gewöhnlichen Modellmischung, bestehend aus nur niedermolekularen Substanzen, werden solche Effekte vernachlässigt, obwohl FPBO zu ca. 30 Gew.-% aus hochmolekularen Bestandteilen besteht.

Charakteristisch bei der experimentellen CO₂-Löslichkeit in FPBO ist, dass diese bis 60 bar sehr niedrig ist und danach sehr schnell ansteigt. Dies entspricht damit nicht dem Verhalten niedermolekularer Substanzen. Um diese mit der SRK-EoS zu modellieren, wurde ein hypothetisches FPBO durch eine Molmasse, Dichte und kritische Parameter

Tabelle 20: Notwendige Parameter, um FPBO durch die SRK-EoS zu definieren

Parameter	Wert
Molmasse	2150 g mol ⁻¹
Normalsiedepunkt	200 °C
Ideale Flüssigkeitsdichte	1200 kg m ⁻³
Krit. Temperatur	550 °C
Krit. Druck	17,05 bar
Krit. Volumen	0,3229 m ³ kg ⁻¹ mol ⁻¹
Azentrischer Faktor	0,1000

definiert, die in Tabelle 20 festgehalten sind. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 45 dargestellt. Um mit der SRK-EoS den Kurvenverlauf mit niedriger CO₂-Löslichkeit in FPBO bei niedrigem Druck und deutlich höherer Löslichkeit bei hohem Druck abzubilden, ist eine sehr hohe molekulare Masse notwendig. Deshalb wurden 2150 g mol⁻¹ als Molmasse gewählt. Für die übrigen Parameter wurde sich an aromatischen Verbindungen, die auch in FPBO vorliegen, orientiert.

Wie erwartet ist der Kurvenverlauf, der sich für das Modell-FPBO zeigt, den Verläufen der Modellsubstanzen wenig ähnlich aufgrund der zunächst kaum druckabhängig ansteigenden CO₂-Löslichkeit. Auch dieses Simulationsergebnis deutet darauf hin, dass die CO₂-Löslichkeit kaum durch die Kombination von klassischen Modellsubstanzen nachgebildet werden kann. Möglicherweise kann jedoch eine polymere Modellsubstanz als Bestandteil einer Modellmischung dazu führen, die CO₂-Löslichkeit durch eine Modellmischung nachstellen zu können, die für theoretische Modelle und Messungen geeignet ist. Eine hochmolekulare Substanz mit einer ausreichenden Charakterisierung zu finden, um sie in Modellen verwenden zu können, ist aber schwierig. Darüber hinaus besitzen polymere Substanzen häufig nicht alle notwendigen Eigenschaften wie einen Normalsiedepunkt. Die Auswahl von polymeren Modellsubstanzen für experimentelle Bestimmungen wie auch beispielsweise Lignin wird darin begrenzt, eine homogene Mischung herzustellen, die eine Voraussetzung für eine zuverlässige experimentelle Bestimmung ist. Aufgrund dieser Problematik wird die GCA-EoS nur genutzt, um das Verhalten einzelner Modellsubstanzen vorherzusagen, und die SRK-EoS, um die CO₂-Löslichkeit in FPBO und in Mischungen mit diesen nachzubilden. Die Beschreibung erfolgt durch das vorgestellte Modell-FPBO, dem mehrere, hypothetische Eigenschaften zugeordnet wurden und in Tabelle 20 aufgeführt sind.

Für die CO₂-Löslichkeit in den Mischungen mit den Modellsubstanzen Acetol, Essigsäure, Furfural, Guajakol und Wasser werden die van-der-Waals-Mischungsregeln verwendet, wobei die Mischungsparameter auf 0 gesetzt werden. Dieser einfache Ansatz zeigt, wie gut eine ideale Mischung aus FPBO und der jeweiligen Modellsubstanz die CO₂-Löslichkeit beschreibt. Beim Vergleich mit den experimentellen Daten wird dabei auf die getroffene Größenordnung der CO₂-Löslichkeit und den Kurvenlauf eingegangen. Für Acetol und FPBO zeigt Abbildung 46 die CO₂-Löslichkeit mit abnehmendem Acetolanteil, in der Reihenfolge 50 Gew.-%, 25 Gew.-% und 12,5 Gew.-% Acetol. Für die letzte Mischung kann diese Methodik die CO₂-Löslichkeit sehr gut beschreiben. Bei den beiden anderen Mischungen überwiegt der Einfluss des Acetols. Prinzipiell sind sowohl die experimentellen als auch theoretischen Werte für diese Messreihen sehr ähnlich. Die CO₂-Löslichkeit wird hier annähernd durch eine Gerade beschrieben, weshalb der Kurvenverlauf durch die SRK-EoS nicht erfasst wird. Die Höhe der CO₂-Löslichkeit wird durch die SRK-EoS im Durchschnitt erfasst, im niedrigen Druckbereich wird hierdurch die Löslichkeit überschätzt und im hohen Druckbereich unterschätzt.

Für die anderen organischen Modellsubstanzen Essigsäure, Furfural und Guajakol ergeben sich eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für die beiden Mischungsanteile von 25 Gew.-% und 12,5 Gew.-%, wie in Abbildung 47 zu

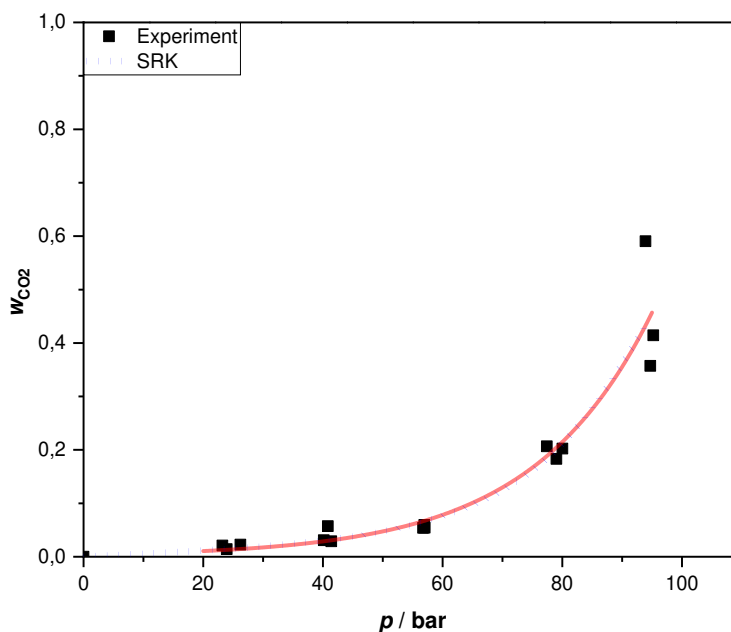


Abbildung 45: Vergleich der CO₂-Löslichkeit in FPBO mit Ergebnissen aus der SRK-EoS bei 50 °C

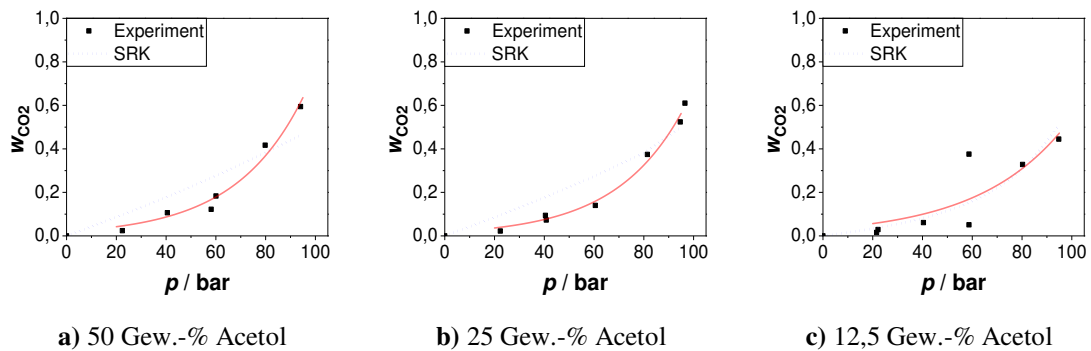
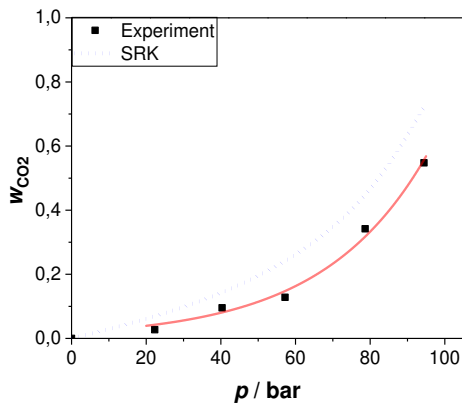


Abbildung 46: Vergleich der CO₂-Löslichkeit in den Mischungen FPBO+Acetol mit Ergebnissen aus der SRK-EoS bei 50 °C

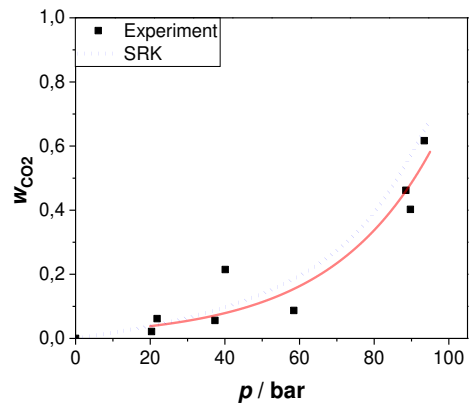
sehen. Nur für die Mischung mit 25 Gew.-% Essigsäure wird die Löslichkeit leicht überschätzt. Auch der Kurvenverlauf der SRK-EoS beschreibt in allen Fällen die experimentellen Daten sehr gut, auch die Messreihe mit einem Essigsäureanteil von 25 Gew.-%, nur, dass die modellierte Löslichkeitskurve hin zu einer höheren Löslichkeit verschoben ist.

Auch die CO₂-Löslichkeit für FPBO mit 12,5 Gew.-% Wasser kann auf diese Weise gut beschrieben werden. Die Modellierung auf Basis der SRK-EoS in Abbildung 48 zeigt demnach, dass das Modell-FPBO auch zur Beschreibung von FPBO-Mischungen, bestehend aus FPBO und einer Modellsubstanz, verwendet werden kann. Auf diese Weise kann die Löslichkeit in FPBO und -mischungen zuverlässig beschrieben werden, ohne dass Mischungsparameter angepasst werden müssen.

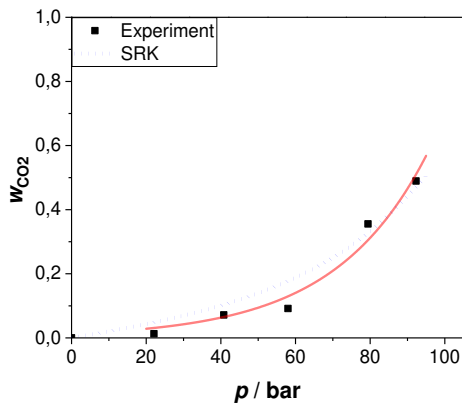
Zuletzt werden die experimentellen Ergebnisse der FPBO-Mischungen mit der Modellierung aus Abbildung 43b verglichen, die aus der GCA-EoS resultiert und nur für die Modellsubstanzen erstellt wurde. Hierzu wird immer die Modellmischung mit dem größten Anteil der Modellsubstanz verglichen, um auf diese Weise näher an die Bedingungen der GCA-EoS zu kommen. Wie Abbildung 49a für Acetol zeigt, weichen die experimentellen Ergebnisse deutlich von der Simulation ab, genauso wie der Kurvenverlauf. Im Experiment wurde ungefähr halb so viel CO₂ in Acetol gelöst, als durch die GCA-EoS vorhergesagt. Auch die simulierte CO₂-Löslichkeit in Essigsäure ist wesentlich höher als in der Modellmischung aus FPBO mit 25 Gew.-% Essigsäure, als dass dieser Unterschied allein auf die Verdünnung von Essigsäure mit FPBO zurückzuführen ist. Für die Modellmischungen mit Furfural und Guajakol hingegen liegt die Löslichkeit nur etwas über den Modellmischungen, wie Abbildung 49c und Abbildung 49d zeigen. Nur der Kurvenverlauf unterscheidet sich wesentlich.



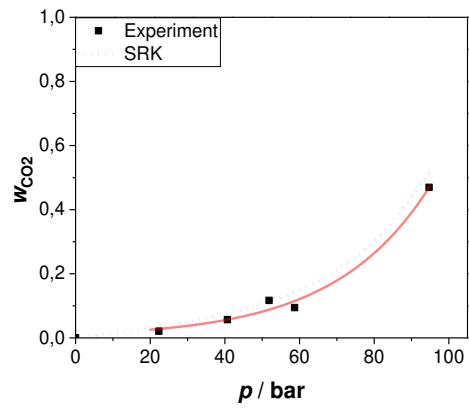
a) 25 Gew.-% Essigsäure



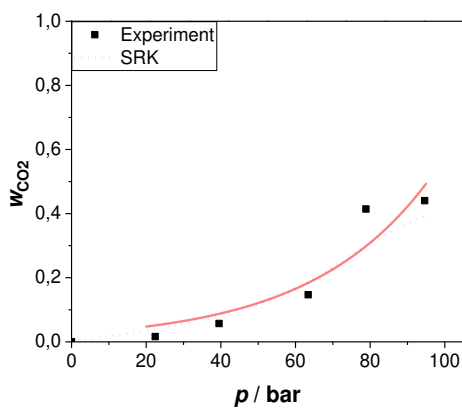
b) 12,5 Gew.-% Essigsäure



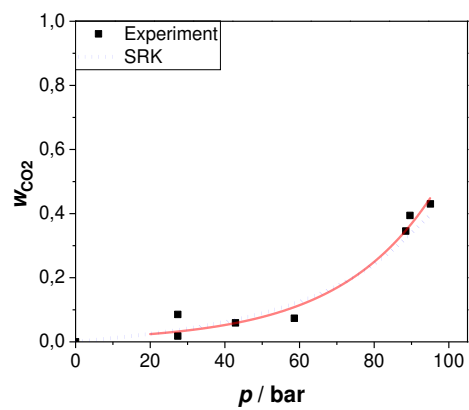
c) 25 Gew.-% Furfural



d) 12,5 Gew.-% Furfural



e) 25 Gew.-% Guajakol



f) 12,5 Gew.-% Guajakol

Abbildung 47: Vergleich der CO₂-Löslichkeit in Mischungen, bestehend aus FPBO und eine der Modells-substanzen Essigsäure, Furfural und Guajakol mit Ergebnissen aus der SRK-EoS bei 50 °C

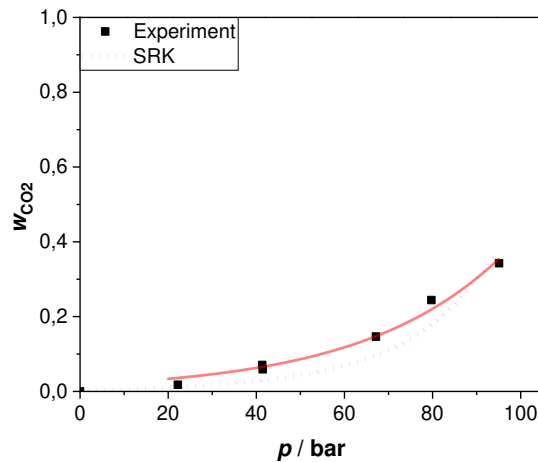


Abbildung 48: Vergleich der CO_2 -Löslichkeit für die Mischung 87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Wasser mit Ergebnissen aus der SRK-EoS bei 50 °C

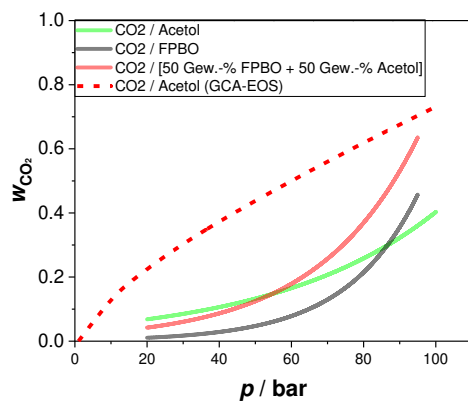
Aus der Modellierung mit der SRK-EoS lässt sich darauf schließen, dass die Kurvenform der Modellmischungen durch FPBO dominiert wird. Die Löslichkeit in den FPBO-Mischungen wird wahrscheinlich auch durch hochmolekulare Bestandteile beeinflusst, die in FPBO vorkommen und zu seiner charakteristischen Kurvenform der CO_2 -Löslichkeit führen.

Wie besonders aus der SRK-EoS hervorgeht, verhält sich FPBO ähnlich wie flüssige aromatische Verbindungen und hochmolekulare Substanzen. Das passt auch zu seiner Zusammensetzung, die zu großen Teilen aus aromatischen Komponenten und Pyrolyselignin besteht, das sich wiederum aus aromatischen Bausteinen aufbaut.

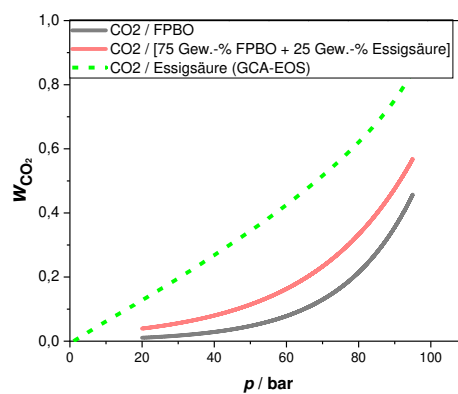
Bei den FPBO-Mischungen ist die CO_2 -Löslichkeit größer als in FPBO. Bei Mischungen mit Acetol, Essigsäure und Furfural steigt bis zu einem Druck von ca. 60 bar die CO_2 -Löslichkeit schneller an als in FPBO, dann nähert sie sich der Löslichkeit von FPBO an. Daraus kann geschlossen werden, dass bei niedrigem Druck die Löslichkeit der Modellsubstanz die Löslichkeit in der Modellmischung bestimmt, besonders im unterkritischen Bereich.

Bei FPBO ist hingegen die CO_2 -Löslichkeit im überkritischen Bereich deutlich druckabhängig. Wenn der Druck erhöht wird, treten deshalb eventuell zwei Effekte auf: Zum einen wird das freie Volumen verringert¹²², und zum anderen kann der höhere Druck die Einlagerung von CO_2 in Leerstellen erleichtern. Das kann erklären, warum die CO_2 -Löslichkeit in FPBO oberhalb des kritischen Drucks von CO_2 deutlich zunimmt. Außerdem erhöhen die Eigenschaften von überkritischem CO_2 wahrscheinlich auch die Löslichkeit, genauso wie bereits gelöstes CO_2 .

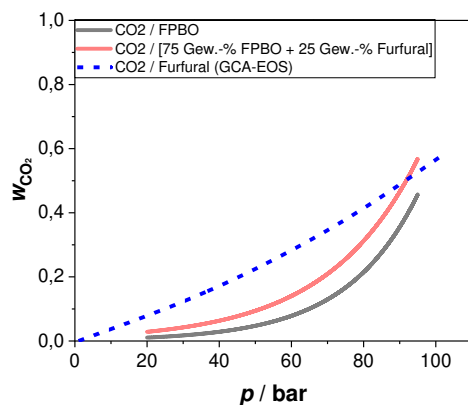
Im unteren Druckbereich sind dagegen eher zwischenmolekulare Wechselwirkungen relevant, was auch die Ergebnisse der FPBO-Mischungen zeigen. Durch die Zugabe der Modellsubstanzen können die zwischenmolekularen Wechselwirkungen herabgesetzt worden sein, was damit die größere CO₂-Löslichkeit im niedrigen Druckbereich erklären kann. Demgegenüber besitzen die FPBO-Mischungen im höheren Druckbereich eine geringere Tendenz als FPBO, CO₂ zu lösen, weil durch die Zugabe von Modellsubstanzen eventuell weniger Hohlräume in FPBO bestehen. Über 95 bar nähert sich die CO₂-Löslichkeit in den FPBO-Mischungen der Löslichkeit in FPBO an, wie das Überschneiden der CO₂-Löslichkeit einiger Messreihen in Abbildung 47 und Abbildung 48 deutlich zeigt. Dieses Verhalten ist gerade für Wasser und Guajakol stark ausgeprägt. Das kann auf den vorgestellten Zusammenhang hinweisen, dass ab einem gewissen Druck die Hohlräume erschöpft sind, sodass die zwischenmolekularen Wechselwirkungen wieder entscheidend sind.



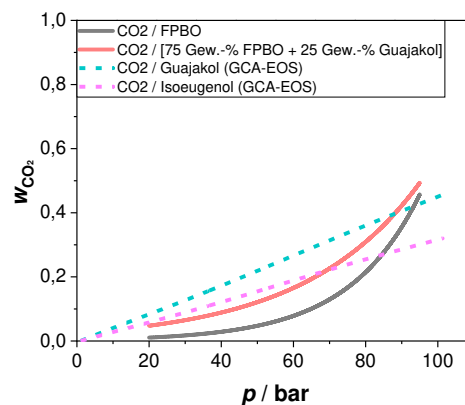
a) Acetol



b) Essigsäure



c) Furfural



d) Guajakol

Abbildung 49: Vergleich der CO₂-Löslichkeit in den FPBO-Mischungen mit der CO₂-Löslichkeit der Reinsubstanz aus der GCA-EoS bei 50 °C

6.3 Maßnahmen zur Konditionierung von FPBO

Die Nutzung von FPBO ist mit verschiedenen Problematiken verbunden, die besonders mit seiner hohen Viskosität und Alterungsfähigkeit zusammenhängen, aber durch Lösungsmittelzusätze vermindert werden können.^{22,174} Als Lösungsmittel kann auch CO₂ genutzt werden und damit eine kostengünstige Alternative zu Alkoholen darstellen, weil es als nicht-kondensierbares Gas während des Pyrolyseprozesses anfällt. Es verringert zwar nicht die Korrosivität oder erhöht den Heizwert, kann aber ähnlich wie Ethanol, die Viskosität und die Grenzflächenspannung senken, sodass Folgen der Lagerung weniger ausgeprägt sind und Verarbeitungsschritte wie das Pumpen, Zerstäuben und Filtrieren verbessert werden können.

Auch bei der ordnungsgemäßen Nutzung von anderen Brennstoffen spielt vorwiegend deren Viskosität eine zentrale Rolle, um den Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Zudem ist die Kenntnis der Viskosität nötig, um die Lagerungs-, Handhabungs- und Betriebsbedingungen zu beurteilen.²⁷³ Im Fall von Heizöl ist deshalb speziell die Viskosität neben verschiedenen weiteren Eigenschaften wie dem Feststoff- und Wassergehalt definiert^{274–276}. Daneben geht es bei Brennstoffen neben den Eigenschaften um die Frage, wie das dazugehörige Equipment beschaffen sein muss. Um kostengünstige Heizöle nutzen zu können, die auch höherviskos sind und mehr Verunreinigungen aufweisen, muss das Equipment beispielsweise robuster sein. Das führt wiederum zu höheren Kosten bei der Anschaffung und Wartung. Daraus folgt dann die Wahl zwischen einem kostengünstigeren, aber qualitativ niedrigeren Brennstoff oder einer kostengünstigeren Anlage mit dazu passendem Brennstoff zur Energiegewinnung.²⁷⁷

Die Nutzung von FPBO ist bislang als Brennstoff für industrielle Brenner und Kesselanlagen (>1 MW Wärmekapazität) definiert. Diese Beschränkung hängt damit zusammen, dass FPBO sich deutlich von anderen, gängigen Brennstoffen unterscheidet.^{22,174} In der DIN EN 16900 wird es deshalb von anderen Brennstoffen abgegrenzt und seine Eigenschaften sowie sein Anwendungszweck definiert. Die Definition in der ASTM D7544¹⁷⁴ unterscheidet sich nur wenig von der DIN EN 16900, wo es als dichte und viskose Flüssigkeit mit folgenden Eigenschaften beschrieben wird:

- Hohe Polarität
- Wasserlöslichkeit vieler Komponenten
- Schlecht bis nicht löslich in Kohlenwasserstoffen
- Wassergehalt von ca. 25 Gew.-%
- Saurer pH-Wert

Weitere dort genannte Eigenschaften sind in Tabelle 21 zusammengefasst, wo sie mit den Eigenschaften von schwerem Heizöl verglichen werden.²⁷⁷ Außerdem definiert die DIN EN 16900 Obergrenzen für die Viskosität und den Feststoffgehalt, neben weiteren Parametern, sodass FPBO in zwei Qualitätsklassen unterteilt werden kann. Um eine Viskositäts-erhöhung und Phasenseparation während der Lagerung zu vermeiden, wird die Zugabe von Additiven, insbesondere von Alkoholen, empfohlen. Darüber hinaus formuliert sie weitere Hinweise zur Lagerung:

- Lagerung bei 15-20 °C für maximal 6 Monaten
- Regelmäßiges Umwälzen der Flüssigkeit
- Minimierung von Luftkontakt
- Regelmäßige Probennahmen, um die Viskosität zu bestimmen

Diese Maßnahmen sind ausreichend, solange FPBO nur leicht- bis mittelgradig polymerisiert ist, um es zweckgemäß zu verwenden. Ansonsten wird ein Vorwärmen auf 60-80 °C empfohlen und hingewiesen, dass die Möglichkeit besteht, dass Filteranlagen häufiger gewartet werden müssen.

Die Beschreibung in den Normen zeigt also, dass verschiedene Parameter wie die Viskosität, der Feststoff- und der Wassergehalt die Nutzung von FPBO begrenzen.^{29,174} Daher werden die Auswirkungen von CO₂ auf die Viskosität in diesem Abschnitt näher diskutiert, die sich wiederum auf das Pumpen, Zerstäuben und Filtrieren von FPBO vorteilhaft auswirken können.

Tabelle 21: Häufige Eigenschaften von FPBO (Holz) und schwerem Heizöl²⁹

Eigenschaften	FPBO	Heizöl
Wassergehalt / Gew.-%	15-30	0,1
pH	2,5	-
Dichte / (kg m ⁻³)	1200	940
Elementargehalt / Gew.-%		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Heizwert / (MJ kg ⁻¹)	16-19	40
Viskosität (50 °C) / cP	40-100	180
Feststoffgehalt / Gew.-%	0,2-1	1
Destillationsrückstand / Gew.-%	≤ 50	1

Das Pumpen von Flüssigkeiten ist in technischen Prozessen zu beachten, weil es ein sehr energieintensiver Vorgang ist. So werden in den USA beispielsweise ca. 20% der elektrischen Energie zum Pumpen von Flüssigkeiten aufgewendet. In Ölraffinerien sind es ca. 40% der benötigten Energie.²⁷⁸ Demnach ist das Pumpen zentral für die Kosten des Endprodukts²⁷⁹ und dessen Umweltfreundlichkeit. Auch im Zusammenhang von Rohöl hängt die notwendige Energie, die zum Pumpen aufgewendet wird, um es durch Pipelines zu transportieren, hauptsächlich von zwei Faktoren ab: der Viskosität und dem Druckabfall der Flüssigkeit in der Pipeline, der aus dem Fließwiderstand durch die Wände herrührt.^{279,280} Diese Faktoren bestimmen wahrscheinlich auch die Aufbereitung und Nutzung von FPBO, weshalb die Viskosität auch hier im Zusammenhang mit der Energie zum Pumpen von Bedeutung ist.

Um deshalb die Viskosität zu senken, empfehlen die Normen DIN EN 16900 und ASTM D7544 vor allem die Strategien des Vorheizens und der Zugabe von Additiven.^{22,174} Das Vorwärmen von FPBO zur Verbesserung der Pumpleistung erfordert jedoch auch Energie und die Zugabe von Additiven kann einen weiteren Kostenfaktor darstellen^{48,281}. Darüber hinaus deuten die Messungen dieser Arbeit, aber auch die Arbeiten von Radovanovic *et al.*¹⁹³ darauf hin, dass Alterungsreaktionen bereits bei moderaten Temperaturen, in dieser Arbeit ab 60 °C, stattfinden. Daher ist die Strategie des Vorwärmens begrenzt. Sie ist anwendbar, für leicht polymerisiertes FPBO, das schnell verarbeitet wird. Sie ist weniger geeignet, wenn FPBO zunächst gelagert und dann transportiert wird und somit gepumpt werden muss.

Zu diesem Zweck eignen sich Additive besser, was auch das Zusetzen von Leitungen vermindern kann. Dazu werden zwar in der Regel Alkohole verwendet, dennoch zeigt sich, dass CO₂ sich ähnlich wie gelöstes Ethanol auf die Viskosität von FPBO auswirkt (Abschnitt 4.1.1 und 4.2.2.1). Da CO₂ als Abfallprodukt bei der Pyrolyse anfällt, ist es eine kostengünstige Alternative zu anderen Additiven. Eine Viskositätssenkung von FPBO kann erreicht werden, unter der Voraussetzung, dass bei einem Druck von 20-100 bar gearbeitet wird. Auch hier existiert bereits ein ähnliches Verfahren für Rohöl. Dabei wird die Viskosität unter anderem mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Rauchgas oder CO₂ eingestellt, um Rohöl effektiver zu heben.²⁸²

Auch die Zerstäubung und die Kraftstoffeinspritzung in die Brennkammer sind effektiver, wenn der Brennstoff eine geringe Viskosität aufweist und unter erhöhtem Druck gearbeitet wird. Diese Vorgehensweise begünstigt die schnelle Vermischung von Brennstoff und Luft, was umso wichtiger ist, je kleiner die Brennkammer ist. Weitere Faktoren, welche die Zerstäubung bestimmen, sind die Grenzflächenspannung und die Dichte des Brennstoffs.²⁸¹

Hinsichtlich der Grenzflächenspannung ist diese von FPBO mit der von Pflanzenölen und Diesel vergleichbar, wie auch die Messungen in dieser Arbeit zeigen, obwohl die Viskosität und die Dichte erheblich höher sind. Auch um die Grenzflächenspannung einzustellen, ist die Zugabe von Additiven, welche parallel die Viskosität verringern, vorteilhaft.²⁸¹ Darüber hinaus ermöglicht eine niedrige Viskosität eventuell auch die Abtrennung von Feststoffen aus FPBO nach der Produktion, die durch die Viskosität des FPBO begrenzt ist.²⁸³ Bisher etabliert ist die Heißgasfiltration, mit der die Qualität von FPBO während des Produktionsprozesses verbessert werden kann.^{29,175,283,284} Eine Abtrennung von Feststoffen nach der Produktion kann also möglich sein, wenn FPBO eine ausreichend niedrige Viskosität aufweist. Eine weitere entscheidende Größe für die Effektivität ist auch hier wiederum die Grenzflächenspannung.²⁸⁵

Die Effektivität der Filtration kann durch den Filtratstrom abzüglich zugesetzter Lösungsmittel (Netto-Filtratstrom) definiert werden, wobei die Trennung nicht herabgesetzt wird.²⁸⁵ Um die Machbarkeit für die Filtration von FPBO unter CO₂ zu bewerten, kann die Arbeit von Sarrade *et al.*²⁸⁶ als Vergleich herangezogen werden, weil sie hilft, die Filtration von Mehrkomponentengemischen mit polymeren Komponenten zu verstehen. Zu diesem Zweck filterten sie Altöl und Modellmischungen, die Polyethylenglykol enthielten, unter CO₂-Druck. Die Experimente mit den Modellmischungen zeigten einen Anstieg des Netto-Filtratstroms um den Faktor 1,5-2, wenn die Viskosität um den Faktor 4-10 verringert wurde. Die Viskosität wurde über die Temperatur und den CO₂-Druck eingestellt. Außerdem war die Gesamtviskosität umso geringer, je kleiner die durchschnittliche Molmasse des Polyethylenglykols war.²⁸⁶

In weiteren Versuchen mit Altölen wurde dazu festgestellt, dass die Filtration von Ölen mit niedriger Viskosität nicht verbessert wurde, wohl aber die von Ölen mit mittlerer und hoher Viskosität. Die Verbesserung lag in der gleichen Größenordnung wie die Verringerung der Viskosität.²⁸⁶ Hieraus wurde geschlossen, dass neben der Viskosität auch Wechselwirkungen mit dem Filtermaterial eine Rolle spielen können, weil die Poren des Filtermaterials zugesetzt werden können und damit den Filtratstrom reduzieren.^{286,287} Wie ihre Arbeit insgesamt zeigt, könnte die Filtration von FPBO mit zugesetztem CO₂ analog durchgeführt werden. Allerdings dürfte auch hier die Wahl des Filtermaterials eine entscheidende Rolle spielen.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Der derzeitig etablierte Verwendungszweck für FPBO ist die Nutzung als Heizöl-Ersatz.^{22,174} Es könnte aber auch als Energieträger in anderen Prozessen (Vergasung, Co-Feed in einer Raffinerie) verwendet werden oder ein Ausgangsmaterial für organische Chemikalien darstellen (Bio-Naphta).²⁴ Die vielseitige Nutzung von FPBO wird jedoch durch seine ungünstigen und veränderlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften eingeschränkt, die durch seine Zusammensetzung bedingt sind.^{174,175}

FPBO besteht zu ca. 30 Gew.-% aus Pyrolyseligninen, die eine sehr hohe Molmasse aufweisen.⁴² Trotz ihres großen Anteils in FPBO wird diese Fraktion überwiegend durch ihre Molmassenverteilung charakterisiert. Dennoch können sie weitere Merkmale besitzen, die wiederum die Eigenschaften von FPBO maßgeblich beeinflussen. Funktionelle Gruppen von Pyrolyseligninen bestimmen beispielsweise deren Reaktivität.^{41,234} Sind Pyrolyselignine reaktiv, können sie deshalb aufgrund ihrer hohen Molmasse ausschlaggebend für den Viskositätsanstieg während der Lagerung sein, wenn sie durch Reaktionen wie der Hemi-/Acetalbildung vernetzt werden.

Die Quantifizierung der Aldehyd- und Ketongruppen in dieser Arbeit erfolgt durch Methoden, die auch Carbonylgruppen in hochmolekularen Bestandteilen erfassen können. Sie zeigten, dass FPBO aufgrund von Aldehyd- und Ketongruppen reaktive Bestandteile enthält, die während des Alterungsprozesses abgebaut werden. Hinweise auf die Beteiligung von Pyrolyseligninen im Alterungsprozess finden sich auch in der Arbeit von T. Vispute²⁸⁸, wodurch die Hypothese gestützt wird, dass der Alterungsprozess auch durch reaktive Pyrolyselignine verursacht wird.

Genauso wird die CO₂-Löslichkeit in FPBO sehr wahrscheinlich durch hochmolekulare Bestandteile stark beeinflusst, weshalb bei den hier durchgeführten Messungen zwei Bereiche unterschieden werden konnten. Im unterkritischen Bereich von CO₂ wird die CO₂-Löslichkeit durch niedermolekulare Bestandteile vorgegeben, wobei Wasser die Löslichkeit bestimmt, weil es den größten Anteil in FPBO besitzt. Niedermolekulare Additive wie die Modellsubstanzen Acetol, Essigsäure und Furfural erhöhen im unterkritischen Bereich die CO₂-Löslichkeit wesentlich, wenn ihr zusätzlicher Anteil mindestens 25 Gew.-% beträgt. Im überkritischen Bereich von CO₂ wird dieser Effekt geringer, weil die CO₂-Löslichkeit durch andere Faktoren als im unterkritischen Bereich beeinflusst wird, was wahrscheinlich durch hochmolekulare Bestandteile im FPBO wie Pyrolyseligninen begründet ist.

Für Polymere ist die Löslichkeit in hohem Maß von der Beweglichkeit der Alkylketten sowie „Leerstellen“ abhängig, welche die zu lösende Substanz einlagern können. Deshalb

kann die CO₂-Löslichkeit in FPBO aufgrund des darin enthaltenen hohen Anteils an hochmolekularen Substanzen wahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus wie bei Polymeren ablaufen, besonders bei hohem CO₂-Druck.

Daraus folgen zwei Thesen über FPBO der hochmolekularen Bestandteile betreffend:

1. Die Alterung wird auch durch hochmolekulare Bestandteile mit reaktiven funktionellen Gruppen wie Carbonylgruppen ausgelöst.
2. Die CO₂-Löslichkeit wird oberhalb seiner kritischen Daten durch hochmolekulare Bestandteile gesteuert.

Aufgrund der Bedeutung der hochmolekularen Bestandteile in FPBO auf die Alterung und die CO₂-Löslichkeit ist offensichtlich, dass Mischungen mit niedermolekularen Modellsubstanzen diese Phänomene nicht adäquat abbilden können. Das bedeutet, man benötigt entweder Modellmischungen mit hochmolekularen Modellsubstanzen, die besonders Pyrolyseligninen ähnlich sind, oder man arbeitet mit definierten FPBO-Fractionen, um möglichst weitreichende Aussagen über FPBO treffen zu können.

Aufgrund des verbesserten Verständnisses zum Umgang mit hochmolekularen Bestandteilen in FPBO können nun im Ausblick folgende Strategien zur Handhabung gefolgt werden:

1. FPBO altert langsamer, wenn es verdünnt wird. Dies folgt aus der verminderten Reaktionsgeschwindigkeit von reaktiven Bestandteilen bei Zugabe eines Lösungsmittels. Die Alterung kann nicht nur durch den Viskositätsanstieg, sondern auch durch die Bestimmung reaktiver Substanzen mittels geeigneter Verfahren auch online im Prozess verfolgt werden.
2. Die Verdünnung mit Lösungsmitteln führt zu einer Verminderung der Viskosität. 5 Gew.-% Ethanol bzw. CO₂ (50 bar) vermindern die Viskosität um ca. einen Faktor 3 bei einer Temperatur von 25 °C. Außerdem besitzt mit CO₂-gesättigtes FPBO eine geringere Grenzflächenspannung als unbehandeltes. Mit 50 bar CO₂ ist sie um ca. einen Faktor 2 geringer als bei Temperaturen von 25-75 °C. Daraus folgen diese Einsatzmöglichkeiten:
 - a) Strömungsverhältnisse von FPBO in Rohrleitungen können mit Lösungsmitteln eingestellt werden. Je geringer die Viskosität von FPBO, umso höher ist die Reynoldszahl und umso geringer die Rohrreibungszahl. Hieraus folgt auch, dass der Druckverlust während des Transports durch ein Rohr kleiner ist, was wiederum mit einer geringeren Energie zum Pumpen verbunden ist.

Diese Effekte sind möglich und steuerbar, wenn FPBO unter leicht änderbarem CO₂-Druck gehandhabt wird. Für einen messbaren Effekt, einer Verringerung der Viskosität um etwas mehr als 20% bei 25 °C, ist ein CO₂-Druck von 10 bar bereits ausreichend, der auch bei der bioliq[®]-Anlage umgesetzt werden kann.

- b) Bei einer Filtration führt die geringere Viskosität des zu filtrierenden Mediums zu einem höheren Volumenstrom (Carman-Kozeny-Gleichung). Deshalb kann unter CO₂-Druck eine Feststoffabtrennung von FPBO auch nach dem Kondensationsprozess noch durchführbar sein.
- c) Die geringere Grenzflächenspannung führt zur Bildung kleinerer Tröpfchen und tendenziell damit zu einer verbesserten Zerstäubung. Das könnte von Vorteil bei der Einspritzung in eine Reaktionskammer sein.
- d) Die Aufbereitung von FPBO durch Hydrodeoxygenierung hängt in hohem Maß vom verfügbaren Wasserstoff im FPBO ab, der in FPBO jedoch schlecht löslich ist. Eine Maßnahme, um diesen zu erhöhen, kann auch hier sein, FPBO mit CO₂ zu versetzen. Ein solcher Effekt ist zum Beispiel für Mischungen von Toluol mit CO₂ und Wasserstoff bekannt.²⁸⁹

In diesem Zusammenhang wäre lohnenswert, die genannten Anwendungen in weiteren Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab näher zu untersuchen. Versuche zur Filtration sollten zeigen, welche Filtermaterialien sich für diesen Anwendungszweck eignen. Weiterführende Versuche zur Grenzflächenspannung können die These überprüfen, ob CO₂ als Additiv bewirkt, dass FPBO zu kleineren Tröpfchen zerstäubt wird und damit eine schnellere Durchmischung von Luft und Brennstoff in der Brennkammer ermöglicht. Wie sich CO₂ auf das Ergebnis der Hydrodeoxygenierung auswirkt, kann durch Laborversuche mit H₂-CO₂-Mischungen geklärt werden.

Hinsichtlich des Alterns von FPBO ist zu bedenken, dass dieses stark von der Zusammensetzung von FPBO abhängt und dementsprechend durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden kann. Im bioliq[®]-Prozess wird FPBO beispielsweise selber als Quench-Medium eingesetzt und als solches bei erhöhter Temperatur in einem Kreislauf geführt, aus dem regelmäßig eine bestimmte Produktmenge entnommen wird. Dies führt zu einer mittleren Verweilzeit von ca. 6 h, wie durch eine Verdrängungsmessung bestimmt wurde. Deshalb verlaufen schon an dieser Stelle Alterungsreaktionen, die bei anderen Prozessen erst nach der Herstellung, das heißt bei der Lagerung oder Verarbeitung, stattfinden. Aus diesem Grund kann zielführend sein, den Weg der Herstellung in dieser Hinsicht anzupassen.

Literaturverzeichnis

- (1) Stahel, W. R. The Historic Development. In *The Circular Economy in the European Union*; Eisenriegler, S., Ed.; Springer Nature Switzerland AG: Cham, 2020; pp 7–20.
- (2) Masson-Delmotte, V.; P. Zhai, A. P.; Connors, S. L.; Péan, C.; Berger, S.; Caud, N.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M. I.; Huang, M.; Leitzell, K.; Lonnoy, E.; Matthews, J. B. R.; Maycock, T. K.; Waterfield, T.; Yelekçi, O.; Yu, R.; Zhou, B. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; 2021.
- (3) Baghernejad, A. Wenn Die Kohlebagger Fort Sind. *Frankfurter Allgemeine Zeitung*. November 12, 2020.
- (4) Giam, X.; Olden, J. D.; Simberloff, D. Impact of Coal Mining on Stream Biodiversity in the US and Its Regulatory Implications. *Nat. Sustain.* **2018**, *1* (4), 176–183. <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0048-6>.
- (5) Eidemüller, D. Economic, Ecological and Political Aspects of Nuclear Energy. In *Nuclear Power Explained*; Springer: Cham, 2021.
- (6) Jelinski, L. W.; Graedel, T. E.; Laudise, R. A.; Mccall, D. W.; Patel, C. K. N. Industrial Ecology: Concepts and Approaches. **1992**, *89* (February), 793–797.
- (7) United Nations. *Global Resources Outlook 2019*; 2020. <https://doi.org/10.18356/689a1a17-en>.
- (8) Department of Economic and Social Affairs; Population Dynamics. United Nations <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population>.
- (9) David Adam. How Far Will Global Population Rise? Researchers Can't Agree. *Nature* **2021**, *597*, 462–465.
- (10) International Energy Agency. *World Energy Outlook 2021 - Revised Version October 2021*; 2021.
- (11) Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, T. W. Net zero emissions <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/glossary/>.
- (12) United Nations <https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html>.
- (13) Smil, V. *Energy Transitions: Global and National Perspectives, Appendix*, Second Ed.; ABC-CLIO, LLC: Santa Barbara, 2017.
- (14) Umweltbundesamt. Stoffkreisläufe Und Stoffströme Auf Der Regionalen Und Lokalen Ebene Optimieren. **2018**.
- (15) Asada, R.; Krisztin, T.; di Fulvio, F.; Kraxner, F.; Stern, T. Bioeconomic Transition?: Projecting Consumption-Based Biomass and Fossil Material Flows to 2050. *J. Ind. Ecol.* **2020**, *24* (5), 1059–1073. <https://doi.org/10.1111/jiec.12988>.
- (16) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- (17) McKendry, P. Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass. *Bioresour. Technol.* **2002**, *83* (1), 37–46. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3).

- (18) Clauser, N. M.; González, G.; Mendieta, C. M.; Kruyeniski, J.; Area, M. C.; Vallejos, M. E. Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels. *Sustain.* **2021**, *13* (2), 1–21. <https://doi.org/10.3390/su13020794>.
- (19) Dahmen, N.; Lewandowski, I.; Zibek, S.; Weidtmann, A. Integrated Lignocellulosic Value Chains in a Growing Bioeconomy: Status Quo and Perspectives. *GCB Bioenergy* **2019**, *11* (1), 107–117. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12586>.
- (20) Ochsenreither, K. Mikrobielle Produktion von Plattformchemikalien Aus Nachwachsenden Rohstoffen Für Die Biobasierte Wirtschaft, Karlsruher Institut für Technologie, 2019.
- (21) Yadav, A. K.; Vaidya, P. D. Reaction Kinetics of Steam Reforming of *n*-Butanol over a Ni/Hydrotalcite Catalyst. *Chem. Eng. Technol.* **2018**, *41* (5), 890–896. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600738>.
- (22) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *DIN EN 16900:2017-05: Schnellpyrolyse-Bioöle Für Industrielle Kesselanlagen – Anforderungen Und Prüfverfahren*; 2017.
- (23) Hu, X.; Gholizadeh, M. Progress of the Applications of Bio-Oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2020**, *134* (110124). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110124>.
- (24) Sorunmu, Y.; Billen, P.; Spatari, S. A Review of Thermochemical Upgrading of Pyrolysis Bio-Oil: Techno-Economic Analysis, Life Cycle Assessment, and Technology Readiness. *GCB Bioenergy* **2020**, *12* (1), 4–18. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12658>.
- (25) Twence/Empyro BV <https://www.btg-bioliquids.com/plant/empyro-hengelo> (accessed Aug 15, 2021).
- (26) Envergent Technologies' RTP™ <https://uop.honeywell.com/en/industry-solutions/renewable-fuels/rtp-biomass-conversion#> (accessed Aug 15, 2021).
- (27) Niebel, A.; Funke, A.; Pfitzer, C.; Dahmen, N.; Weih, N.; Richter, D.; Zimmerlin, B. Fast Pyrolysis of Wheat Straw - Improvements of Operational Stability in 10 Years of Bioliq Pilot Plant Operation. *Energy and Fuels* **2021**, *35* (14), 11333–11345. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00851>.
- (28) Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. *Org. Geochem.* **1999**, *30* (12), 1479–1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5).
- (29) Czernik, S.; Bridgwater, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* **2004**, *18* (2), 590–598. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>.
- (30) Sharifzadeh, M.; Sadeqzadeh, M.; Guo, M.; Borhani, T. N.; Murthy Konda, N. V. S. N.; Garcia, M. C.; Wang, L.; Hallett, J.; Shah, N. The Multi-Scale Challenges of Biomass Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading: Review of the State of Art and Future Research Directions. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2019**, *71*, 1–80. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.006>.
- (31) Bridgwater, A. V. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
- (32) Liu, Z.; Wang, L.; Jenkins, B. M.; Li, Y.; Yi, W.; Li, Z. Influence of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species on the Phenolic Species of Pyrolysis Oil. *BioResources* **2017**, *12* (1), 1611–1623.

- (33) Agblevor, F. A.; Besler, S. Inorganic Compounds in Biomass Feedstocks. 1. Effect on the Quality of Fast Pyrolysis Oils. *Energy and Fuels* **1996**, *10* (2), 293–298. <https://doi.org/10.1021/ef950202u>.
- (34) Vamvuka, D. Application of Graphene and Graphene-Based Materials in Clean Energy-Related Devices Minghui. *Arch. Thermodyn.* **2011**, *35*, 835–862. <https://doi.org/10.1002/er.1804>.
- (35) Lehto, J.; Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Kytö, M.; Chiaramonti, D. Review of Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass. *Appl. Energy* **2014**, *116*, 178–190. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.040>.
- (36) Papari, S.; Hawboldt, K. A Review on Condensing System for Biomass Pyrolysis Process. *Fuel Process. Technol.* **2018**, *180*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.001>.
- (37) Pfitzer, C.; Dahmen, N.; Tröger, N.; Weirich, F.; Sauer, J.; Günther, A.; Müller-Hagedorn, M.; Tröger, N.; Weirich, F.; Sauer, J.; Günther, A.; Müller-Hagedorn, M.; Tröger, N.; Weirich, F.; Sauer, J.; Günther, A.; Müller-Hagedorn, M.; Tröger, N.; Weirich, F.; Sauer, J.; Günther, A.; Müller-Hagedorn, M. Fast Pyrolysis of Wheat Straw in the Bioliq Pilot Plant. *Energy Fuels* **2016**, *30* (10), 8047–8054. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01412>.
- (38) Diebold, J. P. *A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils*; 2000.
- (39) Mireles, I. H.; van Horssen, A.; van Harmelen, T.; Hagen, E. *D6.4 Energy Carrier Chain LCA: Sustainability Assessment of Energy Carriers*; 2015.
- (40) Oasmaa, A.; Beld, B. Van De; Saari, P.; Elliott, D. C.; Solantausta, Y. Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels* **2015**, *29* (4), 2471–2484. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00026>.
- (41) Scholze, B.; Hanser, C.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Fast Pyrolysis Liquids (Pyrolytic Lignin): Part II. GPC, Carbonyl Groups, and ¹³C-NMR. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *58–59*, 387–400. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00173-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00173-X).
- (42) Bridgwater, A. V.; Czernik, S.; Piskorz, J. An Overview of Fast Pyrolysis. In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*; Blackwell Science: Oxford, 2001; pp 977–997.
- (43) Tzanetakakis, T.; Ashgriz, N.; James, D. F.; Thomson, M. J. Liquid Fuel Properties of a Hardwood-Derived Bio-Oil Fraction. *Energy and Fuels* **2008**, *22* (4), 2725–2733. <https://doi.org/10.1021/ef7007425>.
- (44) Ba, T.; Chaala, A.; Garcia-Perez, M.; Rodrigue, D.; Roy, C. Colloidal Properties of Bio-Oils Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark . Characterization of Water-Soluble and Water-Insoluble Fractions. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 704–712.
- (45) Oasmaa, A.; Fonts, I.; Pelaez-Samaniego, M. R.; Garcia-Perez, M. E.; Garcia-Perez, M. Pyrolysis Oil Multiphase Behavior and Phase Stability: A Review. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (8), 6179–6200. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01287>.

- (46) Jiang, G.; Lv, D.; Zhang, F.; Ning, A.; Gao, G.; Ren, Y.; Wang, Z. Selective Extraction of Monophenols from Pyrolysis Bio-Oil Based on a Novel Three-Dimensional Visualization Model. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *272*, 118902. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118902>.
- (47) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, Second Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2007.
- (48) Diebold, J. P.; Czernik, S. Additives To Lower and Stabilize the Viscosity of Pyrolysis Oils during Storage. *Energy & Fuels* **1997**, *11*, 1081–1091. <https://doi.org/10.1021/ef9700339>.
- (49) Sipilä, K.; Kuoppala, E.; Fagernäs, L.; Oasmaa, A. Characterization of Biomass-Based Flash Pyrolysis Oils. *Biomass and Bioenergy* **1998**, *14* (2), 103–113.
- (50) Islam, Z. U.; Zhisheng, Y.; Hassan, E. B.; Dongdong, C.; Hongxun, Z. Microbial Conversion of Pyrolytic Products to Biofuels: A Novel and Sustainable Approach toward Second-Generation Biofuels. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2015**, *42* (12), 1557–1579. <https://doi.org/10.1007/s10295-015-1687-5>.
- (51) Oasmaa, A.; Sundqvist, T.; Kuoppala, E.; Garcia-Perez, M.; Solantausta, Y.; Lindfors, C.; Paasikallio, V. Controlling the Phase Stability of Biomass Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (7), 4373–4381. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00607>.
- (52) Jampolski, L.; Morgano, M. T.; Seifert, H.; Kolb, T.; Willenbacher, N. Flow Behavior and Aging of Pyrolysis Oils from Different Feedstocks. *Energy & Fuels* **2017**, *31*, 5165–5173. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00196>.
- (53) Black, S.; Ferrell, J. R. Determination of Carbonyl Groups in Pyrolysis Bio-Oils Using Potentiometric Titration: Review and Comparison of Methods. *Energy & Fuels* **2016**, *30*, 1071–1077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02511>.
- (54) Black, S.; Ferrell, J. R. Accelerated Aging of Fast Pyrolysis Bio-Oil: A New Method Based on Carbonyl Titration. *RSC Adv.* **2020**, *10* (17), 10046–10054. <https://doi.org/10.1039/d0ra00046a>.
- (55) Oasmaa, A.; Korhonen, J.; Kuoppala, E. An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (7), 3307–3313. <https://doi.org/10.1021/ef2006673>.
- (56) Czernik, S.; Johnson, D. K.; Black, S. Stability of Wood Fast Pyrolysis Oil. *Biomass and Bioenergy* **1994**, *7* (1–6), 187–192. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00058-2](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00058-2).
- (57) Oasmaa, A.; Kuoppala, E. Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel. *Energy and Fuels* **2003**, *17* (4), 1075–1084. <https://doi.org/10.1021/ef030011o>.
- (58) Luo, D.; Yin, W.; Liu, S.; Yang, N.; Xia, S.; Ma, P. Pyrolysis Oil Polymerization of Water-Soluble Fraction during Accelerated Aging. *Fuel* **2018**, *230* (January), 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.017>.
- (59) Jiang, X. X.; Naoko, E.; Zhong, Z. P. Structure Properties of Pyrolytic Lignin Extracted from Aged Bio-Oil. *Chinese Sci. Bull.* **2011**, *56* (14), 1417–1421. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4465-4>.
- (60) Naske, C. D.; Polk, P.; Wynne, P. Z.; Speed, J.; Holmes, W. E.; Walters, K. B. Postcondensation Filtration of Pine and Cottonwood Pyrolysis Oil and Impacts on Accelerated Aging Reactions. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (2), 1284–1297. <https://doi.org/10.1021/ef200541d>.

- (61) Pinheiro Pires, A. P.; Arauzo, J.; Fonts, I.; Domine, M. E.; Fernández Arroyo, A.; Garcia-Perez, M. E.; Montoya, J.; Chejne, F.; Pfromm, P.; Garcia-Perez, M. Challenges and Opportunities for Bio-Oil Refining: A Review. *Energy and Fuels* **2019**, *33* (6), 4683–4720. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00039>.
- (62) Chen, D.; Zhou, J.; Zhang, Q.; Zhu, X. Evaluation Methods and Research Progresses in Bio-Oil Storage Stability. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *40*, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.159>.
- (63) Moens, L.; Black, S. K.; Myers, M. D.; Czernik, S. Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil. *Energy and Fuels* **2009**, *23* (5), 2695–2699. <https://doi.org/10.1021/ef8009266>.
- (64) Ghodke, P.; Ganesh, A.; Mahajani, S. Stabilization of Fast Pyrolysis Oil Derived from Wood through Esterification. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2015**, *13* (3), 323–334. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0102>.
- (65) Zhang, L.; Luo, Y.; Wijayapala, R.; Walters, K. B. Alcohol Stabilization of Low Water Content Pyrolysis Oil during High Temperature Treatment. *Energy and Fuels* **2017**, *31* (12), 13666–13674.
- (66) Adjaye, J. D.; Sharma, R. K.; Bakhshi, N. N. Characterization and Stability Analysis of Wood-Derived Bio-Oil. *Fuel Process. Technol.* **1992**, *31* (3), 241–256. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(92\)90023-J](https://doi.org/10.1016/0378-3820(92)90023-J).
- (67) Meng, J.; Smirnova, T. I.; Song, X.; Moore, A.; Ren, X.; Kelley, S.; Park, S.; Tilotta, D. Identification of Free Radicals in Pyrolysis Oil and Their Impact on Bio-Oil Stability. *RSC Adv.* **2014**, *4* (56), 29840–29846. <https://doi.org/10.1039/c4ra02007c>.
- (68) Rover, M. R.; Hall, P. H.; Johnston, P. A.; Smith, R. G.; Brown, R. C. Stabilization of Bio-Oils Using Low Temperature, Low Pressure Hydrogenation. *Fuel* **2015**, *153*, 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.054>.
- (69) Hu, X.; Wang, Y.; Mourant, D.; Gunawan, R.; Lievens, C.; Chaiwat, W. Polymerization on Heating up of Bio-Oil: A Model Compound Study. *AIChE J.* **2013**, *59* (3), 888–900. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- (70) Nolte, M. W.; Liberatore, M. W. Real-Time Viscosity Measurements during the Accelerated Aging of Biomass Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels* **2011**, *25* (3), 3314–3317. <https://doi.org/10.1021/ef200675t>.
- (71) Alsbou, E.; Helleur, B. Accelerated Aging of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Hardwood. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (5), 3224–3235. <https://doi.org/10.1021/ef500399n>.
- (72) Elliott, D. C.; Oasmaa, A.; Meier, D.; Preto, F.; Bridgwater, A. V. Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Aging of Fast Pyrolysis Bio-Oils: Long-Term Tests and Repeatability. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (12), 7362–7366. <https://doi.org/10.1021/ef301607v>.
- (73) Joseph, J.; Rasmussen, M. J.; Fecteau, J. P.; Kim, S.; Lee, H.; Tracy, K. A.; Jensen, B. L.; Frederick, B. G.; Stemmler, E. A. Compositional Changes to Low Water Content Bio-Oils during Aging: An NMR, GC/MS, and LC/MS Study. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (6), 4825–4840. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00238>.
- (74) Li, H.; Xia, S.; Li, Y.; Ma, P.; Zhao, C. Stability Evaluation of Fast Pyrolysis Oil from Rice Straw. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *135*, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.03.065>.

- (75) Meng, J.; Moore, A.; Tilotta, D.; Kelley, S.; Park, S. Toward Understanding of Bio-Oil Aging: Accelerated Aging of Bio-Oil Fractions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2* (8), 2011–2018. <https://doi.org/10.1021/sc500223e>.
- (76) Kim, T.-S.; Kim, J.-Y.; Kim, K.-H.; Lee, S.; Choi, D.; Choi, I.-G.; Weon, J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis The Effect of Storage Duration on Bio-Oil Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2012**, *95*, 118–125. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.01.015>.
- (77) Elliott, D. C.; Oasmaa, A.; Meier, D.; Preto, F.; Bridgwater, A. V. Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Aging of Fast Pyrolysis Bio-Oils: Long-Term Tests and Repeatability. *Energy and Fuels* **2012**, *26* (12), 7362–7366. <https://doi.org/10.1021/ef301607v>.
- (78) Oasmaa, A.; Meier, D. Norms and Standards for Fast Pyrolysis Liquids: 1. Round Robin Test. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2005**, *73* (2), 323–334. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.03.003>.
- (79) Mante, O. D.; Agblevor, F. A. Storage Stability of Biocrude Oils from Fast Pyrolysis of Poultry Litter. *Waste Manag.* **2012**, *32* (1), 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.004>.
- (80) Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R. L. Review of Recent Developments to Improve Storage and Transportation Stability of Bio-Oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *50*, 859–870. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.025>.
- (81) Khosravanipour Mostafazadeh, A.; Solomatnikova, O.; Drogui, P.; Tyagi, R. D. A Review of Recent Research and Developments in Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading. *Biomass Convers. Biorefinery* **2018**, *8*, 739–773. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0320-z>.
- (82) Krutof, A.; Hawboldt, K. Blends of Pyrolysis Oil, Petroleum, and Other Bio-Based Fuels: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *59*, 406–419. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.304>.
- (83) Reyhanitash, E.; Tymchyshyn, M.; Yuan, Z.; Albion, K.; Van Rossum, G.; Xu, C. Upgrading Fast Pyrolysis Oil via Hydrodeoxygenation and Thermal Treatment: Effects of Catalytic Glycerol Pretreatment. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (2), 1132–1138. <https://doi.org/10.1021/ef402227m>.
- (84) Kim, K. H.; Bai, X.; Cady, S.; Gable, P.; Brown, R. C. Quantitative Investigation of Free Radicals in Bio-Oil and Their Potential Role in Condensed-Phase Polymerization. *ChemSusChem* **2015**, *8* (5), 894–900. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403275>.
- (85) Zacher, A. H.; Olarte, M. V.; Santosa, D. M.; Elliott, D. C.; Jones, S. B. A Review and Perspective of Recent Bio-Oil Hydrotreating Research. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 491–515. <https://doi.org/10.1039/c3gc41382a>.
- (86) Wei, Y.; Lei, H.; Wang, L.; Zhu, L.; Zhang, X.; Liu, Y.; Chen, S.; Ahring, B. Liquid-Liquid Extraction of Biomass Pyrolysis Bio-Oil. *Energy and Fuels* **2014**, *28* (2), 1207–1212. <https://doi.org/10.1021/ef402490s>.
- (87) Bennett, N. M.; Helle, S. S.; Duff, S. J. B. Extraction and Hydrolysis of Levoglucosan from Pyrolysis Oil. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100* (23), 6059–6063. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.067>.
- (88) Wang, S.; Wang, Y.; Leng, F.; Chen, J. Stepwise Enrichment of Sugars from the Heavy Fraction of Bio-Oil. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (3), 2233–2239. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00039>.

- (89) García-Pérez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. Vacuum Pyrolysis of Softwood and Hardwood Biomass. Comparison between Product Yields and Bio-Oil Properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *78* (1), 104–116. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.05.003>.
- (90) Garcia-Perez, M.; Chaala, A.; Pakdel, H.; Kretschmer, D.; Roy, C. Characterization of Bio-Oils in Chemical Families National Bureau of Standards. *Biomass Bioenergy* **2007**, *31*, 222–242. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2006.02.006>.
- (91) Kanaujia, P. K.; Naik, D. V.; Tripathi, D.; Singh, R.; Poddar, M. K.; Siva Kumar Konathala, L. N.; Sharma, Y. K. Pyrolysis of Jatropha Curcas Seed Cake Followed by Optimization of Liquid-Liquid Extraction Procedure for the Obtained Bio-Oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2016**, *118*, 202–224. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.005>.
- (92) Cheng, T.; Han, Y.; Zhang, Y.; Xu, C. Molecular Composition of Oxygenated Compounds in Fast Pyrolysis Bio-Oil and Its Supercritical Fluid Extracts. *Fuel* **2016**, *172*, 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.075>.
- (93) Mudraboyina, B. P.; Fu, D.; Jessop, P. G. Supercritical Fluid Rectification of Lignin Microwave-Pyrolysis Oil. *Green Chem.* **2015**, *17* (1), 169–172. <https://doi.org/10.1039/c4gc01433b>.
- (94) Feng, Y.; Meier, D. Extraction of Value-Added Chemicals from Pyrolysis Liquids with Supercritical Carbon Dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2015**, *113*, 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.009>.
- (95) Feng, Y.; Meier, D. Comparison of Supercritical CO₂, Liquid CO₂, and Solvent Extraction of Chemicals from a Commercial Slow Pyrolysis Liquid of Beech Wood. *Biomass and Bioenergy* **2016**, *85*, 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.027>.
- (96) Feng, Y.; Meier, D. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Fast Pyrolysis Oil from Softwood. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, *128* (April), 6–17. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.04.010>.
- (97) Chrastil, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (15), 3016–3021. <https://doi.org/10.1021/j100212a041>.
- (98) Maqbool, W.; Hobson, P.; Dunn, K.; Doherty, W. Supercritical Carbon Dioxide Separation of Carboxylic Acids and Phenolics from Bio-Oil of Lignocellulosic Origin: Understanding Bio-Oil Compositions, Compound Solubilities, and Their Fractionation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (12), 3129–3144. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04111>.
- (99) Jinghua Wang, Hongyou Cui, Shuqin Wei, Shuping Zhuo, Lihong Wang, Zhihe Li, W. Y. Separation of Biomass Pyrolysis Oil by Supercritical CO₂ Extraction. *Smart Grid Renew. Energy* **2010**, *1*, 98–107. <https://doi.org/10.4236/sgre.2010.1201>.
- (100) Gollakota, A. R. K.; Reddy, M.; Subramanyam, M. D.; Kishore, N. A Review on the Upgradation Techniques of Pyrolysis Oil. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 1543–1568. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.180>.
- (101) Mortensen, P. M.; Grunwaldt, J. D.; Jensen, P. A.; Knudsen, K. G.; Jensen, A. D. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *407* (1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.

- (102) Attia, M.; Farag, S.; Chaouki, J. Upgrading of Oils from Biomass and Waste: Catalytic Hydrodeoxygenation. *Catalysts* **2020**, *10* (12), 1–30. <https://doi.org/10.3390/catal10121381>.
- (103) Elliott, D. C. Biofuel from Fast Pyrolysis and Catalytic Hydrodeoxygenation. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2015**, *9*, 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2015.08.008>.
- (104) Zacher, A. H.; Elliott, D. C.; Olarte, M. V.; Wang, H.; Jones, S. B.; Meyer, P. A. Technology Advancements in Hydroprocessing of Bio-Oils. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *125*, 151–168. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.04.015>.
- (105) Oginni, O.; Singh Tingi, K. Temperature-Dependent Viscosity of Bio-Oil Derived from White Pine and Norway Spruce Needles. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2021**, 1–6. <https://doi.org/10.1002/bbb.2257>.
- (106) DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN 1342-1:2003-11: Viskosität - Teil 1: Rheologische Begriffe*; 2003.
- (107) Stierstadt, K. *Thermodynamik: Von Der Mikrophysik Zur Makrophysik*; Springer-Verlag: Berlin [u.a.], 2010.
- (108) Prezhdo, O.; Drogosz, A.; Zubkova, V.; Prezhdo, V. On Viscosity of Selected Normal and Associated Liquids. *J. Mol. Liq.* **2013**, *182*, 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.03.004>.
- (109) Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*, Dritte kor.; WILEY-VCH: Weinheim, 2001.
- (110) Andrade, E. N. da C. The Viscosity of Liquids. *Nature* **1930**, *125* (3148), 309–310.
- (111) Raman, C. V. A Theory of the Viscosity of Liquids. *Nature* **1923**, *111*, 532–533. <https://doi.org/10.1038/111532b0>.
- (112) Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*; Clarendon Press: Oxford, 1946.
- (113) Moore, R. J.; Gibbs, P.; Eyring, H. Structure of the Liquid State and Viscosity of Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.* **1953**, *57* (2), 172–178.
- (114) Chandler, H. D. Activation Entropy and Anomalous Temperature Dependence of Viscosity in Aqueous Suspensions of Fe₂O₃. *Powder Technol.* **2017**, *305*, 572–577. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.10.036>.
- (115) Nolte, M. W.; Liberatore, M. W. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. *Energy & Fuels* **2010**, *24* (12), 6601–6608. <https://doi.org/10.1021/ef101173r>.
- (116) Loskutov, V. V. Concentration Dependence of the Viscosity Activation Energy of Aqueous Ethylene Glycol Mixtures. *J. Solution Chem.* **2021**, *50* (3), 427–442. <https://doi.org/10.1007/s10953-021-01069-4>.
- (117) Ouerfelli, N.; Barhoumi, Z.; Iulian, O. Viscosity Arrhenius Activation Energy and Derived Partial Molar Properties in 1,4-Dioxane + Water Binary Mixtures from 293.15 to 323.15 K. *J. Solution Chem.* **2012**, *41* (3), 458–474. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9812-9>.
- (118) Oswal, S. L.; Sindhe, R. G.; Patel, A. T.; Dave, J. P.; Patel, S. G.; Patel, B. M. Study of Viscosity of Mono-, Di-, and Trialkylamines. *Int. J. Thermophys.* **1992**, *13* (4), 617–628. <https://doi.org/10.1007/BF00501944>.
- (119) Gonçalves, F. A. M. M.; Trindade, A. R.; Costa, C. S. M. F.; Bernardo, J. C. S.; Johnson, I.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M. PVT, Viscosity, and Surface Tension of Ethanol: New Measurements and Literature Data Evaluation. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42* (8), 1039–1049. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.03.022>.

- (120) Fulcher, G. S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8 (6), 339–355. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x>.
- (121) Tammann, G.; Hesse, W. Die Abhängigkeit Der Viscosität Von Der Temperatur Bei Unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1926**, 156 (1), 245–257.
- (122) Matheson, A. J. Role of Free Volume in the Pressure Dependence of the Viscosity of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1966**, 44 (2), 695–699. <https://doi.org/10.1063/1.1726747>.
- (123) Garcia-Colin, L. S.; Del Castillo, L. F.; Goldstein, P. Theoretical Basis for the Vogel-Fulcher-Tammann Equation. *Phys. Rev. B* **1989**, 40 (10), 7040–7044. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7040>.
- (124) Messaâdi, A.; Dhouibi, N.; Hamda, H.; Belgacem, F. B. M.; Abdelkader, Y. H.; Ouerfelli, N.; Hamzaoui, A. H. A New Equation Relating the Viscosity Arrhenius Temperature and the Activation Energy for Some Newtonian Classical Solvents. *J. Chem.* **2015**, 2015, 7–10. <https://doi.org/10.1155/2015/163262>.
- (125) Lomba, L.; Giner, B.; Bandrés, I.; Lafuente, C.; Pino, M. R. Physicochemical Properties of Green Solvents Derived from Biomass. *Green Chem.* **2011**, 13 (8), 2062–2070. <https://doi.org/10.1039/c0gc00853b>.
- (126) Hassan, E. B.; Abou-Yousef, H.; Steele, P.; El-Giar, E. Characterization of Bio-Oils from the Fast Pyrolysis of White Oak and Sweetgum. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2016**, 38 (1), 43–50. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.649338>.
- (127) Rath, J.; Staudinger, G. Cracking Reactions of Tar from Pyrolysis of Spruce Wood. *Fuel* **2001**, 80 (10), 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00016-3).
- (128) Funke, A.; Tomasi Morgano, M.; Dahmen, N.; Leibold, H. Experimental Comparison of Two Bench Scale Units for Fast and Intermediate Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, 124, 504–514. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.033>.
- (129) Hollemann, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl.; De Gruyter: Berlin, New York [u.a.], 2007.
- (130) Wagner, W. VDI Heat Atlas. In *VDI Heat Atlas*; VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Ed.; Springer-Vieweg: Berlin, 2010; pp 213–234. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77877-6>.
- (131) Munshi, P.; Bhaduri, S. Supercritical CO₂: A Twenty-First Century Solvent for the Chemical Industry. *Curr. Sci.* **2009**, 97 (1), 63–72.
- (132) Feng, Y.; Meier, D. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Fast Pyrolysis Oil from Softwood. *J. Supercrit. Fluids* **2017**, 128, 6–17. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.04.010>.
- (133) Michels, A.; Blaisse, B.; Hoogschagen, J. The Melting Line of Carbon Dioxide up to 2800 Atmospheres. *Physica* **1942**, 9 (6), 565–573. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(42\)80070-1](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(42)80070-1).
- (134) Meyers, C. H.; Dusen, M. S. Van. The Vapor Pressure of Liquid and Solid Carbon Dioxide. *Bur. Stand. J. Res.* **1933**, 10, 381–412.

- (135) Giaque, W. F.; Egan, C. J. Carbon Dioxide. The Heat Capacity and Vapor Pressure of the Solid. The Heat of Sublimation. Thermodynamic and Spectroscopic Values of the Entropy. *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 45–54. <https://doi.org/10.1063/1.1749929>.
- (136) Tickner, A. W.; Lossing, F. P. The Measurement of Low Vapor Pressures by Means of a Mass Spectrometer. *J. Phys. Chem.* **1951**, *55* (5), 733–740. https://doi.org/10.1142/9789814295550_0012.
- (137) Fernández-Fassnacht, E.; Del Río, F. The Vapour Pressure of CO₂ from 194 to 243 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 469–474. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(84\)90204-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(84)90204-0).
- (138) Hildebrand, J. H.; Prausnitz, J. M.; Scott, R. L. *Regular and Related Solutions*; Van Nostrand Reinhold Company: New York [u.a.], 1970.
- (139) Perisanu, S. T. Estimation of Solubility of Carbon Dioxide in Polar Solvents. *J. Solution Chem.* **2001**, *30* (2), 183–192. <https://doi.org/10.1023/A:1005256711492>.
- (140) Kariznovi, M.; Nourozieh, H.; Abedi, J. Experimental Measurements and Predictions of Density, Viscosity, and Carbon Dioxide Solubility in Methanol, Ethanol, and 1-Propanol. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *57*, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.10.002>.
- (141) Chen, H. I.; Chang, H. Y.; Huang, E. T. S.; Huang, T. C. A New Phase Behavior Apparatus for Supercritical Fluid Extraction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39* (12), 4849–4852. <https://doi.org/10.1021/ie000099i>.
- (142) Lee, M.-J.; Kou, C.-F.; Cheng, J.-W.; Lin, H.-M. Vapor–Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide with 1,2-Dimethoxybenzene, 2-Methoxyphenol, or p-Cresol at Elevated Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *162*, 211–224.
- (143) Sima, S.; Feroiu, V.; Gean, D. Fluid Phase Equilibria New High Pressure Vapor – Liquid Equilibrium Data and Density Predictions for Carbon Dioxide + Ethyl Acetate System. **2012**, *325*, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.028>.
- (144) Zheng, D. Q.; Ma, W. D.; Wei, R.; Guo, T. M. Solubility Study of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen in Ethylene Glycol at Elevated Temperatures and Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *155* (2), 277–286. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(98\)00469-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(98)00469-5).
- (145) Schmid, B. Einsatz Einer Modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung Für Die Synthese Thermischer Trennprozesse, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2011.
- (146) Lucile, F.; Serin, J.-P.; Cézac, P.; Contamine, F.; Houssin, D.; Arpentinier, P. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 784–789. <https://doi.org/10.1021/je200991x>.
- (147) Kariznovi, M.; Nourozieh, H.; Abedi, J. Solubility of Carbon Dioxide, Methane, and Ethane in 1-Butanol and Saturated Liquid Densities and Viscosities. *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *67*, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.007>.
- (148) Ioniță, S.; Feroiu, V.; Geană, D. Phase Equilibria of the Carbon Dioxide + 1-Decanol System at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58* (11), 3069–3077. <https://doi.org/10.1021/je4005239>.

- (149) Tsiklis, D. S.; Shenderei, L. I. . K. Phase Equilibria in the System Acetaldehyde-Carbon Dioxide. *Zhurnal Fiz. Khimii* **1960**, *34* (3), 585–586.
- (150) López-Portfiri, P.; Villablanca-Ahues, R.; Bejarano, A.; de la Fuente, J. C. High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibria for Binary Systems Containing Carbon Dioxide and Key Apple Odorants, Hexanal and Ethyl-2-Methylbutyrate. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *115*, 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.08.008>.
- (151) Jonasson, A.; Persson, O.; Rasmussen, P.; Soave, G. S. Vapor–Liquid Equilibria of Systems Containing Acetic Acid and Gaseous Components. Measurements and Calculations by a Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *152*, 67–94.
- (152) Heo, J.-H.; Shin, H. Y.; Park, J.-U.; Joung, S. N.; Kim, S. Y.; Yoo, K.-P. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of CO₂ with 2-Methyl-2-Propanol, 2-Methyl-2-Butanol, Octanoic Acid, and Decanoic Acid at Temperatures from 313.15 K to 353.15 K and Pressures from 3 MPa to 24 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 355–358.
- (153) Lazzaroni, M. J.; Bush, D.; Brown, J. S.; Eckert, C. A. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Some Carbon Dioxide + Organic Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50* (1), 60–65. <https://doi.org/10.1021/je0498560>.
- (154) Hou, Y.; Tian, S.; Lü, C.; Sun, N.; Wu, W. High Pressure Phase Equilibrium of Carbon Dioxide and Benzaldehyde Binary System. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *325*, 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.04.007>.
- (155) Qureshi, M. S.; Le Nedelec, T.; Guerrero-Amaya, H.; Uusi-Kyyny, P.; Richon, D.; Alopaeus, V. Solubility of Carbon Monoxide in Bio-Oil Compounds. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *105*, 296–311. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.10.030>.
- (156) Chiu, H. Y.; Lee, M. J.; Lin, H. M. Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53* (10), 2393–2402. <https://doi.org/10.1021/je800371a>.
- (157) Adrian, T.; Maurer, G. Solubility of Carbon Dioxide in Acetone and Propionic Acid at Temperatures between 298 K and 333 K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 668–672. <https://doi.org/10.1021/je970011g>.
- (158) Lei, Z.; Yuan, J.; Zhu, J. Solubility of CO₂ in Propanone, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate, and Their Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (10), 4190–4194. <https://doi.org/10.1021/je100343v>.
- (159) Kordikowski, A.; Schenk, A. P.; Nielen, R. M. Van; Peters, C. J. Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents. *J. Supercrit. Fluids* **1995**, *8*, 205–216.
- (160) Wise, M.; Chapoy, A. Phase Behavior of CO₂ in Monoethylene Glycol between 263.15-343.15 K and 0.2-40.3 MPa: An Experimental and Modeling Approach. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (12), 4154–4159. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00537>.
- (161) Dohrn, R.; Brunner, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988–1993). *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *106* (1–2), 213–282.
- (162) Christov, M.; Dohrn, R. *High-Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1994-1999)*; 2002; Vol. 202. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00096-1).

- (163) Dohrn, R., Peper, S., & Fonseca, J. M. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilib.* **2010**, 288 (1–2), 1–54.
- (164) Fonseca, J. M. S.; Dohrn, R.; Peper, S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 300 (1–2), 1–69. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.017>.
- (165) Michelsen, M. L.; Mollerup, J. M. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*, 2nd Ed.; Tie-Line Publications, 2007.
- (166) Pitzer, K. S.; Lippmann, D. Z.; Curl, R. F.; Huggins, C. M.; Petersen, D. E. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (13), 3433–3440. <https://doi.org/10.1021/ja01618a002>.
- (167) Soave, G. S. Extension of the Classical Mixing Rules of the Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197–1203.
- (168) Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; Von Solms, N.; Stenby, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (14), 4855–4868. <https://doi.org/10.1021/ie051305v>.
- (169) Stark, Y. Modellierung Der Kondensation von Schnellpyrolysedämpfen Unter Berücksichtigung von Aerosolbildung, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie, 2020.
- (170) Ille, Y.; Sánchez, F. A.; Dahmen, N.; Pereda, S. Multiphase Equilibria Modeling of Fast Pyrolysis Bio-Oils. Group Contribution Associating Equation of State Extension to Lignin Monomers and Derivatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58 (17), 7318–7331. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00227>.
- (171) Brignole, E.; Pereda, S. *Phase Equilibrium Engineering*; Kiran, E., Ed.; Elsevier: Amsterdam [u.a.], 2013.
- (172) Sánchez, F. A.; Ille, Y.; Dahmen, N.; Pereda, S. GCA-EoS Extension to Mixtures of Phenol Ethers and Derivatives with Hydrocarbons and Water. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, 490, 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.02.017>.
- (173) Goodwin, A. R. H.; Sengers, J. V.; Peters, C. J. *Applied Thermodynamics of Fluids*; RSC Publishing: Cambridge, 2010.
- (174) ASTM International. *ASTM D7544-12*; 2017.
- (175) Oasmaa, A.; Czernik, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils - State of the Art for the End Users. *Energy and Fuels* **1999**, 13 (4), 914–921. <https://doi.org/10.1021/ef980272b>.
- (176) Branca, C.; Di Blasi, C. Multistep Mechanism for the Devolatilization of Biomass Fast Pyrolysis Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 1, 5891–5899.
- (177) Baehr, C.; Smith, G. J.; Sleeman, D.; Zevaco, T. A.; Raffelt, K.; Dahmen, N. Aldehydes and Ketones in Pyrolysis Oil: Analytical Determination and Their Role in the Aging Process. *RSC Adv.* **2022**, 12 (12), 7374–7382. <https://doi.org/10.1039/d1ra08899h>.
- (178) Yi, W.; Wang, X.; Zeng, K.; Yang, H.; Shao, J.; Zhang, S.; Chen, H. Improving Bio-Oil Stability by Fractional Condensation and Solvent Addition. *Fuel* **2021**, 290 (November 2020), 119929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119929>.

- (179) Funke, A.; Richter, D.; Niebel, A.; Dahmen, N.; Sauer, J. Fast Pyrolysis of Biomass Residues in a Twin-Screw Mixing Reactor. *J. Vis. Exp.* **2016**, *115*, e54395.
- (180) Meier, D.; Windt, M. Analysis of Bio-Oils. In *Transformation of biomass - Theory to practise*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 2014; pp 227–256.
- (181) Yigit, Z. Chemische Charakterisierung von Pyrolyselignin, Master Thesis, Hochschule Aalen, 2016.
- (182) Breunig, M. Entwicklung Eines Verfahrens Zur Nachhaltigen Gewinnung von Basischemikalien Und Treibstoffkomponenten Aus Lignin Und Lignocellulose Durch Heterogen Katalysierte Hydrogenolyse, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2018.
- (183) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *DIN 53019-1: Viskosimetrie – Messung von Viskositäten Und Fließkurven Mit Rotationsviskosimetern – Teil 1: Grundlagen Und Messgeometrie*; 2008.
- (184) DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *EN ISO 15212-1: Dichtemeßgeräte Nach Dem Schwingerprinzip*; 1999.
- (185) Span, R.; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25* (6), 1509–1596. <https://doi.org/10.1063/1.555991>.
- (186) Briones, J. A.; Mullins, J. C.; Thies, M. C.; Kim, B. U. Ternary Phase Equilibria for Acetic Acid-Water Mixtures with Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *36*, 235–246. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85026-4](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85026-4).
- (187) Bamberger, A.; Sieder, G.; Maurer, G. High-Pressure (Vapor + Liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (Carbon Dioxide + Water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 97–110.
- (188) Huang, F.; Pan, S.; Pu, Y.; Ben, H.; Ragauskas, A. J. 19F NMR Spectroscopy for the Quantitative Analysis of Carbonyl Groups in Bio-Oils. *RSC Adv.* **2014**, *4* (34), 17743–17747. <https://doi.org/10.1039/c4ra01293c>.
- (189) Faix, O.; Andersons, B.; Zakis, G. Determination of Carbonyl Groups of Six Round Robin Lignins by Modified Oximation and FTIR Spectroscopy. *Holzforschung* **1998**, *52* (3), 268–274. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1998.52.3.268>.
- (190) Bryant, W. M. D.; Smith, D. M. Improved Hydroxylamine Method for the Determination of Aldehydes and Ketones. Displacement of Oxime Equilibria by Means of Pyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* (1), 57–61. <https://doi.org/10.1021/ja01304a017>.
- (191) Ferrell III, J. R. F.; Olarte, M. V.; Christensen, E. D.; Padmaperuma, A. B.; Connatser, R. M.; Stankovikj, F.; Meier, D.; Paasikallio, V. Standardization of Chemical Analytical Techniques for Pyrolysis Bio-Oil: History, Challenges, and Current Status of Methods. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2016**, *10*, 496–507. <https://doi.org/10.1002/bbb>.
- (192) Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Selin, J. F.; Gust, S.; Solantausta, Y. Fast Pyrolysis of Forestry Residue and Pine. 4. Improvement of the Product Quality by Solvent Addition. *Energy and Fuels* **2004**, *18* (5), 1578–1583. <https://doi.org/10.1021/ef040038n>.

- (193) Radovanovic, M.; Venderbosch, R. H.; Prins, W.; Van Swaaij, W. P. M. Some Remarks on the Viscosity Measurement of Pyrolysis Liquids. *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 209–222. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00082-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00082-3).
- (194) Mitra, S. S.; Sanyal, N. K. The Energies of Vaporization and Activation for Flow and the Temperature Dependence of Surface Tension. *Z. Phys. Chem.* **1957**, *208* (5), 257–264.
- (195) McKenna, G. B. Glass Dynamics: Diverging Views on Glass Transition. *Nat. Phys.* **2008**, *4* (9), 673–674. <https://doi.org/10.1038/nphys1063>.
- (196) Elbaccouch, M. M.; Raymond, M. B.; Elliott, J. R. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium for R-22 + Ethanol and R-22 + Ethanol + Water. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (2), 280–287. <https://doi.org/10.1021/je990136g>.
- (197) Swartz, C. A. The Variation in the Surface Tension of Gas-Saturated Petroleum with Pressure of Saturation. *Physics (College Park, Md)*. **1931**, *1* (4), 245–253. <https://doi.org/10.1063/1.1745005>.
- (198) Dechoz, J.; Rozé, C. Surface Tension Measurement of Fuels and Alkanes at High Pressure under Different Atmospheres. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *229* (1–4), 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.057>.
- (199) Sahasrabudhe, S. N.; Rodriguez-martinez, V.; Meara, M. O.; Farkas, B. E. Density, Viscosity, and Surface Tension of Five Vegetable Oils at Elevated Temperatures: Measurement and Modeling. *Int. J. Food Prop.* **2017**, *20* (2), 1965–1981. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1360905>.
- (200) Knauer, S.; Quynh-Hoa, L.; Baessler, R.; Jaeger, P. Contact Angle and Corrosion of a Water – CO₂ System on X70 and S41500 at 278 K and Pressures up to 20 MPa. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2019**, *89*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.06.021>.
- (201) Sun, Y.; Shekunov, B. Y. Surface Tension of Ethanol in Supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2003**, *27* (1), 73–83. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(02\)00184-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(02)00184-5).
- (202) Wang, P.; Kosinski, J. J.; Anderko, A.; Springer, R. D.; Lencka, M. M.; Liu, J. Ethylene Glycol and Its Mixtures with Water and Electrolytes: Thermodynamic and Transport Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (45), 15968–15987. <https://doi.org/10.1021/ie4019353>.
- (203) Aumann, E.; Hildemann, L. M.; Tabazadeh, A. Measuring and Modeling the Composition and Temperature-Dependence of Surface Tension for Organic Solutions. *Atmos. Environ.* **2010**, *44* (3), 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.033>.
- (204) Hebach, A. Wasser/Kohlendioxid - Sowie Wasser/Kohlendioxid/Tensid-Systeme Und Ihre Grenzflächenspannung, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2002.
- (205) Hebach, A.; Oberhof, A.; Dahmen, N.; Kögel, A.; Ederer, H.; Dinjus, E. Interfacial Tension at Elevated Pressures-Measurements and Correlations in the Water + Carbon Dioxide System. *J. Chem. Eng. Data* **2002**, *47* (6), 1540–1546. <https://doi.org/10.1021/je025569p>.
- (206) Pelofsky, A. H. Surface Tension-Viscosity Relation for Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **1966**, *11* (3), 394–397.
- (207) Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

- (208) González, C.; Marín, P.; Díez, F. V.; Ordóñez, S. Gas-Phase Hydrodeoxygenation of Benzaldehyde, Benzyl Alcohol, Phenyl Acetate, and Anisole over Precious Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 2319–2327. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00036>.
- (209) Zhang, Q.; Chang, J.; Wang, T.; Xu, Y. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. *Energy Convers. Manag.* **2007**, *48* (1), 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>.
- (210) Mestrelab Research S.L. MestReNova. 2020.
- (211) Efika, E. C.; Hoballah, R.; Li, X.; May, E. F.; Nania, M.; Sanchez-Vicente, Y.; Martin Trusler, J. P. Saturated Phase Densities of (CO₂ + H₂O) at Temperatures from (293 to 450) K and Pressures up to 64 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *93*, 347–359. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.06.034>.
- (212) Hebach, A.; Oberhof, A.; Dahmen, N. Density of Water + Carbon Dioxide at Elevated Pressures: Measurements and Correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49* (4), 950–953. <https://doi.org/10.1021/je034260i>.
- (213) Zúñiga-Moreno, A.; Galicia-Luna, L. A.; Sandler, S. I. Measurements of Compressed Liquid Densities for CO₂ (1) + Butan-1-ol (2) via a Vibrating Tube Densimeter at Temperatures from (313 to 363) K and Pressures up to 25 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52* (5), 1960–1969. <https://doi.org/10.1021/je700261b>.
- (214) Lim, J. S.; Yoon, C. H.; Yoo, K. P. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Measurement for the Binary Mixtures of Carbon Dioxide+n-Butanol. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26* (6), 1754–1758. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0281-9>.
- (215) Yun, Z., M. R. Shi, J. S. High Pressure Vapor-Liquid Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-n-Butanol and Carbon Dioxide-i-Butanol. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.* **1996**, *24*, 87–92.
- (216) Hässelbarth, W. *BAM-Leitfaden Zur Ermittlung von Messunsicherheiten Bei Quantitativen Prüfergebnissen*; 2004.
- (217) Ellison, S. L. R.; Rosslein, M.; Williams, A. *EURACHEM / CITAC Leitfaden - Ermittlung Der Messunsicherheit Bei Analytischen Messungen*; 2003.
- (218) *ISO/IEC GUIDE 98-3:2008: Uncertainty of Measurement - Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995)*; 2010.
- (219) Hernla, M. Messunsicherheit Und Fähigkeit. *Qualität und Zuverlässigkeit* **1996**, *41*, 1156–1162.
- (220) Ben, H.; Ragauskas, A. J. In Situ NMR Characterization of Pyrolysis Oil during Accelerated Aging. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1687–1693. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200429>.
- (221) Meng, J.; Moore, A.; Tilotta, D. C.; Kelley, S. S.; Adhikari, S.; Park, S. Thermal and Storage Stability of Bio-Oil from Pyrolysis of Torrefied Wood. *Energy and Fuels* **2015**, *29* (8), 5117–5126. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00929>.
- (222) Vollhardt, K. P. C. *Organische Chemie*, 6. Auflage.; Schore, N. E., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2020.
- (223) Smith, M. B. *Biochemistry: An Organic Chemistry Approach*; CRC Press: Boca Raton, 2020.
- (224) Haeußler, H.; Brugger, C. Über Die Kondensation von Butanon Mit Aldehyden. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1944**, *77* (3–4), 152–158.

- (225) Noyce, D. S.; Pryor, W. A. Carbonyl Reactions. I. Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Aldol Condensation of Benzaldehyde and Acetophenone. *J. Chem. Soc.* **1955**, 77 (6), 1397–1401. <https://doi.org/10.1039/j3970000x001>.
- (226) Gettler, J. D.; Hammett, L. P. Rates and Temperature Coefficients of the Hydroxyl Ion Catalyzed Aldol Condensation of Benzaldehyde with Methyl Ethyl Ketone and Acetone. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, 65 (10), 1824–1829. <https://doi.org/10.1021/ja01250a010>.
- (227) Hilten, R. N.; Das, K. C. Comparison of Three Accelerated Aging Procedures to Assess Bio-Oil Stability. *Fuel* **2010**, 89 (10), 2741–2749. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.033>.
- (228) Otto, M. *Analytische Chemie*; WILEY-VCH: Weinheim, 2000.
- (229) Oasmaa, A.; Elliott, D. C.; Korhonen, J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy and Fuels* **2010**, 24 (12), 6548–6554. <https://doi.org/10.1021/ef100935r>.
- (230) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organische Chemie*, 2. Auflage.; VCH Verlagsgesellschaft GmbH: Weinheim [u.a], 1995.
- (231) Brügel, W.; Oster, R. Über Eine Charakteristische IR-Bande Der Acetale. *Angew. Chemie* **1955**, 68 (13), 441.
- (232) Sakthivel, R.; Ramesh, K.; Mohamed Shameer, P.; Purnachandran, R. Experimental Investigation on Improvement of Storage Stability of Bio-Oil Derived from Intermediate Pyrolysis of Calophyllum Inophyllum Seed Cake. *J. Energy Inst.* **2019**, 92 (3), 768–782. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.02.006>.
- (233) Elliott, D. C.; Oasmaa, A.; Preto, F.; Meier, D.; Bridgwater, A. V. Results of the IEA Round Robin on Viscosity and Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy and Fuels* **2012**, 26 (6), 3769–3776. <https://doi.org/10.1021/ef300384t>.
- (234) Scholze, B.; Meier, D. Characterization of the Water-Insoluble Fraction from Pyrolysis Oil (Pyrolytic Lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and Functional Groups. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 60 (1), 41–54. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00110-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00110-8).
- (235) Xu, J.; Jiang, Z.; Li, L.; Fang, T. A Review of Multi-Phase Equilibrium Studies on Biodiesel Production with Supercritical Methanol. *RSC Adv.* **2014**, 4 (45), 23447–23455. <https://doi.org/10.1039/c4ra00532e>.
- (236) Thran, A.; Kroll, C.; Faupel, F. Correlation between Fractional Free Volume and Diffusivity of Gas Molecules in Glassy Polymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, 37 (23), 3344–3358. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19991201\)37:23<3344::AID-POLB10>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991201)37:23<3344::AID-POLB10>3.0.CO;2-A).
- (237) Rindfleisch, F.; DiNoia, T. P.; McHugh, M. A. Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (38), 15581–15587. <https://doi.org/10.1021/jp9615823>.
- (238) Golzar, K.; Amjad-Iranagh, S.; Amani, M.; Modarress, H. Molecular Simulation Study of Penetrant Gas Transport Properties into the Pure and Nanosized Silica Particles Filled Polysulfone Membranes. *J. Memb. Sci.* **2014**, 451, 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.056>.
- (239) Wang, X. Y.; Raharjo, R. D.; Lee, H. J.; Lu, Y.; Freeman, B. D.; Sanchez, I. C. Molecular Simulation and Experimental Study of Substituted Polyacetylenes: Fractional Free Volume, Cavity Size Distributions and Diffusion Coefficients. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (25), 12666–12672. <https://doi.org/10.1021/jp060234q>.

- (240) Li, B.; Liu, G.; Xing, X.; Chen, L.; Lu, X.; Teng, H.; Wang, J. Molecular Dynamics Simulation of CO₂ Dissolution in Heavy Oil Resin-Asphaltene. *J. CO₂ Util.* **2019**, *33* (December 2018), 303–310. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.06.011>.
- (241) Zhou, J. H.; Zhu, R. X.; Zhou, J. M.; Chen, M. B. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion of Gases in Pure and Silica-Filled Poly(1-Trimethylsilyl-1-Propyne) [PTMSP]. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47* (14), 5206–5212. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.041>.
- (242) Carvalho, P. J.; Kurnia, K. A.; Coutinho, J. A. P. Dispelling Some Myths about the CO₂ Solubility in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (22), 14757–14771. <https://doi.org/10.1039/c6cp01896c>.
- (243) Klähn, M.; Seduraman, A. What Determines CO₂ Solubility in Ionic Liquids? A Molecular Simulation Study. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (31), 10066–10078. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03674>.
- (244) Corvo, M. C.; Sardinha, J.; Casimiro, T.; Marin, G.; Seferin, M.; Einloft, S.; Menezes, S. C.; Dupont, J.; Cabrita, E. J. A Rational Approach to CO₂ Capture by Imidazolium Ionic Liquids: Tuning CO₂ Solubility by Cation Alkyl Branching. *ChemSusChem* **2015**, *8* (11), 1935–1946. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500104>.
- (245) Seki, T.; Grunwaldt, J. D.; Baiker, A. In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids under “Supercritical” CO₂. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (1), 114–122. <https://doi.org/10.1021/jp800424d>.
- (246) Kazarian, S. G.; Briscoe, B. J.; Welton, T. Combining Ionic Liquids and Supercritical Fluids: In Situ ATR-IR Study of CO₂ Dissolved in Two Ionic Liquids at High Pressures. *Chem. Commun.* **2000**, *20*, 2047–2048. <https://doi.org/10.1039/b005514j>.
- (247) Anderson, J. L.; Dixon, J. K.; Brennecke, J. F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide : Comparison to Other Ionic Liquids. **2008**, *40* (11), 1208–1216.
- (248) Horne, W. J.; Shannon, M. S.; Bara, J. E. Correlating Fractional Free Volume to CO₂ Selectivity in [Rmim][Tf₂N] Ionic Liquids. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *77*, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.03.012>.
- (249) Jenab, E.; Temelli, F. Viscosity Measurement and Modeling of Canola Oil and Its Blend with Canola Stearin in Equilibrium with High Pressure Carbon Dioxide. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58* (1), 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.05.001>.
- (250) Auras, R. A. *Solubility of Gases and Vapors in Polylactide Polymers*; Letcher, T. M., Ed.; Elsevier B.V., 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-044452707-3/50021-5>.
- (251) Altarsha, M.; Ingrosso, F.; Ruiz-Lopez, M. F. A New Glimpse into the CO₂-Philicity of Carbonyl Compounds. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (14), 3397–3403. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200135>.
- (252) Miller, M. B.; Chen, D. L.; Luebke, D. R.; Johnson, J. K.; Enick, R. M. Critical Assessment of CO₂ Solubility in Volatile Solvents at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (4), 1565–1572. <https://doi.org/10.1021/je101161d>.
- (253) Nelson, M. R.; Borkman, R. F. Ab Initio Calculations on CO₂ Binding to Carbonyl Groups. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (40), 7860–7863. <https://doi.org/10.1021/jp981824u>.

- (254) Gwinner, B.; Roizard, D.; Lopicque, F.; Favre, E.; Cadours, R.; Boucot, P.; Carrette, P. L. CO₂ Capture in Flue Gas: Semiempirical Approach to Select a Potential Physical Solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (14), 5044–5049. <https://doi.org/10.1021/ie0580396>.
- (255) Li, Y.; Zheng, D.; Dong, L.; Xiong, B. Solubilities of Carbon Dioxide in 2-Methoxyethyl Acetate, 1-Methoxy-2-Propyl Acetate and 3-Methoxybutyl Acetate. *J. Chem. Thermodyn.* **2014**, *74*, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.01.019>.
- (256) Li, Y.; Huang, W.; Zheng, D.; Mi, Y.; Dong, L. Solubilities of CO₂ Capture Absorbents 2-Ethoxyethyl Ether, 2-Butoxyethyl Acetate and 2-(2-Ethoxyethoxy)Ethyl Acetate. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *370*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.02.029>.
- (257) Raveendran, P.; Wallen, S. L. Cooperative C-H···O Hydrogen Bonding in CO₂-Lewis Base Complexes: Implications for Solvation in Supercritical CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (42), 12590–12599. <https://doi.org/10.1021/ja0174635>.
- (258) Li, M.; Zhang, J.; Zou, Y.; Wang, F.; Chen, B.; Guan, L.; Wu, Y. Models for the Solubility Calculation of a CO₂/Polymer System: A Review. *Mater. Today Commun.* **2020**, *25*, 101277. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101277>.
- (259) Gui, X.; Tang, Z.; Fei, W. Solubility of CO₂ in Alcohols, Glycols, Ethers, and Ketones at High Pressures from (288.15 to 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56* (5), 2420–2429. <https://doi.org/10.1021/je101344v>.
- (260) Wang, W.; Yun, Z.; Tang, Z.; Gui, X. Solubilities of CO₂ in Some Glycol Ethers under High Pressure by Experimental Determination and Correlation. *Chinese J. Chem. Eng.* **2016**, *24* (3), 373–378. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.08.007>.
- (261) Li, H.; Tang, Z.; He, Z.; Gui, X.; Cui, L.; Mao, X. Z. Structure-Activity Relationship for CO₂ Absorbent. *Energy* **2020**, *197*, 117166. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117166>.
- (262) Kazarian, S. G.; Vincent, M. F.; Bright, F. V.; Liotta, C. L.; Eckert, C. A. Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (7), 1729–1736. <https://doi.org/10.1021/ja950416q>.
- (263) Sánchez, F. A.; Pereda, S.; Brignole, E. A. GCA-EoS: A SAFT Group Contribution Model-Extension to Mixtures Containing Aromatic Hydrocarbons and Associating Compounds. *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *306* (1), 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.024>.
- (264) Inomata, H.; Arai, K.; S., S. Vapor-Liquid Equilibria for CO₂/Hydrocarbon Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **1987**, *36* (C), 107–119. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(87\)85017-3](https://doi.org/10.1016/0378-3812(87)85017-3).
- (265) Gupta, M. K.; Li, Y. H.; Hulsey, B. J.; Robinson, R. L. Phase Equilibrium for Carbon Dioxide-Benzene at 313.2, 353.2, and 393.2 K. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27* (1), 55–57. <https://doi.org/10.1021/je00027a017>.
- (266) Nemati Lay, E.; Taghikhani, V.; Ghotbi, C. Measurement and Correlation of CO₂ Solubility in the Systems of CO₂ + Toluene, CO₂ + Benzene, and CO₂ + *n*-Hexane at near-Critical and Supercritical Conditions. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (6), 2197–2200. <https://doi.org/10.1021/je0602972>.

- (267) Zhang, W.; Guo, P.; Ge, X.; Du, J.; Wang, Z. Influence Factors on CO₂ Solubility in Cycloalkanes and Cycloalkane Volume Expansion: Temperature, Pressure and Molecular Structure. *J. Mol. Liq.* **2021**, *332*, 115859. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115859>.
- (268) Frysali, M. G.; Klontzas, E.; Froudakis, G. E. Ab Initio Study of the Adsorption of CO₂ on Functionalized Benzenes. *ChemPhysChem* **2014**, *15* (5), 905–911. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300952>.
- (269) Fonts, I.; Atienza-Martínez, M.; Carstensen, H.-H.; Benés, M.; Pinheiro Pires, A. P.; Garcia-Perez, M.; Bilbao, R. Thermodynamic and Physical Property Estimation of Compounds Derived from the Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Materials. *Energy & Fuels* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01709>.
- (270) Watson, K. M. Thermodynamics of the Liquid State: Generalized Predictions of Properties. *Ind. Eng. Chem.* **1943**, *35* (4), 398–406.
- (271) Fishtine, S. H. Need to Extend Vapor Pressure Data. *Hydrocarb. Process. Pet. Refin.* **1963**, *42*, 143–144.
- (272) Li, P.; Liang, Y. H.; Ma, P. S.; Zhu, C. Estimations of Enthalpies of Vaporization of Pure Compounds at Different Temperatures by a Corresponding-States Group-Contribution Method. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, *137* (1–2), 63–74. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(97\)00094-0](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(97)00094-0).
- (273) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *DIN EN ISO 3104:2021-01: Mineralölerzeugnisse – Durchsichtige Und Undurchsichtige Flüssigkeiten – Bestimmung Der Kinematischen Viskosität Und Berechnung Der Dynamischen Viskosität (ISO 3104:2020)*; 2021.
- (274) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *DIN 51603-1:2020-09: Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen Liquid*; 2020.
- (275) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *DIN 51603-3:2017-03: Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 3: Heizöl S, Mindestanforderungen*; 2017.
- (276) DIN Deutsches Institut für Normung e. V. *E DIN/TS 51603-8:2021-05: Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 8: Paraffinische Heizöle, Mindestanforderungen*; 2021.
- (277) Diebold, J. P.; Milne, T. A.; Czernik, S.; Oasmaa, A.; Bridgwater, A. V.; Cuevas, A.; Gust, S.; Huffman, D.; Piskorz, J. Proposed Specifications for Various Grades of Pyrolysis Oils. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Springer Science+Business Media: Dordrecht, 1997; pp 433–447. https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_34.
- (278) Rao, P.; Sheaffer, P.; Chen, Y.; Goldberg, M.; Jones, B.; Cropp, J.; Hester, J.; Lawrence Berkeley National Laboratory. *U.S. Industrial and Commercial Motor System Market Assessment Report Volume 1: Characteristics of the Installed Base*; Berkeley, 2021.
- (279) Alzgoul, B. M. Reducing the Cost of Pumping High Viscosity Fluids for Jordanian Industry. *Int. J. Acad. Res.* **2014**, *6* (2), 236–243. <https://doi.org/10.7813/2075-4124.2014/6-2/a.34>.
- (280) Ibrahim, R. I.; Oudah, M. K.; Hassan, A. F. Viscosity Reduction for Flowability Enhancement in Iraqi Crude Oil Pipelines Using Novel Capacitor and Locally Prepared Nanosilica. *J. Pet. Sci. Eng.* **2017**, *156*, 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.05.028>.

- (281) Panchasara, H.; Ashwath, N. Effects of Pyrolysis Bio-Oils on Fuel Atomisation - a Review. *Energies* **2021**, *14* (4), 1–22. <https://doi.org/10.3390/en14040794>.
- (282) Hart, A. A Review of Technologies for Transporting Heavy Crude Oil and Bitumen via Pipelines. *J. Pet. Explor. Prod. Technol.* **2014**, *4* (3), 327–336. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0086-6>.
- (283) Oasmaa, A.; Leppämäki, E.; Koponen, P.; Levander, J.; Tapola, E. Physical Characterisation of Biomass-Based Pyrolysis Liquids, Master Thesis, Technical Research Centre Of Finland Espoo, 1997.
- (284) Bastidas-Oyanedel, J.-R.; Schmidt, J. E. *Biorefinery: Integrated Sustainable Processes for Biomass Conversion to Biomaterials, Biofuels and Fertilizers*; Schmidt, J. E., Ed.; Springer Nature Switzerland AG: Cham, 2019.
- (285) Machado, D. R.; Hasson, D.; Semiat, R. Effect of Solvent Properties on Permeate Flow through Nanofiltration Membranes. Part I: Investigation of Parameters Affecting Solvent Flux. *J. Memb. Sci.* **1999**, *163* (1), 93–102. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00158-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00158-1).
- (286) Sarrade, S.; Schrive, L.; Gourgouillon, D.; Rios, G. M. Enhanced Filtration of Organic Viscous Liquids by Supercritical CO₂ Addition and Fluidification. Application to Used Oil Regeneration. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *25* (1–3), 315–321. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00058-2).
- (287) Gourgouillon, D.; Schrive, L.; Rios, G. M.; Sarrade, S. An Environmentally Friendly Process for the Regeneration of Used Oils. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34*, 3469–3473.
- (288) Vispute, T. Pyrolysis Oils: Characterization, Stability Analysis, and Catalytic Upgrading to Fuels and Chemicals, Dissertation, University of Massachusetts Amherst, 2011.
- (289) Yin, J. Z.; Tan, C. S. Solubility of Hydrogen in Toluene for the Ternary System H₂ + CO₂ + Toluene from 305 to 343 K and 1.2 to 10.5 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *242* (2), 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.01.013>.

Anhang

A.1: Zu Abschnitt 4.1 Eigenschaften zur Beschreibung der Stabilität von FPBO

Tabelle A1: ^1H -NMR-Integrale eines FPBO (PYTHON, Laubholz) während der Alterung bei 80 °C

t / h	$A_{8,5-6,0 \text{ ppm}} / A_{\text{ges}}$	$A_{6,0-4,3 \text{ ppm}} / A_{\text{ges}}$	$A_{4,3-3,0 \text{ ppm}} / A_{\text{ges}}$
0	0,15	0,07	0,40
0	0,15	0,06	0,40
0	0,15	0,07	0,40
1	0,15	0,06	0,40
1	0,15	0,06	0,41
1	0,14	0,06	0,41
2	0,14	0,06	0,40
2	0,15	0,06	0,40
2	0,14	0,06	0,41
4	0,14	0,05	0,41
4	0,14	0,06	0,41
4	0,14	0,06	0,42
8	0,12	0,06	0,43
8	0,14	0,05	0,43
8	0,14	0,05	0,42
12	0,14	0,05	0,41
12	0,14	0,06	0,42
12	0,13	0,05	0,42
24	0,14	0,05	0,41
24	0,13	0,05	0,42
24	0,13	0,05	0,43
48	0,13	0,05	0,43
48	0,14	0,05	0,43
48	0,13	0,05	0,44

Tabelle A2: Aldehyd und Carbonylkonzentration in FPBO (PYTHON, Laubholz) während der Alterung bei 80 °C

t / h	$c_{\text{Ald}} / \text{mmol g}^{-1}$ ¹ H-NMR, 400 MHz	$c_{\text{Ald}} / \text{mmol g}^{-1}$ ¹ H-NMR, 44 MHz	$c_{\text{Ald+Ket}} / \text{mmol g}^{-1}$ Carbonyltitration nach Modified Zakas/Faix
0	0,39	0,28	4,66
0	0,42	0,33	4,74
0	0,39	0,32	4,88
1	0,38	0,25	4,82
1	0,36	0,24	4,72
1	0,35	0,31	4,78
2	0,35	0,24	-
2	0,31	0,26	-
2	0,31	0,25	-
4	0,31	0,20	4,07
4	0,33	0,25	4,26
4	0,29	0,26	4,31
8	0,26	0,19	-
8	0,28	0,22	-
8	0,29	0,23	-
12	0,26	0,18	4,18
12	0,27	0,21	4,15
12	0,28	0,21	4,26
24	0,28	0,21	4,27
24	0,24	0,19	4,25
24	0,26	0,17	4,27
48	0,22	0,17	-
48	0,24	0,19	-
48	0,22	0,16	-

A.2: Zu Abschnitt 4.2.1 Ergebnisse der Dichtemessungen

Tabelle A3: Fit-Parameter zur Berechnung der Dichte in kg m^{-3} in Abhängigkeit des CO_2 -Drucks p in bar für den Druckbereich von 15-100 bar bei 50 °C (vgl. Abb. 27)

$\rho = a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}} p$			
Flüssigkeit	$a_{\text{Fit}} / (\text{kg m}^{-3})$	$b_{\text{Fit}} / (\text{kg m}^{-3} \text{ bar}^{-1})$	
50,0 Gew.-% FPBO + 50,0 Gew.-% Essigsäure	1127 ± 3	$-0,062 \pm 0,037$	
50,0 Gew.-% FPBO + 50,0 Gew.-% Acetol	1121 ± 4	$0,054 \pm 0,059$	
$\rho = \exp(a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}} p + c_{\text{Fit}} p^2)$			
Flüssigkeit	a_{Fit}	$b_{\text{Fit}} / (10^{-4} \text{ bar}^{-1})$	$c_{\text{Fit}} / (10^{-6} \text{ bar}^{-2})$
100,0 Gew.-% FPBO	$7,062 \pm 0,012$	$-2,323 \pm 4,434$	$5,291 \pm 3,593$
100,0 Gew.-% H_2O	$6,896 \pm 0,000$	$2,284 \pm 0,141$	$-0,8035 \pm 0,1077$
50,0 Gew.-% FPBO + 50,0 Gew.-% Furfural	$7,049 \pm 0,002$	$-1,385 \pm 0,861$	$2,555 \pm 0,677$
50,0 Gew.-% FPBO + 50,0 Gew.-% Guajakol	$7,021 \pm 0,001$	$-1,774 \pm 0,523$	$4,867 \pm 0,410$
75,0 Gew.-% FPBO + 25,0 Gew.-% H_2O	$6,974 \pm 0,010$	$-4,376 \pm 3,453$	$8,366 \pm 2,707$
87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% H_2O	$7,056 \pm 0,003$	$-1,941 \pm 1,094$	$3,428 \pm 0,860$
ρ			
Flüssigkeit	$\rho / (\text{kg m}^{-3})$		
100 Gew.-% Acetol	1054 ± 4		

Tabelle A4: Kalibrierfaktoren aus der Wasserkalibrierung zur Berechnung der Dichte

Druck / bar	15	25	35	50	75	100
Faktor	0,9166	0,8839	0,8834	0,8822	0,8823	0,8809
Abweichung / %	1,3	0,3	0,4	0,3	0,2	0,1

A.3: Zu Abschnitt 4.2.2 Ergebnisse der Löslichkeitsmessungen

Tabelle A5: Fit-Parameter der Anpassungsfunktion an die Literaturdaten^{146,186,187} der CO₂-Löslichkeit in Wasser als Massenanteil im Bereich von 10-101 bar

w_{CO_2}			
$= a_{\text{Fit}} + b_{\text{Fit}} \exp(c_{\text{Fit}} p)$			
Variable	a_{Fit}	b_{Fit}	$c_{\text{Fit}} / \text{bar}^{-1}$
Wert	0,06331	-0,06532	-0,01496

Tabelle A6: Druckabhängige Korrekturfaktoren m_V

p / bar	m_V / kg
20,7	0,0008
32,1	0,0015
45,0	0,0023
63,8	0,0034
80,1	0,0093
84,6	0,0110
85,4	0,0113
92,5	0,0125
97,6	0,0117

Tabelle A7: CO₂-Löslichkeit in Acetol und FPBO (bioliq, Miscanthus)

Acetol		<i>n</i>-Butanol		FPBO		Wasser	
<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%
23	0,08	6	0,01	23	0,02	21	0,02
39	0,14	12	0,05	24	0,01	32	0,02
53	0,18	37	0,16	26	0,02	45	0,03
80	0,24	37	0,11	40	0,03	47	0,03
90	0,28	51	0,20	41	0,06	64	0,04
95	0,33	52	0,20	41	0,03	80	0,04
100	0,47	56	0,21	57	0,05	85	0,05
		67	0,31	57	0,06	85	0,05
		76	0,39	57	0,05	92	0,05
		90	0,57	77	0,21	98	0,05
		90	0,57	79	0,18		
		93	0,64	80	0,20		
		96	0,71	94	0,59		
		97	0,71	95	0,36		
		99	0,71	95	0,41		

Tabelle A8: Werte für die Löslichkeit von CO₂ in FPBO (bioliq, Miscanthus) -Mischungen mit Acetol

50 Gew.-% Acetol		75 Gew.-% Acetol		12,5 Gew.-% Acetol	
<i>p</i> / bar	wCO ₂ / wt.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / wt.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / wt.-%
22	0,02	22	0,02	22	0,02
41	0,11	40	0,09	22	0,03
58	0,12	41	0,07	40	0,06
60	0,18	61	0,14	59	0,05
80	0,42	81	0,37	59	0,38
94	0,59	95	0,52	80	0,33

Tabelle A9: Werte für die CO₂-Löslichkeit in FPBO (bioliq, Miscanthus) - Mischungen mit Essigsäure, Furfural und Guaiakol

75 Gew.-% FPBO + 25 Gew.-% Modellschubstanz					
Essigsäure		Furfural		Guaiakol	
<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%
22	0,03	22	0,01	22	0,02
40	0,10	41	0,07	40	0,06
57	0,13	58	0,09	63	0,15
79	0,34	79	0,36	79	0,41
94	0,55	92	0,49	95	0,44

87,5 Gew.-% FPBO + 12,5 Gew.-% Modellschubstanz					
Essigsäure		Furfural		Guaiakol	
<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%	<i>p</i> / bar	wCO ₂ / Gew.-%
20	0,02	22	0,02	27	0,09
22	0,06	41	0,06	27	0,02
37	0,06	52	0,12	43	0,06
40	0,21	59	0,09	59	0,07
58	0,09	95	0,47	88	0,35
89	0,46			90	0,39
90	0,40			95	0,43
93	0,62				
		97	0,61	95	0,44

Tabelle A10: Werte für die Löslichkeit von CO₂ in der FPBO (bioliq, Miscanthus)- Mischung mit Wasser

12,5 Gew.-% Wasser	
p / bar	$w_{\text{CO}_2} / \text{Gew.-%}$
22	0,02
41	0,07
41	0,06
67	0,15
80	0,24
95	0,34

A.4: Berechnungsgrundlage für die kombinierte Messabweichung durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung aus Gl. 23 und 24

$$w = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CO}_2} + m_L} \quad (\text{A1})$$

$$\text{Mit: } m_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{CO}_2,0} V_R - \rho_{\text{CO}_2,E} \cdot \left(V_R - V_G - \frac{m_L}{\rho_{L,E}} \right) - m_V}{1 - \frac{\rho_{\text{CO}_2,E}}{\rho_{L,E}}} \quad (\text{A2})$$

$$\Delta m_{\text{CO}_2} = \left(\left(\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{\text{CO}_2,0}} \cdot \Delta \rho_{\text{CO}_2,0} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{\text{CO}_2,E}} \cdot \Delta \rho_{\text{CO}_2,E} \right)^2 \right) \quad (\text{A3})$$

$$+ \left(\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{L,E}} \cdot \Delta \rho_{L,E} \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial m_L} \cdot \Delta m_L \right)^2 + \left(\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial m_V} \cdot \Delta m_V \right)^2 \quad (\text{A4})$$

Mit:

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{\text{CO}_2,0}} = - \frac{V_R \cdot m_L \cdot (\rho_{\text{CO}_2,E} - \rho_{L,E})}{\rho_{L,E} \cdot (V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} - m_V + (-V_R - V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E} + m_L)^2} \quad (\text{A5})$$

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{\text{CO}_2,E}} = - \frac{m_L \cdot (m_V - V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} - m_L + (V_R + V_G) \cdot \rho_{L,E})}{\rho_{L,E} \cdot ((V_R + V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E} + m_V - V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} - m_L)^2} \quad (\text{A6})$$

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial \rho_{L,E}} = \frac{m_L \cdot \rho_{\text{CO}_2,E}}{(m_V - V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} + (V_R + V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E} - m_L) \cdot \rho_{L,E}^2} \quad (\text{A7})$$

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial m_L} = - \frac{(\rho_{\text{CO}_2,E} - \rho_{L,E}) \cdot (m_V - V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} + (V_R + V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E})}{\rho_{L,E} \cdot (m_L - m_V + V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} + (-V_R - V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E})^2} \quad (\text{A8})$$

$$\frac{\partial m_{\text{CO}_2}}{\partial m_V} = \frac{m_L \cdot (\rho_{\text{CO}_2,E} - \rho_{L,E})}{\rho_{L,E} \cdot (m_V - V_R \cdot \rho_{\text{CO}_2,0} + (V_R + V_G) \cdot \rho_{\text{CO}_2,E} - m_L)^2} \quad (\text{A9})$$

A.5: Verwendete Excel-Makro zur Berechnung der CO₂-Löslichkeit aus den Rohdaten einschließlich Fehlerbetrachtung mithilfe der Daten in der Datei *Gaslöslichkeit Zusammenfassung 04.08.2021.xlsx*

```
Sub Auswertung_CO2_Loeslichkeit()  
  
'Berechnung der Loeslichkeit  
  
For i = 20 To 142  
  
d0 = Cells(i, 10)  
dE = Cells(i, 11)  
dL = Cells(i, 13)  
mL = Cells(i, 12)  
p0 = Cells(i, 8)  
pE = Cells(i, 9)  
VR = Cells(3, 9)  
VG = Cells(4, 9)  
  
a_Vsub = Cells(3, 12)  
b_Vsub = Cells(4, 12)  
a_Vsup = Cells(3, 13)  
b_Vsup = Cells(4, 13)  
c_Vsup = Cells(5, 13)  
  
Select Case pE  
  
    Case Is <= 73.75  
  
        If Cells(i, 3) > 12 Then  
            mV = a_Vsub + b_Vsub * pE  
            Cells(i, 17) = mV  
            'mV = Cells(i, 17)  
        Else  
            mV = (a_Vsub + b_Vsub * pE) * 0.9  
            Cells(i, 17) = mV  
            'mV = Cells(i, 17)  
        End If  
  
    Case Else  
        If Cells(i, 3) > 12 Then  
            mV = a_Vsup + b_Vsup * Exp(1) ^ (c_Vsup * pE)  
            Cells(i, 17) = mV  
            'mV = Cells(i, 17)  
        Else  
            mV = (a_Vsup + b_Vsup * Exp(1) ^ (c_Vsup * pE)) * 0.9  
            Cells(i, 17) = mV  
            'mV = Cells(i, 17)  
        End If  
  
End Select  
  
m = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)  
Cells(i, 20) = m  
  
w = m / (m + mL)  
Cells(i, 21) = w
```

```

'Fehlerabschätzung für Verlust m_V
del_pE = pE * 0.001
Select Case pE
    Case Is <= 73.75
        If Cells(i, 3) > 12 Then
            mV_pE = a_Vsub + b_Vsub * pE
            'Cells(i, 17) = mV
        Else
            mV_pE = 0.9 * (a_Vsub + b_Vsub * pE)
            'Cells(i, 17) = mV
        End If
        del_mV = (mV_pE * del_pE)
        Cells(i, 18) = del_mV
        Cells(i, 19) = del_mV / mV
    Case Else
        If Cells(i, 3) > 12 Then
            mV_pE = a_Vsup + b_Vsup * Exp(1) ^ (c_Vsup * pE)
            'Cells(i, 17) = mV
        Else
            mV_pE = 0.9 * a_Vsup + b_Vsup * Exp(1) ^ (c_Vsup * pE)
            'Cells(i, 17) = mV
        End If
        del_mV = (mV_pE * del_pE)
        Cells(i, 18) = del_mV
        Cells(i, 19) = del_mV / mV
End Select

'Statistischer Fehler fuer Massenanteil w_CO2
Select Case p0
    Case Is <= 30
        c = Cells(3, 5)
    Case Is <= 50
        c = Cells(4, 5)
    Case Is <= 70
        c = Cells(5, 5)
    Case Is <= 90
        c = Cells(6, 5)
    Case Is <= 110
        c = Cells(7, 5)

```



```

        Case Else
            c = Cells(8, 5)
End Select

Select Case pE
    Case Is <= 30
        d = Cells(3, 5)
    Case Is <= 50
        d = Cells(4, 5)
    Case Is <= 70
        d = Cells(5, 5)
    Case Is <= 90
        d = Cells(6, 5)
    Case Is <= 110
        d = Cells(7, 5)
    Case Else
        d = Cells(8, 5)
End Select

del_d0 = d0 * c
del_dE = dE * d
del_dL = 60
del_mL = 0.0001
del_mV = mV * 0.05

w_d0 = -(VR * mL * (dE - dL)) / (dL * (VR * d0 - mV + (-VR - VG) * dE + mL) ^ 2)
w_dE = -(mL * (mV - VR * d0 - mL + (VR + VG) * dL)) / (dL * ((VR + VG) * dE + mV - VR * d0 - mL) ^ 2)
w_dL = (mL * dE) / ((mV - VR * d0 + (VR + VG) * dE - mL) * dL ^ 2)
w_mL = -((dE - dL) * (mV - VR * d0 + (VR + VG) * dE)) / (dL * (mL - mV + VR * d0 + (-VR - VG) * dE) ^ 2)
w_mV = (mL * (dE - dL)) / (dL * (mV - VR * d0 + (VR + VG) * dE - mL) ^ 2)
'Cells(i, 29) = w_mV

del_w = ((w_d0 * del_d0) ^ 2 + (w_dE * del_dE) ^ 2 + (w_dL * del_dL) ^ 2 + (w_mL * del_mL) ^ 2 + (w_mV * del_mV) ^ 2) ^ 0.5
Cells(i, 22) = (w_d0 * del_d0) ^ 2 / del_w ^ 2
Cells(i, 23) = (w_dE * del_dE) ^ 2 / del_w ^ 2
Cells(i, 24) = (w_dL * del_dL) ^ 2 / del_w ^ 2
Cells(i, 25) = (w_mL * del_mL) ^ 2 / del_w ^ 2
Cells(i, 26) = (w_mV * del_mV) ^ 2 / del_w ^ 2

Cells(i, 27) = del_w
Cells(i, 28) = del_w / w

'Systematischer Fehler fuer Massenanteil w_CO2

'd0
d01 = 1.01 * d0
d02 = 0.99 * d0
m1 = (d01 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w1 = m1 / (m1 + mL)
m2 = (d02 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w2 = m2 / (m2 + mL)
Cells(i, 31) = (w1 - w) / w

```

```

Cells(i, 32) = (w2 - w) / w

'dE
dE3 = 1.01 * dE
dE4 = 0.99 * dE
m3 = (d0 * VR + dE3 * (-VR - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE3 / dL)
w3 = m3 / (m3 + mL)
m4 = (d0 * VR + dE4 * (-VR - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE4 / dL)
w4 = m4 / (m4 + mL)
Cells(i, 33) = (w3 - w) / w
Cells(i, 34) = (w4 - w) / w

'dL
dL5 = dL + 60
dL6 = dL - 60
m5 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL5) - mV) / (1 - dE / dL5)
w5 = m5 / (m5 + mL)
m6 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL6) - mV) / (1 - dE / dL6)
w6 = m6 / (m6 + mL)
Cells(i, 35) = (w5 - w) / w
Cells(i, 36) = (w6 - w) / w

'mL
mL7 = mL + 0.0001
mL8 = mL - 0.0001
m7 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL7 / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w7 = m7 / (m7 + mL7)
m8 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL8 / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w8 = m8 / (m8 + mL8)
Cells(i, 37) = (w7 - w) / w
Cells(i, 38) = (w8 - w) / w

'mV
mV9 = 1.1 * mV
mV10 = 0.9 * mV
m9 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL) - mV9) / (1 - dE / dL)
w9 = m9 / (m9 + mL)
m10 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG + mL / dL) - mV10) / (1 - dE / dL)
w10 = m10 / (m10 + mL)
Cells(i, 39) = (w9 - w) / w
Cells(i, 40) = (w10 - w) / w

'VR
VR11 = VR + 0.000005
VR12 = VR - 0.000005
m11 = (d0 * VR11 + dE * (-VR11 - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w11 = m11 / (m11 + mL)
m12 = (d0 * VR12 + dE * (-VR12 - VG + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w12 = m12 / (m12 + mL)
Cells(i, 41) = (w11 - w) / w
Cells(i, 42) = (w12 - w) / w

'VG
VG13 = VG + 0.000005
VG14 = VG - 0.000005
m13 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG13 + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)
w13 = m13 / (m13 + mL)
m14 = (d0 * VR + dE * (-VR - VG13 + mL / dL) - mV) / (1 - dE / dL)

```

```
w14 = m14 / (m14 + mL)
Cells(i, 43) = (w13 - w) / w
Cells(i, 44) = (w14 - w) / w
```

```
'Zusammenfassung
```

```
Cells(i, 47) = p0
Cells(i, 48) = pE
Cells(i, 49) = dE
Cells(i, 50) = d0
Cells(i, 51) = mL
Cells(i, 52) = w
Cells(i, 53) = del_w / w
```

```
Next i
```

```
End Sub
```


Lebenslauf

Name: Clarissa Baehr
Geburtsdatum: 29.05.1989
Geburtsort: Darmstadt
Beruf: Chemikerin (M. Sc.)



Bildungsweg

2016 - 2022	Akademische / Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Katalysatorforschung und -technologie im Bereich der Thermochemischen Umwandlung von Biomasse / Großforschungsbereich des Karlsruher Instituts für Technologie
2013 - 2016	Studium der Chemie, Georg-August-Universität Göttingen, Abschluss mit Master of Science
2012 - 2013	Besuch von Modulen des Bachelor-Studiengangs Chemie zur Vorbereitung auf den Master-Studiengang Chemie, Georg-August-Universität Göttingen
2008 - 2012	Studium der Chemischen Technologie, Hochschule Darmstadt, Abschluss mit Bachelor of Engineering
1999 - 2008	Edith-Stein-Schule in Darmstadt, Abschluss mit Allgemeiner Hochschulreife

Ehrenamtliche Tätigkeit im naturwissenschaftlichen Kontext

Seit 2020	Engagement als Mentorin bei Cybermentor, einem Online-Mentoring-Programm für Schülerinnen organisiert von der Universität Regensburg
-----------	--