



Jenseits von 374 °C – überkritisches Wasser

Jenseits seiner kritischen Temperatur und seines kritischen Drucks erreicht Wasser einen fluiden Zustand, bei dem man nicht mehr zwischen flüssig und gasförmig unterscheiden kann. Überkritisches (auch: superkritisches) Wasser hat ganz besondere Eigenschaften: die Dichte des normalen Wassers und die Viskosität des Wasserdampfes. Es wird heute bei einer Vielzahl von Produktionsprozessen eingesetzt.



Luftaufnahme des geothermischen Kraftwerks bei Krafla im Norden Islands. In der Ebene wurde bereits 2007 versucht, in rund 4 km Tiefe erstmals nach überkritischem Wasser zu bohren, was jedoch nicht gelang. Überkritisches Wasser könnte bis zu zehnmals mehr Strom liefern als herkömmliche geothermische Kraftwerke auf der Insel. (Quelle: www.scinexx.de)

VON GERD BRUNNER

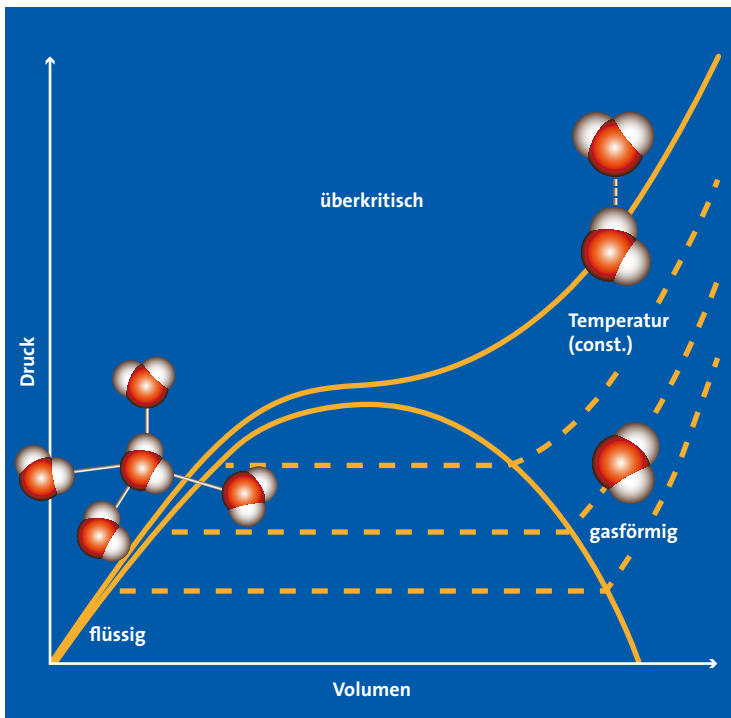
WASSER IST EIN außerordentlicher Stoff. Es ist lebensnotwendig und allgegenwärtig. Wasser wird in zahlreichen alltäglichen Arbeiten und industriellen Prozessen angewendet. Seine Eigenschaften verändern sich drastisch bei erhöhten Temperaturen (und Drücken), da sich dann seine molekulare Struktur verändert. Diese besteht bei niedrigen und mäßig erhöhten Temperaturen aus einem stabilen dreidimensionalen Netzwerk, verursacht von Wasserstoffbrückenbindungen, und verändert sich bei hohen und überkritischen Temperaturen hin zu einer Anordnung getrennter polarer Wassermoleküle. Wenn man Temperatur und Druck erhöht, wandelt sich Wasser daher von einem Lösungsmittel für ionische Verbindungen, z. B. Salze, zu einem Lösungsmittel für polare und unpolare Stoffe, z. B. Benzin.

Diese Veränderlichkeit der Eigenschaften von Wasser hat zu vielen praktischen und technischen Anwendungen geführt. Überkritisches Wasser wird etwa bei der Energieübertragung, der Extraktion von Wertstoffen, der Durchführung einzigartiger chemischer Reaktionen, der Biomasseverwertung, der Verarbeitung von Brennstoffen, der Zerstörung von toxischen Stoffen, der Kreislaufführung von Kunststoffen, der Erzeugung von Einkristallen und der Herstellung von metallischen Nanopartikeln verwendet, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Wasser zur Wärmeübertragung

Wasser hat eine hohe Wärmekapazität und eine außerordentlich hohe Verdampfungsenthalpie – es muss also sehr viel Energie aufgebracht werden, bevor es verdampft. Diese Eigenschaften sind für die Übertragung von Energie als Wärme sehr wichtig. Hydrothermales und überkritisches Wasser wird deshalb vielfach eingesetzt, um Wärme zu übertragen, etwa in Kraftwerken, aber häufig auch in Produktionsprozessen.

In vielen Prozessen ist Wasser der Hauptbestandteil, z. B. bei der Verarbeitung von Biomasse. Diese Prozesse laufen bei relativ hohen Temperaturen ab, daher ist die Energierückgewinnung unabdingbar. In vielen Fällen kann der Wärmeübertragungsprozess zunächst auf reines Wasser be-



Schematisches Zustandsdiagramm von Wasser. Es zeigt unterschiedliche Wechselwirkungen der Wassermoleküle miteinander. Bei überkritischem Wasser ist die Temperatur höher als 374 °C und der Druck höher als 220 bar.

zogen werden. Dennoch tritt in der Praxis häufig der Fall ein, dass sich die zunächst homogene Mischung bei Temperatursenkung in mehrere Phasen aufteilt, z. B. eine gasförmige und eine flüssige. Daher muss auch das Mischungsverhalten in die Modellierung einbezogen werden, wie beispielsweise bei Prozessen zur Vergasung von Biomasse. Dabei entstehen aus einer zunächst homogenen gasförmigen Mischung bei Temperatursenkung eine gasförmige und zwei flüssige Phasen. Eine davon ist sehr reich an Wasser, die andere sehr reich an Kohlenwasserstoffen, womit gleichzeitig eine Trennung herbeigeführt wird.

Wasser und chemische Reaktionen

In hydrothermalem und überkritischem Wasser können interessante und z. T. neuartige chemische Reaktionen durchgeführt werden. Dabei kann man die Reaktionsbedingungen in einem weiten Bereich anpassen, ohne die Zusammensetzung der Mischungen ändern zu müssen, wie beispielsweise durch Hinzufügen eines Lösungs-

mittels. Je nach den Zustandsbedingungen kann damit Wasser auf die gleichen Stoffe völlig unterschiedliche Wechselwirkungen ausüben. Für Reaktionen unter hydrothermalen Bedingungen muss der Druck höher als der entsprechende Dampfdruck des Wassers gehalten werden, um die Reaktionsmischung flüssig zu halten. Dies ist nötig, da Wasser im gasförmigen Zustand eine wesentliche Eigenschaft verliert, nämlich seine Lösefähigkeit.

Im kritischen Bereich hat Wasser eine Dichte, die leicht durch Druck und Temperatur verändert werden kann. Überkritisches Wasser verliert unter niedrigem Druck seine Lösefähigkeit, bleibt aber ein polares Lösungsmittel. Unter höherem Druck werden wieder eine gute Lösefähigkeit und eine höhere Polarität erreicht. Daher kann man im kritischen und im überkritischen Zustandsbereich unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwirklichen, einerseits zur Durchführung von Reaktionen, andererseits zur Abscheidung von Reaktionsprodukten. Da Wasser im kritischen und überkritischen Zustand mit vielen organischen und anorganischen Stoffen vollkommen mischbar ist, kann man Reaktionen im homogenen Bereich durchführen. Dafür bräuchte man ansonsten organische Lösungsmittel.

Überkritisches Wasser ist darüber hinaus ein hervorragendes Reaktionsmedium für heterogen katalysierte Prozesse. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen vermeidet die Begrenzung durch Stofftransportprozesse. Die hohe Lösefähigkeit verhindert die Bildung von koksartigen Ablagerungen und damit die Verringerung der Katalysatorwirkung. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind durch die erheblich angestiegene Stoßhäufigkeit erhöht. Reaktionen von hochmolekularen Radikalen, die bei Pyrolyseprozessen häufig auftreten, werden durch den Käfigeffekt verlangsamt, bei dem die in großer Zahl vorhandenen Lösungsmittelmoleküle (Wasser) die Radikale umgeben.

Wasser als Extraktionsmittel

Wertvolle Stoffe kommen in der Natur oftmals in wasserhaltigen Materialien vor, wie beispielsweise in frischen Pflanzen. Die Extraktion solcher

Stoffe mit heißem Wasser bei Umgebungsdruck wird seit vielen Jahrhunderten praktiziert. Wendet man heißes Wasser bei Temperaturen oberhalb von 100 °C und entsprechend erhöhten Drücken an, also oberhalb des Umgebungsdrucks, lassen sich die Möglichkeiten dieser Extraktion deutlich erweitern. Das macht Stoffe zugänglich, die unter Normalbedingungen nicht extrahiert werden können. Unter nahekritischen und überkritischen Bedingungen wird zudem auch die vollständige Extraktion von toxischen Verunreinigungen aus Abfall und Bodenmaterial möglich.

Bei Temperaturen zwischen 100 °C und etwa 350 °C kann man mit Wasser ionische und polare Stoffe extrahieren, etwa Salze, Benzin oder Fett. Wasser bildet damit eine umweltverträgliche Alternative zur Naturstoffextraktion derartiger Stoffe, die mit unpolaren Stoffen wie z. B. Kohlenstoffdioxid nicht zugänglich sind. Bei Temperaturen im kritischen Bereich und darüber werden auch nichtpolare Stoffe, etwa Methan, durch Wasser extrahiert. In vielen Fällen verläuft dieser Vorgang physikalisch, die Moleküle werden also nicht verändert. Häufig reagiert Wasser aber auch mit den Materialien, bricht Bindungen zwischen Substrat und Wertstoff auf oder reagiert direkt mit den Wertstoffkomponenten. Mittels solcher Verfahren können Extrakte, Substrate oder beide als Produkte gewonnen werden. Beispiele hierfür sind die Reinigung von Bodenmaterial von toxischen Verunreinigungen, die Reinigung von Knochenmaterial zur Herstellung von Implantaten und die Extraktion von Farb- oder Geschmacksstoffen (Polyphenole) aus Pflanzen.

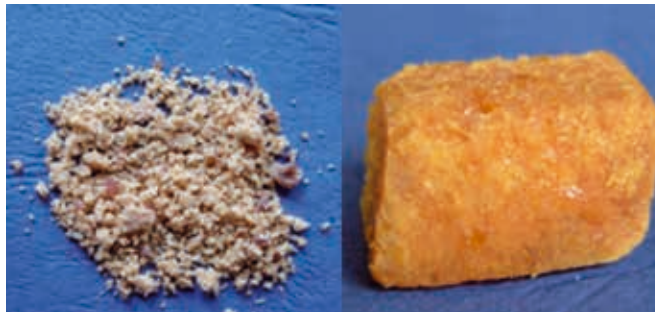
Wasser und Brennstoffe

Kohlenwasserstoffe, die Hauptbestandteile von Brennstoffen zur Energiebereitstellung, können mit hydrothermale und überkritischem Wasser umweltfreundlich behandelt werden. In dieser Hinsicht wurde die Verarbeitung von Kohlen, Ölschiefer und Teersanden umfangreich wissenschaftlich untersucht.

Bei niedrigen Temperaturen sind Kohlenwasserstoffe mit Wasser nahezu nicht mischbar. Bei hohen Temperaturen nimmt die gegenseitige Löslichkeit zu, bis bei Temperaturen im kritischen Bereich eine vollständige Löslichkeit erreicht werden kann. Parallel dazu nimmt mit der Temperatur auch die Reaktionsfähigkeit zu, und es treten hydrolytische und pyrolytische Umsetzungen der Kohlenwasserstoffe auf. Nur relativ einfache Kohlenwasserstoffe sind bei überkritischen Temperaturen für Wasser stabil.

Mit zunehmender Temperatur verändern sich auch andere Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe: Die Viskosität wird stark verringert, ebenso verringert sich die Oberflächenspannung mit größer werdender gegenseitiger Löslichkeit. Verunreinigungen, wie z. B. Schwefel, reagieren zu flüchtigen Verbindungen, die dann leicht entfernt werden können. Auch die Abtrennung von feinen Feststoffpartikeln, die ansonsten ein großes Problem bei derartigen Produktionsprozessen darstellt, ist mit überkritischem Wasser leicht zu bewerkstelligen.

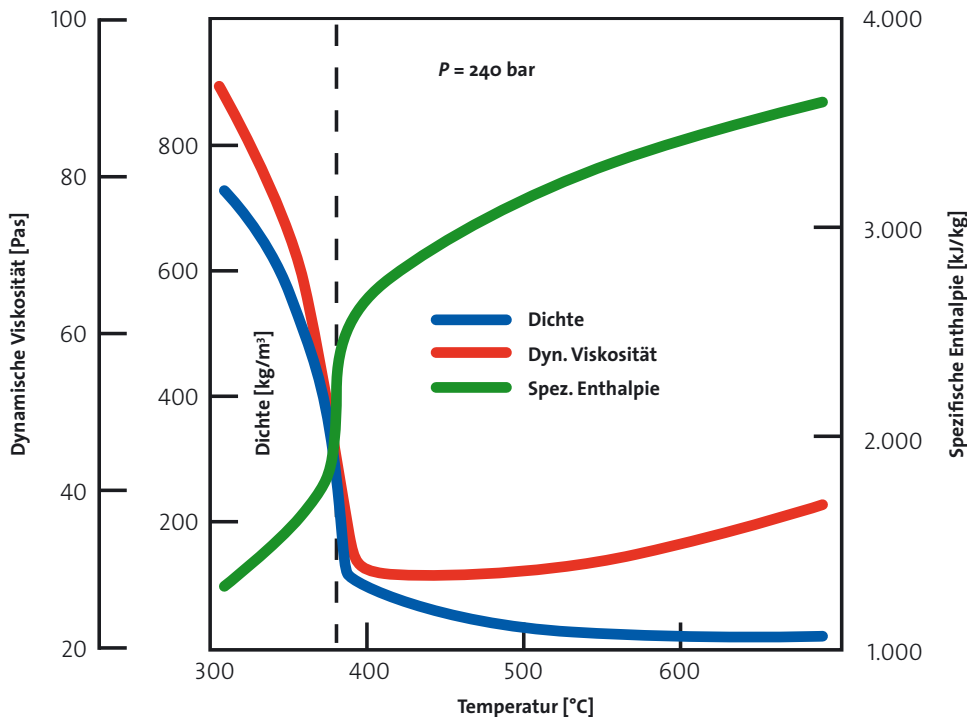
vorher



nachher



Bei der Herstellung von Implantaten wird Knochenmaterial mit überkritischem Wasser gereinigt.



flüssigung zu Brennstoffen oder die Vergasung zur Erzeugung von Synthesegas.

Die Verarbeitung von Biomasse mit hydrothermale und überkritischem Wasser ist in diesem Zusammenhang ein wichtiges Arbeitsgebiet. Dabei werden unterschiedliche Zwecke verfolgt, nämlich die Extraktion und Umwandlung von Stoffen für Nahrungszwecke, die Bereitstellung von Stoffen für die chemische Synthese, die Aufbereitung für die anschließende Fermentation oder die Aufbereitung zur Bereitstellung von Energie. In dieser Hinsicht ist Biomasse eine erneuerbare Energiequelle, die nur wenig Schwefel enthält und nahezu CO₂-neutral ist.

Im kritischen Bereich verändert Wasser seine Eigenschaften.

Wasser zur Nutzung von Biomasse

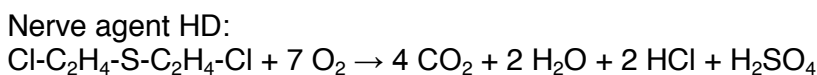
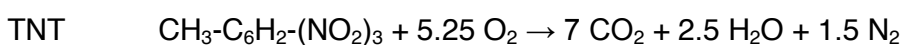
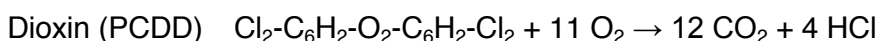
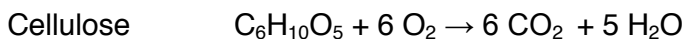
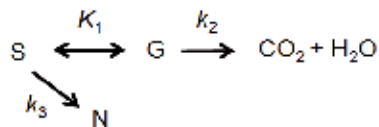
Biomasse ist eine komplizierte Mischung unterschiedlicher Bestandteile, wie beispielsweise Zucker, Stärke, Zellulose, Hemizellulose, Lignin, und Proteinen – abgesehen von einer Vielzahl von Begleitstoffen, die häufig vorher schon als Wertstoffe extrahiert werden. Die Absicht, möglichst viele Bestandteile der Biomasse zu nutzen, führt zur Idee der Bioraffinerie, in der die Biomasse in die einzelnen Bestandteile zerlegt und zu Produkten aufgearbeitet wird. Andere Wege zur Nutzung von Biomasse sind die Ver-

Wasser zur Wiederverwertung von Kunststoffen

Ein weiterer wichtiger Bereich, in dem hydrothermales und überkritisches Wasser sinnvoll verwendet werden kann, ist die Rückführung von synthetischen Polymeren, also Kunststoffen. Wasser zersetzt unter diesen Bedingungen die Kunststoffe zu Bruchstücken, die wieder in der Produktion verwendet werden können, und verunreinigt die Produkte nicht.

Zerstörung von Stoffen mit heißem Wasser (sog. „Naßoxidation“).

Beispielsweise werden Polymere aus Kondensationspolymerisationen, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polyamide und Polyurethane in überkritischem Wasser in ihre Monomere überführt, ebenso Additionspolymere, wie z. B. Phenolharze, Epoxidharze und Polyethylene. Materialien aus mehreren Polymeren (so genannte Komposite) können in ihre Bestandteile zerlegt und wiederverwendet werden. Biologisch abbaubare Polymere, wie polymere Milchsäure, können als Monomere in hoher Reinheit und fast vollständig wiedergewonnen werden.



Wasser zur Vernichtung toxischer Stoffe

Mit hydrothermalem und überkritischem Wasser können toxische und gefährliche Stoffe in wässriger Umgebung isoliert und sicher durch Oxidation beseitigt werden. Die Oxidation wird dabei entweder als sog. „Nassoxidation“ oder als Oxidation mit überkritischem Wasser durchgeführt. Diese Oxidationsreaktionen zielen auf die Umwandlung organischer Stoffe zu vollkommen oxidierten Endprodukten ab oder auf Produktströme, die mit konventioneller Abwasserbehandlung gereinigt werden können.

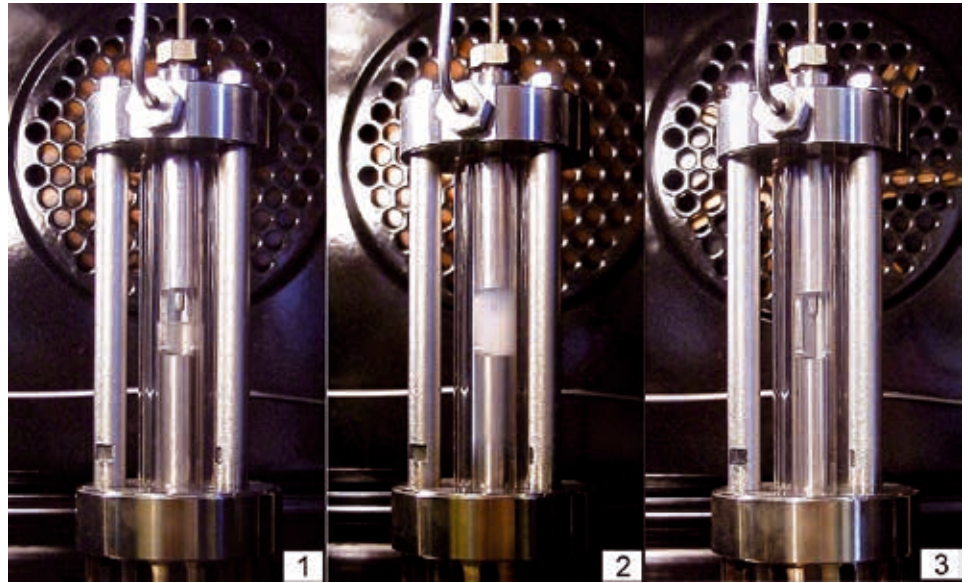
Wasser zur Verarbeitung anorganischer Stoffe

Anorganische Stoffe wie Metalle oder Salze können mit hydrothermalem und überkritischem Wasser in sog. „hydrothermalen Prozessen“ verarbeitet werden. Dabei entstehen Nanopartikel, Monokristalle, funktionale Metalloxide und andere Materialien. Oft reichen Temperaturen unterhalb des kritischen Bereichs für die Durchführung der Prozesse aus. Dennoch sind überkritische Bedingungen für Wasser auch hier von Interesse, da Dichte, Viskosität, Stofftransport und dielektrische Eigenschaften mit einfacher Veränderung des Druckes oder der Temperatur eingestellt werden können. Damit lassen sich in den Produkten die Partikelgröße, die Kristallstruktur und die Formgebung steuern.

Wasser in Produktionsanlagen

Produktionsverfahren mit hydrothermalem und überkritischem Wasser benötigen einen Behälter, der den Betriebsbedingungen widerstehen kann. Die Technik, derartige Druckbehälter zu bauen, wurde in den letzten 150 Jahren so weit entwickelt, dass man heute davon ausgehen kann, dass für alle in Frage kommenden Bedingungen geeignete Behälter hergestellt werden können.

Obwohl es viele und verschiedenartige Produktionsprozesse mit hydrothermalem und überkritischem Wasser gibt, sind doch die einzelnen Verfahrensschritte ähnlich. Diese umfassen die Zuführung der Ausgangsstoffe in die Hochdruckbehälter, die Herstellung und Kontrolle der Be-



triebsbedingungen, die kontrollierte Durchführung des Produktionsvorgangs, die Entnahme der Produkte aus der Produktionsapparatur und ihre Abtrennung vom Reaktionsmedium Wasser, das nach einer weiteren Aufbereitung wieder in den Prozess zurückgeführt oder nach der Reinigung abgeführt wird.

In Produktionsprozessen werden meist große Stoffmengen verarbeitet, die von einigen hundert Kilogramm pro Jahr für sehr hochwertige Produkte bis hin zu mehreren hunderttausend Tonnen pro Jahr reichen. Um derartige Mengen handzuhaben, müssen viele Aufgaben gelöst werden – zumeist von Ingenieuren. Ferner ist zu beachten, dass die Lösung eines Produktionsschrittes mit überkritischem Wasser noch nicht den gesamten Produktionsprozess ausmacht. Hierfür sind noch eine Vielzahl weiterer Prozessschritte und manch andere Probleme zu lösen, wie die Bereitstellung der Rohstoffe, die Abfallbehandlung, die Finanzierung und die gesellschaftliche Akzeptanz.

In Bezug auf den kritischen Punkt verhalten sich alle Stoffe gleich. Im Bild die sichtbaren Phasen am Beispiel des Ethan: 1: unterkritisches Ethan, koexistente Flüssig- und Dampfphase; 2: kritischer Punkt, Opaleszenz; 3: überkritisches Ethan, Fluid.

DER AUTOR

Prof. Dr.-Ing. Gerd Brunner ist ehemaliger Leiter des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg-Harburg und Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Hamburg. Seine Arbeitsgebiete sind die Thermodynamik bei hohen Drücken und Anwendungen überkritischer Fluide.

Literatur

G. Brunner, Hydrothermal and Supercritical Water Processes, Amsterdam 2014.