

2 Die Niedertemperaturkonvertierung als Instrument zum rohstofflichen Recycling biogener Reststoffe

Die Niedertemperaturkonvertierung beruht auf der Idee, die Bildung von Erdöl, Kohle und Erdgas aus organischen Reststoffen technisch nachzuahmen. Die Forschung deckt auf, dass die Bildung von Erdöl, Kohle und Erdgas zum Teil durch höhere Temperaturen bedingt ist. Erdgeschichtlich sind aber Temperaturen von über 300 °C nicht gesichert. Das technische Verfahren der Niedertemperaturkonvertierung nutzt die reaktionskinetische Tatsache, dass die gewünschten Vorgänge bei Temperaturerhöhung im Zeitraffertempo ablaufen.

2.1 Geschichte der Niedertemperaturkonvertierung

Bereits um 1980 beginnt Prof. Dr. Ernst Bayer an der Universität Tübingen mit den ersten Niedertemperaturkonvertierungen im Labor. Erste Erkenntnisse besagen, dass Katalysatoren notwendig sind. Dabei laufen Reaktionen, gemessen an der Massenabnahme von Proben in Anwesenheit von Katalysatoren, schon bei niedrigeren Temperaturen ab, als dies bei der klassischen Pyrolyse der Fall ist. So zeigen thermogravimetrische Untersuchungen, dass z. B. Tripalmitin im Kontakt mit gereinigtem Ölschiefer schon bei 300 °C Zersetzungserscheinungen zeigt. Wo es bei Tripalmitin ohne Katalysatorkontakt zu einem einfachen Überdestillieren des Produktes kommt, findet bei Katalysatorkontakt eine Stoffumwandlung statt [Bayer 1995]. Ebenso entstehen durch Auswahl verschiedener Katalysatoren unterschiedliche Produkte.

2.2 Mechanismus der Niedertemperaturkonvertierung

Unter Einwirkung von Festkörpersäuren durchlaufen die Inhaltsstoffe von Biomasse eine Stoffumwandlung bei Erhitzung auf eine Temperatur nahe 400 °C unter Luftabschluss.

Lipide

Lipide erfahren in Gegenwart der Katalysatoren eine Spaltung der Esterverbindung und eine Entfunktionalisierung der Fettsäuren durch Abspaltung von CO_2 . In der Literatur werden die Mechanismen der thermischen Esterspaltung als zyklischer Übergang, ionische und radikalische Spaltung genannt [Rupp 1986].

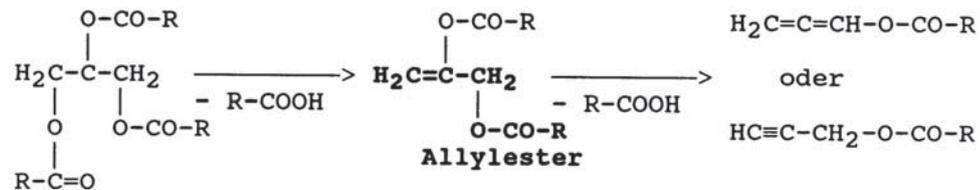


Abb. 1: Esterspaltung durch zyklischen Übergang unter Bildung von freien Fettsäuren [Rupp 1986]

Handelt es sich um einen Glycerinester, entsteht im ersten Schritt ein Allylester unter Abspaltung einer freien Carbonsäure. Bei dem nachfolgenden zyklischen Übergang entsteht bei der zweiten Abspaltung einer Fettsäure ein Allenester. Die Entfunktionalisierung der entstandenen Komponenten beruht auf der Wirkung der Metalloxidkatalysatoren (Einleitung radikalischer Mechanismen mit Absättigung durch Spaltung der Kohlenwasserstoffe) [Ettel 1991]. Beispielfhaft entstehen auf dem Wege einer Disproportionierung aus zwei Kohlenwasserstoffradikalen jeweils ein Alkan und ein Alken [Schwetlick 1984].

Proteine

In den Proteinen kommt es vermutlich zum Bruch der Peptidbindung. Die daraus entstehenden Vinyleinheiten können durch Oligomerisierung zu höheren Olefinen wachsen. In Versuchen mit Polyleucin weist Bayer die Entstehung der Olefine nach. Dabei ist keine Bildung von Methan zu beobachten [Bayer 1995].

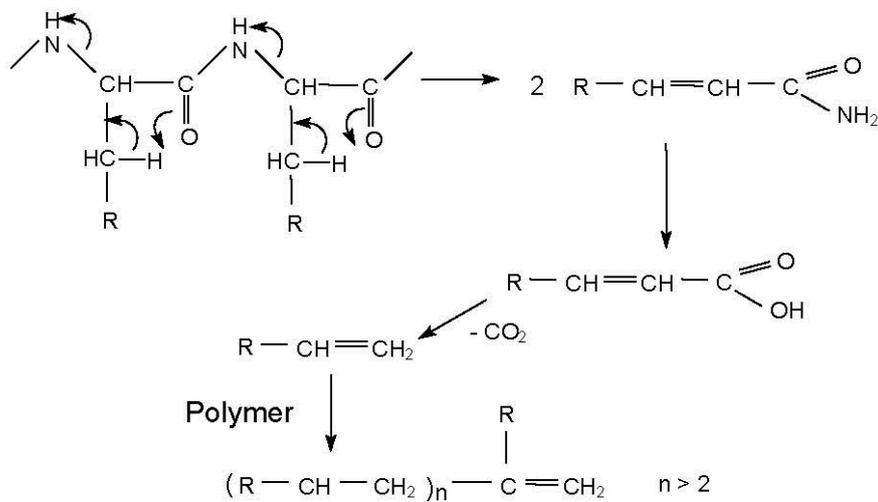
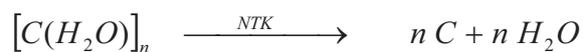


Abb. 2: Mechanismus der Bildung von Kohlenwasserstoffen bei der NTK von Proteinen [Bayer 1995]

Kohlenhydrate

Durch die starke wasserentziehende Wirkung der Festkörpersäuren (ähnlich der der Schwefelsäure) werden Kohlenhydrate unter Abspaltung von Wasser zu Kohlenstoff zersetzt. Die ablaufende Entfunktionalisierung durch Abspaltung von OH-Gruppen führt zur Entstehung kondensierter Ringsysteme. Jene haben eine graphitähnliche Struktur mit unregelmäßiger Orientierung. Maurer beschreibt sie mit einer Dicke von 1 nm und einer Breite von 2-3 nm [Maurer 1994]. Summarisch kann für aus Kohlenhydraten zusammengesetzte Biomasse die chemische Summenformel $[\text{C}(\text{H}_2\text{O})]_n$ angesetzt werden [Hopp 1980]. Stöchiometrisch läuft die Entfunktionalisierung wie folgt ab:



100 kg Kohlehydrate wandeln sich um in 40 kg Kohle und 60 kg Wasser bei einer 100-prozentigen Entfunktionalisierung. In technischen Versuchen werden Kohlenstoffgehalte von bis zu 85 % erreicht [Bergius 1928, Ettel 1991].

2.3 Energetische Betrachtung der Stoffumwandlung

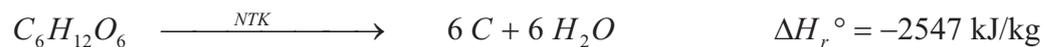
Unter der Annahme, dass die beschriebenen Reaktionsmechanismen auf verschiedene Modellsubstrate angewendet werden, lassen sich die Energieumsätze infolge der Enthalpieänderung von Produkten und Edukten berechnen. Die Veredelung von Brenn- und Kraftstoffen unterliegt somit einem chemischen Wirkungsgrad ($\eta_{Konversion}$). Die technische Realisierung des Prozesses ist in der Regel mit zusätzlichen Energieverlusten (anfallende Wärmeenergie) verbunden. Diese steigen mit Zunahme des Temperaturniveaus. Es ist aber zu beachten, dass Abwärme mit hoher Temperatur noch ein Potential zur Wärmeauskopplung (z. B. Fernwärme) bietet.

Bei Raumtemperatur endotherme Reaktionen können unter den Bedingungen der NTK ablaufen, da durch Zunahme der Entropie die freie Gibbsche Enthalpie negativ werden kann (Reaktion bewegt sich in Richtung zu einem stabileren Zustand). Als Modellsubstrate dienen die Stoffe Glucose, Tripalmitin und Leucin, von denen die Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f° bekannt sind.

Umwandlung von Kohlenhydraten

Die Umwandlung von Glucose in die gewünschten Rohstoffe lässt sich mit den beiden biologischen Prozessen der alkoholischen Gärung und der anaeroben Vergärung vergleichen. Als maximaler Energieumsatz ist die Verbrennung anzusehen. Alle drei Verfahren, von denen die alkoholische Gärung den geringsten Energieumsatz mit $\Delta H_r^\circ = -483 \text{ kJ/kg}$ hat, laufen exotherm ab. Knapp um einen Faktor 2 größer ist der Energieumsatz in der anaeroben Vergärung. Nochmals um einen Faktor 3 erhöht sich der Energieumsatz in der NTK. Dieser beläuft sich dann auf 16 % der Energiefreisetzung in der Verbrennung (siehe Tabelle 2).

Beispiel Glucose



Verbrennungsenthalpie von Glucose: $\Delta H_r^\circ = -15655 \text{ kJ/kg}$ nach Hopp [Hopp 1980]

Auf den ersten Blick scheint der Prozess der alkoholischen Vergärung im Sinne der effizienten Energiewandlung klar im Vorteil zu sein. Zu beachten ist aber, dass sich technisch nur Kohlenhydrate in Form von Glucose oder Stärke zu Alkohol vergären lassen. Das Substratspektrum der anaeroben Mikroorganismen ist breiter, aber auch nicht vollständig wie im NTK-Prozess. Als weiterer Vorteil der NTK gilt die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die Umwandlung abläuft. Hier ist die anaerobe Vergärung der langsamste Prozess.

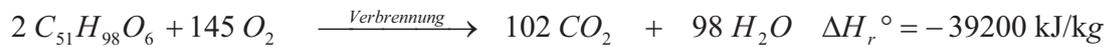
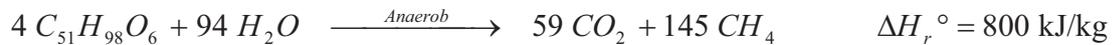
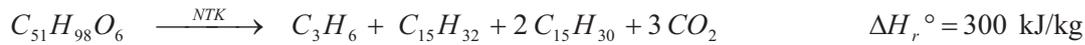
Tab. 2: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Kohlenhydraten

Verfahren	$\eta_{\text{Konversion}}$ [%]
Alkoholische Vergärung	97
Anaerobe Vergärung	95
NTK	84

Trotz einer Verweilzeit von mehreren Tagen im Fermenter, kann in Biogasanlagen ein Großteil der Kohlenhydrate nicht abgebaut werden. Es kommt zur Generierung der Gärreste. Diese stellen mittlerweile ein Entsorgungsproblem dar, weil eine wirtschaftliche Nutzung auf Böden über größere Entfernung eine zusätzliche mechanische Entwässerung erfordert [Raussen 2008]. Werden Gärreste in den Verkehr gebracht, unterliegen sie der Düngemittelverordnung, was mit verschärften Auflagen verbunden ist. Sind im Substrat neben den zu verwertenden Kohlenhydraten noch Störstoffe (Umweltgifte) vorhanden, werden biologische Prozesse gehemmt oder kommen ganz zum Erliegen. Aufgrund der hohen Temperatur der NTK im Siedebereich organischer Schadstoffe und des niedrigen Dampfdrucks bei gleichzeitig geringer Konzentration sollte von einer weitgehenden Entfernung dieser Schadstoffe aus der Konvertierungskohle auszugehen sein.

Umwandlung von Lipiden

Die Öl- und Fettchemie gilt als eine der wichtigsten Industrien weltweit. Lipide werden technisch durch verschiedene Extraktionsverfahren von der restlichen Biomasse getrennt. Die größte Wertschöpfung haben derartig gewonnene Lipide. Jedoch verbleibt ein Rest an Lipiden im Originalsubstrat oder sie sind wegen Verunreinigung technisch nicht mehr nutzbar. Neben der Verbrennung ergeben sich zur Verwertung Möglichkeiten der NTK oder der anaeroben Vergärung. Gemäß dem folgenden Reaktionsschema:

Beispiel: Tripalmitin

sind die Energieumsätze in der anaeroben Vergärung sowie in der NTK positiv (siehe Tab. 3). Damit die Reaktionen freiwillig ablaufen können, behilft sich die NTK der Temperaturerhöhung auf 400 °C. Die anaeroben Mikroorganismen lösen diese Aufgabe durch einen sehr effizienten Energiestoffwechsel, durch Co-Vergärung von Kohlenhydraten, aus denen der Energiegewinn günstiger ist, und dadurch, dass Mikroorganismen zur Schaffung optimierter Lebensbedingungen in Symbiose leben.

Tab. 3: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Lipiden

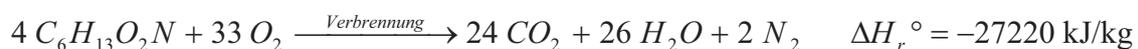
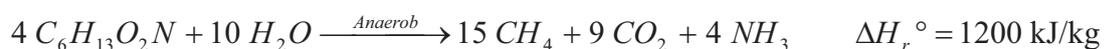
Verfahren	$\eta_{Konversion}$ [%]
Anaerobe Vergärung	101
NTK	101

Quelle: Stoffdaten [Nist 2008]

Dadurch sind dem anaeroben Prozess bei Verwertung von reinen Fetten die Grenzen gesetzt. So kommt es zum Beispiel bei der Vergärung von langkettigen Fettsäuren über die Beta-Oxidation zur Bildung und Anhäufung von Palmitinsäure [Pires 2003]. Abhilfen sind die Co-Vergärung und die thermophile Betriebsweise.

Umwandlung von Proteinen

Die Entfunktionalisierung von Proteinen in der NTK sowie in der anaeroben Vergärung verläuft in Richtung des Minimums der freien Enthalpie der Bildung von Ammoniak. Der Gesamtumsatz der Reaktion in beiden Prozessen ist ähnlich dem der Lipide endotherm.

Beispiel Leucin

Nach Tabelle 4 beträgt dieser 4 %, bezogen auf die Reaktionsenthalpie der Verbrennung. Im anaeroben Fermenter kommt es durch Anreicherung von Ammoniak zur Hemmung der Metabolisierung von Biomasse. Nur eine Verschiebung des C/N-Verhältnisses durch Co-Vergärung oder Reduzierung des Ammoniaks durch Ausstrippen kann Abhilfe schaffen.

Tab. 4: Chemischer Wirkungsgrad der Umwandlung von Proteinen

Verfahren	$\eta_{\text{Konversion}}$ [%]
Anaerobe Vergärung	104
NTK	104

Quelle Stoffdaten [Nist 2008]

In der Niedertemperaturkonvertierung kommt es durch unvollständige Stickstoffeliminierung zur starken stechenden Geruchsbildung von Reaktionswasser und Konvertierungsöl. Die Ursache sind verbleibende Aminverbindungen.

2.4 Verbleib der Metalle

Metalle verbleiben in der Niedertemperaturkonvertierung fast vollständig in der NTK-Kohle und bilden deren Ascheanteil. Dabei liegen die Metalle überwiegend in Form von Salzen als Oxide, Sulfate oder Phosphate vor. Diese entwickeln ihre katalytische Wirkung als Feststoffsäuren im Temperaturfenster der Niedertemperaturkonvertierung. Besonders zu nennen sind Aluminiumsilicate und Magnesiumoxid. Umfangreiche Untersuchungen über deren Eigenschaften existieren [Ettel 1991].

Durch Freisetzung von Schwefelwasserstoff im Zuge der Entfunktionalisierung kann es zur Reduktion von Eisenoxiden zu Eisensulfid kommen. Dies ähnelt erneut der anaeroben Vergärung, wo durch Zugabe von Eisenverbindungen in den Fermenter zum Zweck der Bildung von Eisensulfid die Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas reduziert werden kann [Oechsner 2007].