Wasserstofferzeugung aus Biomasse

N. Boukis, V. Diem, U. Galla, P. D'Jesús, A. Kruse, H. Müller, E. Dinjus, ITC

Einführung

Wasserstoff ist als sekundärer Energieträger für die zukünftige Energieerzeugung in Diskussion und ist ein wichtiger Chemierohstoff. Freier Wasserstoff kommt bekanntlich auf der Erde nur in geringen Mengen vor. Somit muss Wasserstoff chemisch oder elektrochemisch erzeugt werden. Heute wird Wasserstoff überwiegend durch Reformieren von Erdgas hergestellt. Eine alternative Quelle für die Wasserstoffherstellung ist Biomasse. Diese Wasserstoffquelle ist CO₂-neutral, da Pflanzen beim Wachstum genauso viel CO₂ aufnehmen, wie bei der späteren Umsetzung frei wird. Die Wasserstoffgewinnung über den Weg der Wasserelektrolyse ist aus energetischer und ökonomischer Sicht weniger günstig.

Ziel der hier vorgestellten Forschungsarbeiten ist die Erzeugung von Wasserstoff aus Biomasse, bevorzugt aus Restbiomasse. Neben Wasserstoff wird auch, in geringeren Konzentrationen, Methan erzeugt. Diese Thematik wird im Forschungszentrum Karlsruhe seit etwa fünf Jahren intensiv bearbeitet [1]. Die organischen Bestandteile von Biomasse im Allgemeinen lassen sich in ihrer Zusammensetzung in etwa durch die Formel C₆H₀O₄ beschreiben. Über eine Reaktion mit Wasser ($C_6H_9O_4 + 8H_2O =$ 6CO₂ + 12,5H₂) bei hohen Temperaturen lässt sich die Wasserstoffausbeute erheblich steigern. Dies ist ein wesentlicher Grund um nasse Biomasse für die Erzeugung von Wasserstoff einzusetzen. Ein anderer ebenso wichtiger Grund ist die Verfügbarkeit nasser Biomassen, die oft ein Entsorgungsproblem darstellen.

Zwar lassen sich solche Biomassen bakteriologisch umsetzen, jedoch ist es bis jetzt trotz intensiver Bemühungen nicht gelungen, Wasserstoff in nennenswerten Mengen über biologische Prozesse aus Biomasse herzustellen.

Verfahrensbeschreibung

Der Prozess wird im Druck-Temperatur Bereich des überkritischen Wassers durchgeführt (T > 374 °C, p > 22,1 MPa) und wird als *"Biomassevergasung in überkritischem Wasser"*, im englischen als *"Supercritical Water Gasification"*, bezeichnet. Mit den konventionellen Vergasungsverfahren werden bei Biomassen mit hohen Wassergehalten (mehr als 70 Gew.-% Wasser) nur sehr niedrige Wirkungsgrade erzielt [2].



Abb. 1: Schematische Darstellung des Prozesses der Wasserstofferzeugung in überkritischem Wasser am Beispiel der Anlage VERENA.

Bei diesem Prozess wird das nasse Edukt (Biomasse) nach einer geeigneten Vorkonditionierung (Zerkleinerung, Konzentrationseinstellung, Zusatz von katalytisch aktiven Salzen) mit einer Hochdruckpumpe auf Betriebsdruck gebracht. Da es sich um ein flüssiges wässriges Gemisch handelt, ist der erforderliche Energieaufwand gering. Das komprimierte Gemisch wird über einen Wärmetauscher und einen extern beheizten Vorwärmer dem Reaktor zugeführt. Dort entsteht nach kurzen Verweilzeiten ein gasförmiges Produkt, hauptsächlich Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid.

Danach wird das Reaktionsprodukt dem Hauptwärmetauscher zur Eduktaufheizung zurückgeführt. Schließlich werden die Gase vom wässrigen Effluent separiert und das Kohlendioxid in einem Hochdruckwäscher vom Produktgas getrennt.

Dieses recht einfache Prozessschema wurde in der ersten Pilot-Anlage für den Prozess umgesetzt (s. Abb. 1).

Edukte

Das Spektrum potentieller Edukte für die Wasserstoffproduktion aus nasser organischer Materie ist breit (s. Tab. 1). Aus wirtschaftlicher Sicht sind Abfallbiomasse und organisch belastete Abwässer oder Schlämme aus industriellen und landwirtschaftlichen Produktionsprozessen, typischerweise aus der Lebensmittelproduktion, am interessantesten. Bei dieser bisher nicht genutzten Biomasse handelt es sich überwiegend um nasse Biomasse mit einem Wasseranteil von über 50 %, meist über 80 %. Oft fallen für diese Reststoffe Entsorgungskosten an. Nasse Biomasse kann zwar getrocknet und dann mit Hilfe eines konventionellen Verfahrens verbrannt oder vergast werden, allerdings ist die Trocknung bei hohem Wassergehalt mit erheblichen Kosten verbunden.

Der Anbau von Energiepflanzen könnte, nach einer entsprechenden steuerlichen Förderung, dazu beitragen, die Menge an regenerativ erzeugter organische Materie signifikant zu steigern und gleichzeitig der europäischen Agrarwirtschaft eine Perspektive zu geben. Pflanzliche Biomasse, so auch Energie-Pflanzen, werden 1-2 Mal pro Jahr geerntet, die energetische Nutzung der Biomasse soll aber möglichst gleichmäßig über das ganze Jahr verteilt sein. Das Institut für Nutzpflanzenkunde der Universität Kassel hat das Konzept der Feuchtkonservierung der geernteten Biomasse in Silos vorgeschlagen. Im Rahmen des vom BMBF geförderten Kompetenznetzwerkes ReFuelNet wurde Maissilage als Edukt für den Prozess der Konversion in überkritischem Wasser ausgewählt.

Auch das verfahrenstechnisch verwandte Reforming (H₂-Erzeugung) von biogenen Kraftstoffen in überkritischem Wasser, wie z. B. wasserreiche Fraktionen von Pyrolyseöl (BCO), könnte sich im Hinblick auf die Wasserstofferzeugung als vorteilhaft erweisen. Der Wasserstoff kann für die Verstromung z. B. in Brennstoffzellen und/oder für die Synthesechemie eingesetzt werden.

Wasserstoffgewinnung aus biomassestämmigen Alkoholen und Säuren

Wasserlösliche und chemisch reaktive Edukte aus regenerativen Quellen können bei kurzen Verweilzeiten vollständig in energiereiches Brenngas umgewandelt werden [3]. Der dafür erforderliche verfahrenstechnische Aufwand ist relativ gering. Solche Ausgangsstoffe sind z. B. Bio-Ethanol, das durch Fermentation von Kohlenhydraten in großen Mengen verfügbar ist, und ein biomassestämmiges Pyrolyseprodukt, der so genannte Holzessig. Holzessig entsteht als Nebenprodukt bei der Holzkohleherstellung und besteht zu etwa 70 % aus Wasser, in dem etwa

Abfallbiomasse		Organische Abfälle	Kraft- stoffe	Energie- pflanzen
Landwirtschaft (Gewächshausabfälle, Gülle, <mark>Trester)</mark> Getränkeindustrie Lebensmittelindustrie		Industrie (Pharma,Chemie, Papier) Klärschlamm	Bioalkohol BCO Holzessig	Mais Raps Algen
Projekte:	WINEGAS	CatLiq	F	ReFuelNet

Tab. 1: Potentielle Edukte für die Vergasung in überkritischem Wasser. Die farbig unterlegten Edukte wurden im Rahmen externer Kooperationen untersucht.



Abb. 2: Gaszusammensetzung bei der hydrothermalen Vergasung von verdünntem Ethanol (14 Gew.-%). Experimentelle Bedingungen: 600 °C, 250 bar, mittlere Verweilzeit 15 s, Zusatz von 100 ppm Kalium (als Carbonat), Umsatz > 99%.

12 % organische Säuren sowie Holzteer und geringe Mengen von Methanol und Aceton gelöst sind.

Die hydrothermale Umsetzung von Ethanollösungen (14 Gew.-%) ergab bereits bei Verweilzeiten von 15 s einen Umsatz von nahezu 100 % und einen Wasserstoffanteil im Rohproduktgas von 50 % (s. Abb. 2). Die erforderliche Reaktionstemperatur lag bei

	Verdünnter Holzessig	Umsatz [%]
TOC	28190 mg/l	99,4
Ameisensäure	2,27 g/l	97,9
Essigsäure	31,9 g/l	99,98
Formaldehyd	871 mg/l	100
Phenole	1070 mg/l	85

Tab. 2: Zusammensetzung der wässrigen Phase und Umsatz der einzelnen Komponenten bei der hydrothermalen Vergasung von verdünntem Holzessig bei 650 °C und 25 MPa unter Zusatz von K_2CO_3 ; [K] = 100 mg/l. $600 \,^{\circ}$ C, der Druck bei 25 MPa; K₂CO₃ wurde dem Edukt zugesetzt um die Rußbildung effektiv zu unterdrücken [4].

Holzessig wird bei Temperaturen oberhalb 600 °C ebenfalls nahezu vollständig in Gas umgewandelt. Ergebnisse aus Laborversuchen bei 650 °C für verschiedene Ausgangskonzentrationen zeigen, dass der Gehalt an nicht umgesetzter Organik (Rest-TOC) im wässrigen Effluent in allen Fällen bei maximal 1 % der Eingangskonzentration liegt. Eine genauere Untersuchung der einzelnen Komponenten der Eingangslösungen und des wässrigen Auslaufs zeigte, dass alle organischen Bestandteile nahezu komplett abgebaut werden. Phenole werden bis zu einer Restmenge von 160 ppm umgesetzt (s. Tab. 2)

Somit wurde der experimentelle Nachweis erbracht, dass sich Wasserstoff aus Ethanol- und Holzessig-Lösungen in einem Prozessschritt herstellen lässt.

Reaktionsmechanismen

Um aus nasser Biomasse verschiedenster Zusammensetzung möglichst viel Wasserstoff gewinnen zu können, ist es zunächst notwendig, die wichtigsten chemischen Abläufe zu kennen und zu verstehen, um die Reaktion anschließend optimieren zu können. Hierzu wurden Experimente in verschiedenen Reaktoren mit Modellsubstanzen und Biomasse durchgeführt. Dabei wurden in der Produktmischung Schlüsselsubstanzen, i. d. R. typische Zwischenprodukte, identifiziert, anhand derer das chemische Geschehen nachvollzogen werden kann. Alle Schlüsselsubstanzen zusammengenommen bilden einen vereinfachten Reaktionsmechanismus (s. Abb. 3).

Eine Besonderheit nasser Biomasse ist, dass sie neben Cellulose und Hemicellulose im Gegensatz zu holzartigen Biomassen kein Lignin enthält, dafür aber einen sehr viel höheren Salzgehalt besitzt. Entsprechend wurde bei den vorliegenden Arbeiten ein besonderes Augenmerk auf den Einfluss von Salzen auf den Abbau von Cellulose – als Hauptbestandteil der Biomasse – gelegt.

Der erste Reaktionsschritt ist die sehr schnelle Hydrolyse [5,6] von Cellulose zu Glucose. Diese, bzw. die daraus gebildete Fructose, kann sich in kleinere Moleküle aufspalten oder durch Wasserabspaltung Furfurale bilden. Die Furfural-Bildung sollte möglichst verhindert werden, da Furfurale leicht polymerisieren und die so gebildeten Feststoffe, z. B. Koks nur langsam oder gar nicht weiterreagieren. Die Spaltung in klei-



Abb. 3: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Biomasseumsetzung in überkritischem Wasser.

ne Moleküle ist dagegen erwünscht, führt sie doch letztlich zur Bildung von Gasen. Ein kleiner Teil dieser kurzkettigen Zwischenprodukte reagiert zu Phenolen. Auch diese können unter den Bedingungen der hydrothermalen Vergasung umgesetzt werden [7], sie sind allerdings weit weniger reaktiv als andere Zwischenprodukte.

Experimente mit der Modellsubstanz Glucose zeigen eine starke Erhöhung der Wasserstoffausbeute bei Zusatz von Alkalisalzen (hier KHCO₃ und K₂CO₃, [8-10]) bei gleichzeitiger Verminderung der unerwünschten Furfural-, Koks- und CO-Bildung. Dies ist eine Folge der Katalyse der Wassergas-Shift-Reaktion durch Alkalisalze [11,12]. Hierdurch wird nicht nur unmittelbar der Wasserstoffgehalt erhöht und der CO-Gehalt erniedrigt, sondern durch den hierbei gebildeten aktiven Wasserstoff werden wahrscheinlich auch andere Reaktionen beeinflusst, so dass letztendlich Spaltungsreaktionen gefördert und die Gasausbeute erhöht wird.

Wassergas-Shift-Reaktion: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Wie sieht es nun bei echter Biomasse aus? Bei den vorliegenden Arbeiten wurde ein industriell hergestelltes Nahrungsmittel aus Karotten und Kartoffeln, mit kontrollierter und konstanter Zusammensetzung (Babybrei der Firma Hipp, Summenformel $CH_{1,87}O_{0,98}N_{0,02}S_{0,001}$) als standardisierte Ausgangssubstanz benutzt. Ein Vergleich zwischen Glucose mit K₂CO₃ und dieser Biomasse zeigt in etwa die selbe Gasausbeute und -zusammensetzung (s. Abb. 4). Ursache hierfür ist der relative hohe Salzgehalt der Biomasse (Kaliumgehalt 1241 mg/kg), der eine ähnliche Wirkung hat, wie der K₂CO₃-Zusatz auf die Umsetzung von Glucose.

Ein Vergleich von Experimenten in verschiedenen Reaktoren zeigt außerdem, dass möglichst schnelles Aufheizen die Gasausbeute erhöht und die Koksbildung unterdrückt.



Abb. 4: Gasausbeute als Funktion der Reaktionszeit sowie Gaszusammensetzung nach 5 min. Reaktionszeit bei der Umsetzung von Biomasse und Glucose unter Zusatz von K_2CO_3 (kont. Rührkessel, ca. 5 % Trockenmasse, 500 °C, 30 MPa; 0,5 % (g/g) K_2CO_3 .

H₂ aus Maissilage

Das Edukt Maissilage bedarf einer mechanischen Vorzerkleinerung über ein Dispergierwerkzeug. Die Faserlänge wird dadurch reduziert und beträgt maximal wenige mm. Die Eduktkonzentration liegt bei bis zu 20 Gew.-%. Die Versuche mit Maissilage bestätigen die Machbarkeit der Herstellung von Wasserstoff aus Biomasse mit hoher Ausbeute [13]. Die Variation der





Temperatur zwischen 300 °C und 700 °C zeigt, dass erst ab einer Reaktionstemperatur von 550 °C der Kohlenstoff-Vergasungsumsatz 50 % überschreitet. Vollständige Vergasung wird erst bei einer Reaktionstemperatur oberhalb 650 °C erreicht. Wasserstoff mit über 50 Vol.-% ist die Hauptkomponente des brennbaren Teils des Produktgases (ohne CO₂) und Methan mit etwa 40 Vol.-% ist ein nutzbares Nebenprodukt des Prozesses.

Untersuchungen zum Einfluss der mittleren Verweilzeit auf den Vergasungsumsatz ergaben. dass bereits kurze Zeiten (im sec Bereich) im Hochtemperaturteil der Anlage (600-700 °C) ausreichen, um Vergasungsumsätze über 90 % zu erreichen. In Abb. 5 sind die Ergebnisse von 36 unabhängigen Experimenten zusammengefasst. Die angegebene mittlere Verweilzeit berücksichtigt dabei auch das Volumen des Vorwärmers und des Kühlers und ist somit erheblich länger als die Aufenthaltszeit in der Reaktionszone. Der Ausdruck:

$$y = 10^{2} \cdot \exp\left(\frac{-47.9 \text{ KJ}}{\text{R} \cdot \text{T} [\text{K}]}\right) \cdot \tau$$
$$+ 10^{-28} \cdot \exp\left(6.1 \cdot 10^{-3} \cdot \text{T}[\text{K}]\right)$$

(Reaktionsordnung Null)

ermöglicht die Voraussage des Kohlenstoff-Vergasungsumsatzes (y) bei gegebener Reaktionstemperatur und Verweilzeit, gilt allerdings nur für kurze Verweilzeiten. Die Variation des Druckes hat nur geringen Einfluss auf die Reaktion.

Kaliumsalze spielen eine wichtige Rolle bei der Erhöhung des Vergasungsumsatzes, wie schon im Kapitel Reaktionsmechanismen erwähnt. Die Maissilage enthält etwa 500 ppm K⁺. Diese Menge ist ausreichend, weitere Erhöhung bewirkt keine signifikante Veränderung in der Produktzusammensetzung.

VERENA

Ziel der Arbeiten mit der Pilot-Anlage VERENA (s. Abb. 6) ist die Demonstration des Prozesses und die Messung der notwendigen Daten um Massen- und Energie-Bilanzen für die Anwendung des Prozesses auf verschiedene Edukte (Biomassen) zu erstellen [14].

Der erste Test-Betrieb der Anlage VERENA begann Ende 2002, bis Frühjahr 2005 wurden etwa 600 Stunden Versuchszeit verwirklicht. Dabei wurde Wasserstoff erzeugt, und somit die Funktion des Prozesses in einem repräsentativen Maßstab demonstriert. Mit Hilfe der Messdaten wurden die verfahrenstechnischen Berechnungsmethoden für die Auslegung der Ausrüstungen experimentell überprüft und in ihre Anwendbarkeit voll bestätigt. Dies betrifft insbesondere den Wärmeeintrag in das Reaktionsmedium, der mit Hilfe von dimensionslosen Kennzahlen (Reynolds. Nußelt), berechnet worden ist. Somit ist eine wichtige Voraussetzung für eine zukünftige Maßstabsvergrößerung erfüllt.

Der thermische Wirkungsgrad der Anlage VERENA wurde in Experimenten mit verdünnten Methanollösungen bestimmt (s. Abb. 7). Dadurch werden mit Kohlenstoffkonzentrationen im Edukt, die auch mit Biomasse angestrebt werden, möglichst genaue Daten zur Energiebilanz gewonnen. Der Kaltgaswirkungsgrad wurde nach der Formel η_{kG} = (Energieinhalt Produktgas)/(Energieinhalt Edukt) berechnet.

Aufbauend auf den Laborversuchen wurde auch in der VERENA eine leichte Pyrolyseöl-Fraktion (Holzessig, 10 Gew.-% organische Materie, Gesamtmenge 500 kg, Durchsatz 50 kg/h, Reaktionstemperatur 620 °C) zu einem Brenngas mit den Hauptkomponenten H_2 und Methan umgesetzt. Der Kohlenstoff-Vergasungsumsatz lag bei 97 % und der Kaltgaswirkungsgrad bei 2,13. Die Gaszusammensetzung ergab wieder ein wasserstoffreiches Produktgas. Nach der CO₂-



Abb. 6: Vorwärmer (oben links) und Reaktor der Anlage VERENA.



Abb. 7: Versuchsdaten-basierte Auswertung der wichtigsten Energieflüsse in der Anlage VERENA (H_u = unterer Heizwert).



Abb. 8: Produktgaszusammensetzung aus der Vergasung einer 10 Gew.-% Holzessig-Lösung. Eduktdurchsatz 50 kg/h, Produktgasdurchsatz 4 Nm³/h.

Abtrennung wird eine Wasserstoffkonzentration von 50 Vol.-% erwartet (s. Abb. 8). Das Abwasser konnte direkt in die biologische Stufe der Kläranlage eingeleitet werden.

Nachdem das Feedsystem der Anlage VERENA für den Betrieb mit fasrigen Edukten ertüchtigt worden ist, wird als nächstes die Wasserstofferzeugung aus Maissilage im Pilotmassstab demonstriert.

CO₂- und Wasserstoffabtrennung

Der hohe Prozessdruck von über 20 MPa ermöglicht eine einfache Abtrennung des Kohlendioxids durch prozessintegrierte Druckwasserwäsche ohne Zusatz von basischen Verbindungen oder energieaufwendiges Kühlen wie bei anderen gängigen Verfahren. Bei diesen hohen Drücken ist die Löslichkeit von Kohlendioxid in Wasser bei Umgebungstemperatur wesentlich höher als die Löslichkeit der anderen Prozessgaskomponenten Wasserstoff und Methan. Die Kohlendioxidabtrennung erfolgt dabei ohne Verlust im Druckniveau.

In die Pilotanlage VERENA ist eine einstufige Gaswäsche in Form einer Gegenstrom Füllkörperkolonne integriert. Erste Ergebnisse, die während Versuchskampagnen zur Biomassevergasung gemessen wurden, haben gezeigt, dass ein Teil des CO₂ bei der Phasentrennung im Hochdruckbereich bereits im Prozesswasser gelöst und abgeführt wird. Bis zu 99 % des verbleibenden CO₂ konnten bei Gasflüssen von 200 NI/h abgetrennt werden.

Für die weiteren systematischen Untersuchungen wurde die Druckwasserwäsche vom Rest der Anlage abgekoppelt und mit einer Testgasmischung (52 % H₂, 27 % CO₂, 20 % CH₄ und 1 % CO) aus Druckflaschen beschickt. Die Gasmenge wurde über einen Massendurchflussregler genau eingestellt. Bei 10 MPa Druck werden bereits 99 % des ursprünglich im Prozessgas enthaltenen Kohlendioxids ausgewaschen. Die Wasserstoff- und Methanverluste betragen dabei nur 5 bzw. 10 %.

Nach der absorptiven Abtrennung des CO₂ besteht das unter einem Systemdruck von 20 bis 25 MPa stehende Produktgas hauptsächlich aus H₂, CH₄ sowie geringen Anteilen an C⁺-Alkanen. Für die Abtrennung und somit Herstellung von technisch reinem Wasserstoff bieten sich Membranverfahren an. Die H₂-Abtrennung stellt für Membranen eine geradezu ideale Trennaufgabe dar, denn H₂ permeiert im Vergleich zu anderen Gasen sehr viel besser. Hierdurch resultieren sowohl hohe Selektivitäten als auch Flüsse verglichen mit anderen Gasen [15]. Dabei wird die Druckdifferenz über die Membran als Triebkraft für die Gastrennung ausgenutzt.

Die Gastrennung wird unter Systemdruck durchgeführt. Nach der CO_2 -Abtrennung ist mit einem H_2 -Gehalt mit 50 bis 70 Vol.-% im Produktgas zu rechnen. Systemdrücke von 20 bis 25 MPa entsprechen Partialdrücken von 10 bis 17,5 MPa als nutzbare Druckdifferenz. Dies bedeutet, dass H_2 mit einem Druck von ca. 10 MPa als technischer Wasserstoff zur Verfügung gestellt werden kann.

Erreichter Stand

Die experimentelle Untersuchung des Prozesses hat die Machbarkeit, die chemische und energetische Effizienz sowie folgende Punkte im Einzelnen bestätigt:

- Wasserstoff kann aus nicht getrockneter Biomasse mit hoher Ausbeute und geringen CO-Gehalten in einem Prozessschritt erzeugt werden.
- Es wird wenig Teer und Koks gebildet, die wesentlichen Reaktionspfade wurden identifiziert.
- H₂ kann unter Druck gewonnen werden. Es fällt keine Kompressionsarbeit für die Verdichtung von H₂ an. Das CO₂ ist leicht abtrennbar.
- Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute ergibt sich aus der Anwendung eines hohen Prozessdruckes und aus der hohen Reaktivität von Biomasse.
- Die Produktgasreinigung ist einfach, weil die Heteroatome in der wässrigen Lösung verbleiben.

Weiteres Vorgehen

Zur Absicherung der kommerziellen Relevanz werden, basierend auf Marktrecherchen und Studien, Erfolg versprechende Anwendungen identifiziert und in Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen und der Industrie im Rahmen konkreter Projekte verfolgt.

Dazu müssen, neben der Bewertung der Verfahrenseffizienz, mittelfristig eine Reihe chemischer Grundlagen und ingenieurtechnischer Fragestellungen, insbesondere bezüglich des Kernstücks des Prozesses, der hydrothermalen Vergasung, intensiv und eduktbezogen bearbeitet werden. Die angestrebte Bearbeitungstiefe soll letztlich eine kommerzielle Umsetzung auf der Basis einer ingenieurtechnisch ausgelegten Pilotanlage für ausgewählte Edukte erlauben.

Danksagung

Die Autoren möchten sich beim BMBF für die Finanzierung der Anlage VERENA bedanken. Den beteiligten Mitarbeitern des Instituts gilt unser besonderer Dank.

Literatur

- N. Boukis, A. Kruse, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus, Forschungszentrum Karlsruhe, Nachrichten, Jahrgang 35 3/2003, 99-105
- [2] N. Boukis, U. Galla, V. Diem,
 P. D'Jesús, E. Dinjus,
 Chem. Eng. Trans., (2004) Vol. 4, 131-136
- [3] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht,
 E. Dinjus,
 Ind. Eng. Chem. Res. (2003) Vol. 42, 728-735
- [4] V. Diem, N. Boukis, E. Hauer,
 E. Dinjus,
 Chem. Eng. Trans., (2004) Vol. 4, 99-104
- [5] M. Sasaki, B. Kabyemela,
 R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda,
 T. Adschiri, K. Arai,
 J. Supercrit. Fluids 13 (1998)
 261 268

- [6] M. Sasaki, T. Adschiri, K. Arai AIChE Journal 50 (2004) 192 - 202
- [7] A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, M. Schacht
 Ind. Eng. Chem.Res 39 (2000)
 4842 - 4848
- [8] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Chemie Ingenieur Technik 75 (2003) 1351-1355
- [9] A. Sinag, A. Kruse, J. Rathert, Ind. Eng. Chem. Res 43 (2004) 502 - 508.
- [10] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, Ind. Eng. Chem. Res 42 (2004) 3519 - 3521
- [11] D.C. Elliott, L.J. Sealock, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 22 (1983) 426 - 431
- [12] M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R.L. Smith Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chem.Rev.; (2004)*

- [13] P. D'Jesús, N. Boukis,
 B. Kraushaar-Czarnetzki,
 E. Dinjus
 Chara, Fara, Targa (2005), C. 01
 - Chem. Eng. Trans. (2005), 6, 61-66
- [14] N. Boukis, U. Galla, V. Diem, E. Dinjus Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 30 August to 2 September 2004 Vancouver Island, BC, Canada
- [15] T. Peters, M. Kraume, *C.I.T. (2005). 77, 473-485*