

## Abschlussbericht zum DBU-Projekt 31249/01-31

### **Titel:**

**Mikroreaktor für Biodiesel mit überkritischem Methanol**

**Berichtszeitraum: 01.01.2015 – 30.09.2017**

#### Bewilligungsempfänger

**Biowerk Sohland GmbH**

Am Gewerbering 6  
02689 Sohland/Spree



#### Kooperationspartner

**Karlsruher Institut für Technologie (KIT)**

Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT)  
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1  
76344 Eggenstein-Leopoldshafen



#### Autoren

Biowerk Sohland GmbH: Corina Protze  
KIT/ IMVT: Dr. Günter Rinke

Datum der Einreichung: 22.12.2017

06/02		<b>Projektkennblatt</b> der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>			
Az	<b>31249</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>245.402 €</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Mikroreaktor für Biodiesel mit überkritischem Methanol</b>			
<b>Stichworte</b>		Energie, nachwachsende Rohstoffe, Verfahren Green Chemistry, chemisches Verfahren			
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
<b>24 Monate</b>		<b>01.01.2015</b>		<b>30.09.2017</b>	
Zwischenberichte		31.12.2015		Zwischenbericht	
		31.03.20.16		Ergänzung zum Zwischenbericht	
<b>Bewilligungsempfänger</b>		Biowerk Sohland GmbH Am Gewerbering 6 02689 Sohland		Tel: 035936/455-18 Fax: 035936/455-29 Projektleitung: Corina Protze Bearbeiter: C. Protze/ H. Holpe/ A.Schmidt	
<b>Kooperationspartner</b>		Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen			
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<p>Primäres Ziel dieses Vorhabens ist es, in enger Zusammenarbeit vom KIT/IMVT und Biowerk Sohland ein Konzept für einen energiesparenden und wirtschaftlichen Prozess zur Herstellung von Biodiesel aus Altspeseöl mit überkritischem Methanol zu entwickeln. Dazu sollen zwei mögliche Einsatzwege untersucht werden:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Entwicklung eines autarken Prozesses zur Biodieselherstellung</li> <li>• Entwicklung eines in bestehende Anlagen integrierten Prozesses</li> </ul> <p>Im Verlauf des Projektes soll herausgefunden und bewertet werden, ob nur einer oder beide Wege zielführend sind. Des Weiteren soll ein Versuchsreaktor auf Basis der Erkenntnisse ausgelegt werden, der nach Ende dieses Projektes bei erfolgreicher Zielerreichung gefertigt und in einer Pilotanlage eingesetzt werden soll.</p> <p>Der zu erwartende hohe Energiebedarf, der als problematisch bei dem Verfahren eingeschätzt wird (hoher Druck und hohe Temperatur im Prozess), soll durch die Kombination mit der Mikroverfahrenstechnik ausgeglichen werden und das Verfahren für die gewerbliche Herstellung von Biodiesel interessant machen.</p> <p>Folgende Vorteile sollen durch die Entwicklung des neuen Verfahrens genutzt werden:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• breitere Rohstoffbasis für die Biodieselproduktion (Rohstoffen mit hohem FFA-Gehalt bis 70%)</li> <li>• Wegfall des eingesetzten Katalysators Natriummethylat als Kostenträger und Gefahrenpotenzial</li> <li>• Verringerung des Prozesswassereinsatzes - deutliche Reduktion der notwendigen Produktwäsche</li> <li>• höhere Rückführungsquote des eingesetzten Überschussmethanols</li> <li>• optimierte Wärmerückgewinnung und Energieeffizienz durch Einsatz von Mikrowärmeübertragern</li> </ul>					

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Das Lösungskonzept des Projektes ist in 7 Arbeitspakete untergliedert. Am Anfang steht die Konzeption des Versuchsprogrammes, die Bilanzierung des Verfahrens sowie der Aufbau und Test der Messapparaturen. Die Konzeption entsteht in Zusammenarbeit beider Projektpartner, die Messapparaturen werden am KIT aufgebaut. Anschließend werden mittels off-Line Analytik (GC, IR, Titration, etc.) durch beide Projektpartner die kinetischen Daten der Reaktion (Umsatz, Selektivität, etc.) überwiegend in eigenen Laboren bestimmt. Durch eine Erweiterung des Messaufbaus können im Anschluss in-situ-Messungen zum Reaktionsablauf mittels Ramanspektroskopie am KIT durchgeführt werden. Anhand aller Versuchsergebnisse im off-Line- und in-situ-Modus soll eine Verfahrensentwicklung und die Auslegung eines Versuchsreaktors stattfinden sowie die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens im industriellen Maßstabs bewertet werden.

### ***Ergebnisse und Diskussion***

Im ersten Teil des Projektes (1.1.2015 – 31.12.2015) wurden folgende Arbeiten durchgeführt

- Auswahl und Charakterisierung von Rohstoffproben
- Konzeption des Versuchsprogrammes
- Bilanzierung des klassischen Verfahrens hinsichtlich Stoffströme und Energie
- Aufbau und Test der Versuchsapparatur

Ein wesentlicher Teil bestand in der Konstruktion und Auslegung eines Mikroreaktors für die Herstellung von Biodiesel mit überkritischem Methanol, der für Betriebstemperaturen von bis zu 400 °C und Drücke von 100 bar ausgelegt wurde. Weiterhin wurden mehrere Konzepte zur Erweiterung für in-situ Raman-Messungen erstellt. Schließlich wurde der gesamte Teststand zum Betrieb des Mikroreaktors aufgebaut und in Betrieb genommen.

- In situ-Messungen mittels Ramanspektroskopie

Wesentlicher Teil dieses Arbeitspaketes war der Aufbau des Raman-Systems mit gepulstem Laser. Dieses neuartige Messverfahren erlaubt erstmalig, Raman-Spektren mit einem einzelnen Laserblitz (10 µs) aufzunehmen, was für sich bewegende Mehrphasenströmungen wichtig ist. Die Charakterisierung des Systems und Validierung wurde zunächst an einer 2-Phasen-Strömung verifiziert.

Im zweiten Teil des Projektes (1.1.2016 – 30.9.2017) wurden folgende Arbeiten durchgeführt

- Erweiterung der Versuchsapparatur für die Dosierung und Mischung von zwei Edukten (Rohstoff, Methanol)
- Konstruktion und Fertigung eines neuen Mikroreaktors für 100 bar und bis 400 °C mit Saphir-Fenstern für optische in-situ Untersuchungen
- Umfangreiche Messungen mit verschiedenen Rohstoffen mit Variation der Temperatur, des Methanolgehaltes, der Verweilzeit und Produktanalyse mittels Gaschromatographie.
- Visuelle Beobachtung der Phasenvorgänge innerhalb des Mikroreaktors mit Fenstern und Ermittlung von Raman-Spektren aus dem Inneren des Mikroreaktors.

### ***Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation***

- New process to produce biodiesel of waste cooking oil with supercritical methanol in a microreactor, G. Rinke, J. Kiehl, F. Rinkewitz, R. Dittmeyer, C. Protze, H. Holpe. 2nd Green & Sustainable Chemistry Conference, 14. – 17. Mai 2017, Berlin
- Influence of hydrodynamics on reaction progress of CO<sub>2</sub> absorption in caustic soda in Taylor flow regime in microchannels by means of spatially and temporally resolved in-situ laser Raman spectroscopy, D. Schurr, D. Rieder, G. Rinke, R. Dittmeyer, 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 1st - 5th October, 2017
- Spektroskopische in-situ-Messtechniken und Anwendungen in der Mikroverfahrenstechnik G. Rinke, D. Schurr, R. Dittmeyer., Colloquium of Optical Spectrometry (COSP) 2017, Berlin, 27th to

29th November 2017

- Characterization of a Raman spectroscopy and holographic system for gas-liquid flows in microchannels  
D. Schurr, J. Guhathakurta, S. Simon, G. Rinke, R. Dittmeyer, Chemical Engineering & Technology 2017, 40(8), 1400–1407
- Simultaneous in situ characterisation of bubble dynamics and a spatially resolved concentration profile: a combined Mach–Zehnder holography and confocal Raman-spectroscopy sensor system,  
J. Guhathakurta, D. Schurr, G. Rinke, R. Dittmeyer, S. Simon, J. Sens. Sens. Syst. 2017, 6, 223-236
- Laser-spektroskopische Methoden zur Konzentrationsbestimmung unter Prozessbedingungen  
G. Rinke, D. Schurr, R. Dittmeyer., Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 2.-4. Mai 2016
- Application of spatially resolved in-situ laser Raman spectroscopy to measure the concentration in the liquid slugs of Taylor flows  
D. Schurr, G. Rinke, R. Dittmeyer., 14th International Conference on MicroReaction Technology, Sept. 12-14, 2016, Beijing, China
- Local concentration measurements in the wake of bubbles based on in-situ Raman spectroscopy and statistical analysis  
D. Schurr, J. Guhathakurta, Y. Baroud, S. Simon, G. Rinke, R. Dittmeyer., 9th International Conference on Multiphase Flow, May 22nd –27th 2016, Firenze, Italy
- Mikroreaktor Biodiesel aus Altspesiefetten mit überkritischem Methanol  
Franz-Georg Elpers [Deutsche Bundesstiftung Umwelt \(DBU\)](http://www.deutsche-bundesstiftung-umwelt.de/de/news631084), Pressestelle, 15.05.2015, [idw-online.de/de/news631084](http://www.idw-online.de/de/news631084)
- Biodiesel aus Altspesieöl. Kommt Biodiesel bald aus dem Mikroreaktor?  
M.A. Manja Wühr (Redakteur), Process Chemie Pharma Verfahrenstechnik (online Magazin), 19.05.15, [www.process.vogel.de/kommt-biodiesel-bald-aus-dem-mikroreaktor-a-489697/](http://www.process.vogel.de/kommt-biodiesel-bald-aus-dem-mikroreaktor-a-489697/)
- In-situ Messung von Konzentrationen in Mikroreaktoren unter Prozessbedingungen mit Laser-Raman-Spektroskopie  
G. Rinke, D. Schurr, R. Dittmeyer, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppe Mikroverfahrenstechnik, DECHEMA, 14.9.2015, Frankfurt, [www.dechema.de/mikro2015.html](http://www.dechema.de/mikro2015.html)

## **Fazit**

Ein neuer Mikroreaktor zur Evaluierung des Verfahrens zur Herstellung von Biodiesel aus Altspesieölen mit Methanol unter überkritischen Bedingungen wurde entwickelt. Er ist bis 200 bar druckfest und bis 400 °C einsetzbar. Weiterhin wurde eine neue In-situ-Analytik auf der Basis der Raman-Spektroskopie entwickelt, wobei man einzelne Raman-Spektren mit nur einem 10 µs kurzen Laserpuls aufnehmen kann. Ergänzend kann das Phasenverhalten innerhalb des Mikroreaktors mit Lichtquellen und CCD-Kamera beobachtet werden.

Mit diesen Mikroreaktoren wurden zahlreiche Reaktionen von verschiedenen Rohstoffen, hauptsächlich Altspesiefette, mit Methanol und ohne Katalysatoren durchgeführt. Dazu wurde bei 100 bar Betriebsdruck gearbeitet, die Temperatur zwischen 300 °C bis 400 °C variiert, Methanolkonzentrationen zwischen 10 % bis 20 % verwendet und Verweilzeiten von 40 s bis 10 min eingestellt. Daraus konnten optimale Parameter für einen späteren Produktionsreaktor ermittelt werden. Die gemessenen Umsätze sind zwar deutlich geringer als beim klassischen Umesterungsverfahren mit Katalysator. Dafür können Rohstoffe mit hohen FFA-Gehalten eingesetzt werden. Eine Analyse des Energieeinsatzes und der Ausbeuten zeigt, dass das neue Verfahren insbesondere für einen integrierten Prozess, bei dem Mischprodukte aus dem bestehenden Prozess oder zusätzliche Rohstoffe mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren ergänzend eingesetzt werden können, wirtschaftlich geeignet ist und sich die Investitionskosten in kürzester Zeit amortisieren würden. Auf Basis dieser Ergebnisse ist an die Auslegung und Fertigung eines Produktionsreaktors einschließlich Wärmerückgewinnung gedacht.

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	6
Tabellenverzeichnis.....	7
Zusammenfassung.....	8
1 Einführung / Motivation .....	10
2 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf .....	12
2.1 Literaturrecherche .....	12
2.2 Auswahl Rohstoffe .....	13
2.3 Spektroskopische Voruntersuchungen .....	14
2.4 Entwicklung von Mikroreaktoren.....	14
2.5 Aufbau eines Versuchsstandes .....	17
2.6 In-situ Raman-Analysensystem.....	19
2.7 Weitere Analyseverfahren .....	22
2.8 Projektergebnisse .....	23
2.8.1 Rohstoffanalytik.....	23
2.8.2 Messprogramm - Variation der Versuchsparameter .....	24
2.8.3 Ergebnisse im Einstrang-Verfahren.....	25
2.8.4 Ergebnisse im Zweistrang-Verfahren .....	28
2.8.5 Ergebnisse der In-situ-Messungen .....	33
2.8.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen.....	37
2.9 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge .....	41
3 Fazit / Ausblick.....	43
Literaturangaben .....	45

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung des klassischen Verfahrens (gelb) und Ansatzpunkte für den autarken (blau) oder integrierten (violett) Prozess .....	11
Abbildung 3 Ramanspektren von Biodiesel, Glycerin und Methanol.....	14
Abbildung 4 Aufbau des fensterlosen Mikroreaktors mit Bohrungen für Heizpatronen und Temperaturfühler.....	15
Abbildung 5 Aufbau des Mikroreaktors mit Saphirfenstern .....	17
Abbildung 6 Fließbild des Teststands zur getrennten Dosierung von Rohstoffen und Methanol (Zweistrang-Verfahren) .....	18
Abbildung 7 Schematischer Aufbau des gepulsten Nd:YAG-Lasers.....	20
Abbildung 8 Einkopplung der Laserstrahlung in den Mikroreaktor .....	21
Abbildung 9 Raman-Spektrum einer 2-Phasen-Strömung (Cyclohexan/Luft) mit einem Laserpuls.....	22
Abbildung 10 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei 350 °C, Einstrang-Verfahren .....	27
Abbildung 11 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei 300 °C, Einstrang-Verfahren....	27
Abbildung 12 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei unterschiedlichen Verweilzeiten und konstantem Methanolgehalt von 16,7 % (m/m), Einstrang-Verfahren .....	28
Abbildung 13 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für UCO-4 gegen die Verweilzeit bei einer Temperatur von 300 °C, Zweistrang-Verfahren .....	29
Abbildung 14 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für UCO-6 und RFA2 gegen die Verweilzeit für 350 °C, Zweistrang-Verfahren .....	30
Abbildung 15 Umsatz gegenüber Reaktortemperatur für UCO-4 und Rapsfettsäure für 16,7% (m/m) Methanol, Zweistrang-Verfahren .....	31
Abbildung 16 Umsatz gegenüber dem theor. Potenzial als Funktion der Verweilzeit bei 350°C für Rapsfettsäure, Vergleich Ein-/Zweistrang-Verfahren .....	33
Abbildung 17 Phasen im Mikroreaktor bei 100 bar und 350°C am Eingang des Reaktors .....	35
Abbildung 18 Phasen im Mikroreaktor bei 100 bar und 350°C in der Reaktormitte .....	35
Abbildung 19 Raman-Spektrum vom Reaktionsprodukt im Mikroreaktor bei 100 bar und 350 °C und Vergleich mit reinem Methanol (Edukt) im Mikroreaktor .....	36
Abbildung 20 Raman-Spektrum vom Reaktionsprodukt im Mikroreaktor bei 100 bar und 350 °C und Vergleich mit reinem Rapsöl (Edukt) im Mikroreaktor .....	37
Abbildung 21 Vereinfachtes Verfahrensschema zur Biodieselherstellung unter überkritischen Bedingungen .....	39

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Analyseparameter Rohstoffe .....	23
Tabelle 2	Molare Verhältnisse von Methanol zum Anteil freie Fettsäuren und Öl (Triglyceride) im Altspeisefett bei verschiedenen Versuchsansätzen .....	32
Tabelle 3	Gegenüberstellung Kernparameter klassisches Verfahren und Zielgrößen des neuen Verfahrens (BD = Biodiesel) .....	38
Tabelle 4	Gegenüberstellung der Wirtschaftlichkeit der neuen Verfahrensvarianten .....	40

## Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht befasst sich mit den Ergebnissen des DBU-Projektes 31249/01-31. In Zusammenarbeit des Biodieselproduzenten Biowerk Sohland GmbH als Antragsteller und dem Kooperationspartner Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Mikroverfahrenstechnik (KIT/ IMVT) als Forschungseinrichtung, wurde untersucht ob der Einsatz von Mikroverfahrenstechnik in Kombination mit überkritischem Methanol eine mögliche Alternative zum klassischen Biodieselherstellungsprozess bietet. Die theoretischen Vorteile des Verfahrens liegen im Einsatz von kostengünstigeren Rohstoffen mit höherem Gehalt an freien Fettsäuren, der Kombination von Umesterung und Veresterung in einem Reaktionsschritt, der Reaktionsführung ohne Katalysator und der Reduktion von möglichen Nebenprodukten. Dem gegenüber steht jedoch ein deutlich höherer Energieaufwand zum Erreichen der überkritischen Reaktionsvariablen. Die vorangestellte Literaturrecherche ergab, dass bisher ausschließlich Versuche in diesem Bereich mit Modellschubstanzen durchgeführt oder mit Katalysatoren gearbeitet wurde. Ziel des vorliegenden Projektes war aber der Einsatz von realen Rohstoffen und der vollständige Verzicht auf Katalysatoren.

Für die Versuche wurden verschiedene Rohstoffe von handelsüblichen Altspesiefetten (**Used Cooking Oil**), Rapsfettsäuren mit Gehalt an freien Fettsäuren bis 86 % und Mischprodukte als Nebenströme der klassischen Biodieselproduktion ausgewählt. Im Anschluss wurden zwei geeignete Mikroreaktoren entwickelt, die zum einen tolerant gegenüber den überkritischen Reaktionsbedingungen sind und im zweiten Schritt auch eine in-situ-Untersuchung der Reaktionen durch optische Methoden zulassen.

Nach Aufbau eines Teststandes mit Mikroreaktor wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm mit Variation der Reaktionsparameter Methanolanteil, Temperatur und Verweilzeit an den verschiedenen Rohstoffen durchgeführt. Der chemische Umsatz wurde jeweils durch die Analyse der Rohstoffe vor der Reaktion und der Untersuchung der Produkte nach der Reaktion bewertet. Es konnte nachgewiesen werden, dass eine Reaktion mit moderaten bis guten Umsätzen stattfindet und der Wirkungsgrad insbesondere vom Rohstoff abhängig ist. Die Vorgänge während der Reaktion im Reaktor wurden in einem Mikroreaktor mit Saphirfenster untersucht und konnten weitere Aussagen zur Auslegung eines späteren Pilotreaktors liefern. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse wurden Eckpunkte für ein mögliches Verfahren herausgearbeitet und ein Verfahrensschema für einen Prozess zur Biodieselherstellung unter überkritischen Bedingungen des Methanols erdacht. Anhand dieses Entwurfs wurde eine

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Integration eines überkritischen Prozesses als Ergänzung in eine bestehende Biodieselanlage sinnvoll sein kann um das Potenzial bisher ungenutzter Nebenströme, die zu Ausbeuteverlusten führen, auszuschöpfen oder die Rohstoffbasis für Teilmengen deutlich zu erweitern.

## 1 Einführung / Motivation

Im Rahmen des DBU-Projektes 31249/01-31 soll untersucht werden, ob es möglich ist unter zu Hilfenahme der Mikroverfahrenstechnik und mit Einsatz von überkritischem Methanol, den klassischen Biodieselprozess - die Umesterung von Pflanzenölen, insbesondere Altspeisefette - zu ergänzen oder gar vollständig zu ersetzen. Nach aktuellem Stand der Technik wird Biodiesel durch die Umesterung von Pflanzenölen im alkalischen Medium oder saure Veresterung von Fettsäuren unter Einsatz von Katalysatoren hergestellt. Ziel ist es, ein neues Verfahren zu entwickeln, das ohne Katalysatoren auskommt, den Anfall von Nebenprodukten deutlich reduziert und das Rohstoffspektrum für schlechtere Rohstoffqualitäten öffnet.

Der Einsatz der Mikroverfahrenstechnik und die Verwendung von überkritischem Methanol bieten in diesem Zusammenhang den Vorteil, dass eine gute und schnelle Durchmischung der Reaktanden ohne den Einsatz mechanischer Rührer gewährleistet ist. Dies trägt dazu bei, die benötigte Energie zu senken und die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu erhöhen, Diese energetischen Vorteile wirken sich besonders dann aus, wenn Methanol im Überschuss zugegeben wird.

Das Verfahren soll auch in Hinblick auf die Anwendbarkeit zur Veresterung von freien Fettsäuren untersucht werden, die als extrem günstiger Rohstoff zu beziehen sind, aber auch bei der klassischen Umesterung in Form einer Emulsion als Nebenprodukt des Waschprozesses anfallen. Damit wäre auch eine separate Stufe zur Veresterung dieser Produkte parallel zur Biodieselproduktion vorstellbar, die in bestehende Anlagen integriert werden könnte, um die Ausbeute des Gesamtprozesses nahe 100 % zu bringen und die Rohstoffbasis weiter auszuweiten. Ziele dieses Vorhabens sind also die Entscheidungsfindung, ob ein autarker oder ein integrierter Prozess praktikabler ist und anschließend die Konzeption eines autarken Prozesses, welcher herkömmliche Anlagen zur Biodieselherstellung ersetzen kann oder aber die Entwicklung eines in bestehende Anlagen integrierten Prozesses.

Ausgangsbasis für die durchgeführten Versuche und Bewertungen ist jeweils das aktuelle Produktionsverfahren der Biowerk Sohland GmbH als Antragssteller.

Das klassische Verfahren wird bereits jetzt sehr energieeffizient betrieben, durch die Nutzung von Kraft-Wärme-Kopplung im unternehmenseigenen Blockheizkraftwerk und mehrstufigen Wärmetauscherkaskaden. Das Verfahren wurde auch im Rahmen eines UBA-Projektes (Forschungskennzahl 3712 43 314 5) zur Ermittlung des aktuellen Standes der Technik bei der Biodieselherstellung bewertet. Die dort berücksichtigten sieben Unternehmen weisen ei-

nen mittleren spezifischen Energieaufwand von 187 kWh/t auf (unter Berücksichtigung aller Energieträger). Das Verfahren der Biowerk Sohland GmbH liegt mit einem spezifischen Energieaufwand von < 60 kWh/t deutlich unter diesem Wert, was für die Zielgrößen des neuen Verfahrens eine deutliche Herausforderung darstellt. Die Zielgrößen für das neue Verfahren wurden im Vergleich zu den im Projektantrag genannten Größen unter Berücksichtigung der aktuellen Werte geringfügig angepasst bzw. detailliert (Aufschlüsselung Methanolbedarf und Energiebedarf). Bisher setzt die Biowerk Sohland GmbH ausschließlich Altspeisefette mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von max. 5 % ein und führt eine reine Umesterungsreaktion durch, was zu Verarbeitungsverlusten in Höhe von 5 % führt und das Auswaschen der entstanden Seifen erfordert. Abbildung 1 zeigt schematisch das bisherige Verfahrensschema der Biowerk Sohland GmbH sowie die angedachten neuen Modifikationen mit einem autarken oder integrierten Prozess.

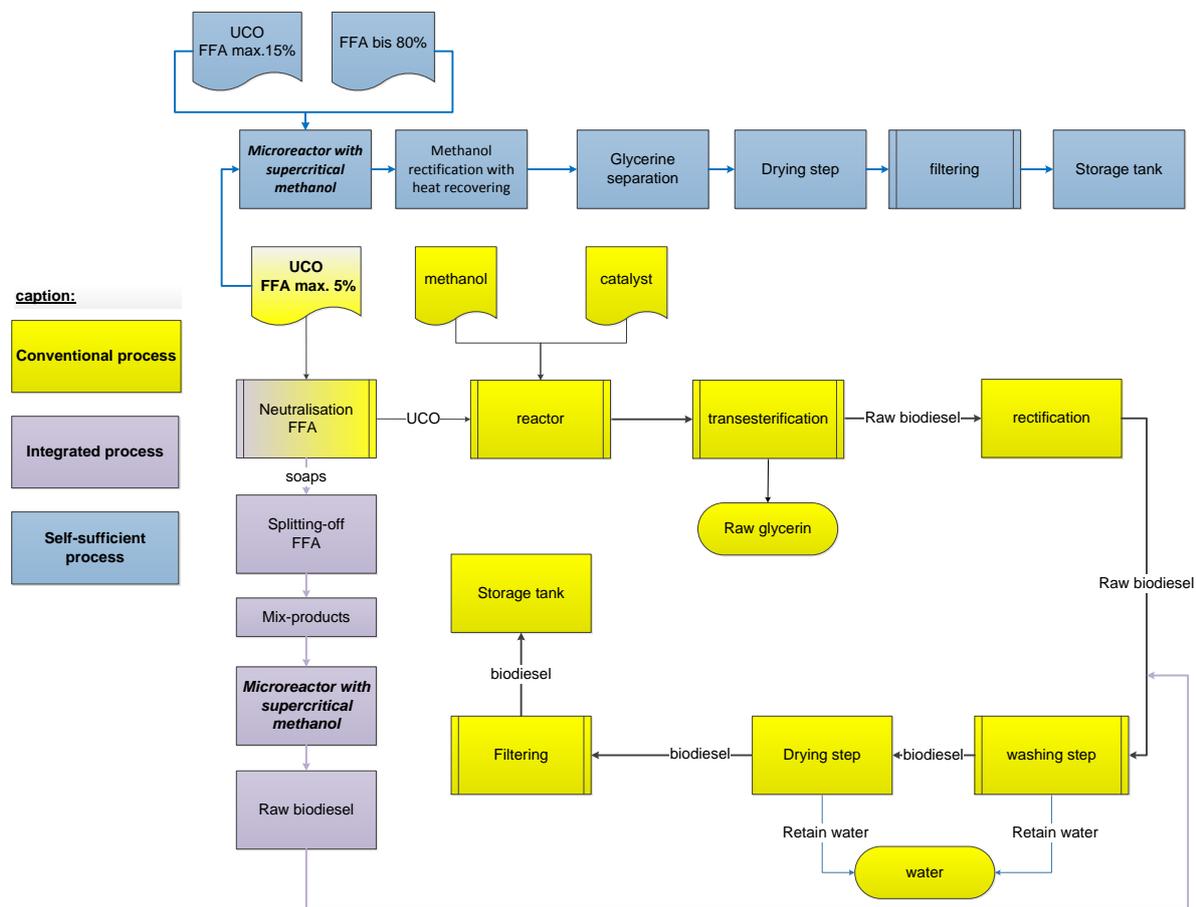


Abbildung 1 Schematische Darstellung des klassischen Verfahrens (gelb) und Ansatzpunkte für den autarken (blau) oder integrierten (violett) Prozess

## **2 Methodik / Vorgehensweise / Projektablauf**

### **2.1 Literaturrecherche**

Zu Beginn des Projektes wurde eine detaillierte Literaturrecherche durchgeführt, um zu sehen, ob sich seit der Antragsstellung neue Aspekte für die Konzeption der Versuchsanordnung und des Messprogramms ergeben haben und um eine gute wissenschaftliche Basis zu bekommen. Es wurde nach Arbeiten gesucht, die sich mit der Produktion von Biodiesel mit überkritischem Methanol befassen oder mit der Produktion mit Mikroreaktoren. Es gibt zwar sehr viele Arbeiten zum Thema Biodieselproduktion mit überkritischem Methanol, z. B. Dan Zeng et al. [1], davon wird aber der Großteil der Experimente in herkömmlichen Reaktoren durchgeführt. Arbeiten mit Mikroreaktoren beziehen sich vor allem auf das herkömmliche Verfahren mit Katalysatoren [2]. In nur wenigen Veröffentlichungen werden Arbeiten beschrieben, die versuchen das Verfahren mit überkritischem Methanol mit der Mikroverfahrenstechnik zu kombinieren. Als Beispiel hierzu ist eine Arbeit vom IMM Mainz zu nennen [3]. Dabei wird allerdings mit einer Modellsubstanz gearbeitet und nicht mit realen Altspeiseölen oder Produktionsrückständen und es kommen auch Katalysatoren zum Einsatz.

Die bisher in der Literatur beschriebenen Prozesse, die sich mit der Umesterung von Pflanzenölen mit überkritischem Methanol ohne Katalysator beschäftigen, unterscheiden sich sehr stark bezüglich des Drucks und der Temperatur. Druck- und Temperaturbereiche erstrecken sich von 240 °C und 86 bar [4] bis zu 350 °C und 450 bar [5]. Der Umsatz liegt zwischen 95 % und 100 %. Aus der Literatur geht aber auch hervor, dass es möglich ist, ohne Katalysator akzeptable Umsätze zu erreichen. Dies gilt sogar für Öle mit einem hohen Anteil an freien Fettsäuren, wie die Untersuchungen von Ong et al. mit Kapoköl zeigen [6].

Eine für dieses Projekt wichtige Erkenntnis aus der gesamten Literaturrecherche ist, dass der Umsatz nur im geringen Maße vom Druck abhängig ist, die Temperatur jedoch einen großen Einfluss darauf hat. Als Konsequenz daraus wurde der neue Mikroreaktor für maximal 200 bar ausgelegt. Die meisten Versuche wurden bei 100 bar durchgeführt.

Des Weiteren wurde im Rahmen der Recherche Kontakt zum Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) aufgenommen, welches zahlreiche Forschungsvorhaben im Bereich der Biokraftstoffe begleitet und selbst durchführt. Das DBFZ hatte sich dem Projekt gegenüber offen gezeigt.

## 2.2 Auswahl Rohstoffe

Ziel des vorliegenden DBU Projektes war eine möglichst praxisnahe Untersuchung zum Einsatz der Mikroverfahrenstechnik in Verbindung mit überkritischem Methanol zur Erzeugung von Biodiesel. Aus diesem Grund wurden durch die Biowerk Sohland GmbH zunächst vier verschiedene Produkte ausgewählt, die das typische Rohstoffspektrum für das neue Verfahren darstellen sollen.

Dabei handelt es sich zum einen um klassische Rohstoffe für die Biodieselproduktion durch Umesterung und Veresterung und zum anderen um Mischprodukte, die als Nebenstrom in der Biodieselproduktion anfallen und im klassischen Verfahren die Ausbeuteverluste bestimmen.

Folgende Rohstoffe wurden ausgewählt:

- Altspesiefett mit einem maximalen Gehalt an freien Fettsäuren von 5 %
- Rapsfettsäure als Handelsware
- Mischprodukt 1 mit einem hohen Gehalt an Estern
- Mischprodukt 2 mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren

Diese Produkte wurden im Labor auf verschiedene Parameter hin untersucht. Die Ergebnisse finden sich im Abschnitt 2.8.1 Rohstoffanalytik.

Vor der Erstellung der Konzeption einer Versuchsanlage und Planung des Messprogramms wurden einige Voruntersuchungen durchgeführt. Eine Frage war, ob die für das neue Verfahren als Rohstoffe zu nutzenden Produkte mit Methanol eine homogene Phase oder mehrere Phasen bilden. Diese Betrachtungen waren notwendig, um eine geeignete Vorlage der Produkte bzw. das Mischverfahren für den Mikroreaktor zu gewährleisten. Dazu wurden Mischversuche mit den Rohstoffen und verschiedenen Konzentrationen an Methanol durchgeführt. Aufgrund der Hydrophobie des Altspesieöls bilden sich ab 10 % (m/m) Methanol-Anteil unmittelbar zwei Phasen, die Mischprodukte und die Rapsfettsäuren ergeben auch bei hohen Methanolkonzentrationen bis 50 % (m/m) eine homogene Phase. Daraus ergibt sich für den späteren Versuchsaufbau mit Altspesieöl die Notwendigkeit von getrennten Vorlagebehältern für den Reaktor. Die Reaktionsmischung muss dynamisch über Pumpen hergestellt werden. Bei den Versuchen mit den Mischprodukten und der Rapsfettsäure kann die Reaktionsmischung bereits vor Messbeginn in einem Vorratsbehälter gemischt werden, wodurch sich der Aufbau der Anlage wesentlich vereinfachen lässt.

## 2.3 Spektroskopische Voruntersuchungen

Da im Rahmen dieses Projektes auch der Verlauf der chemischen Reaktionen in-situ untersucht werden soll, wurden Voruntersuchungen mittels Laser-Raman-Spektroskopie durchgeführt. Ziel war herauszufinden, ob es genügend unterscheidbare Raman-Linien gibt und ob störende Fluoreszenz zu erwarten ist.

In Abbildung 2 sind die Raman-Spektren von Biodiesel, Glycerin und Methanol aufgetragen (Intensität gegen die Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ ). Alle drei Komponenten können im Produkt enthalten sein. Man kann daran sehen, dass die Spektren zwar sehr ähnlich sind, aber die Identifizierung der einzelnen Komponenten gut möglich ist, da sowohl für Biodiesel als auch für Glycerin isolierte Peaks vorhanden sind. Dies ist bei Biodiesel der Peak bei  $1670 \text{ cm}^{-1}$  und bei Glycerin der Peak bei  $491 \text{ cm}^{-1}$ .

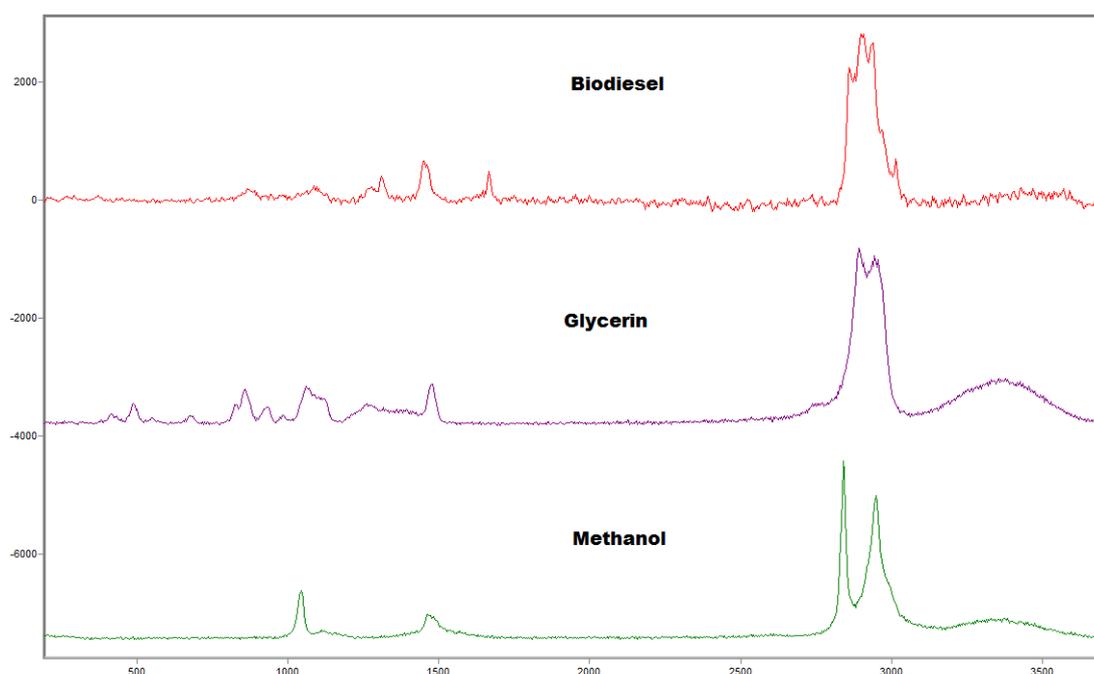


Abbildung 2 Ramanspektren von Biodiesel, Glycerin und Methanol

## 2.4 Entwicklung von Mikroreaktoren

Wichtig für den Bau der Mikroreaktoren ist die Eignung für hohen Druck und Temperatur. Ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Konstruktion eines Reaktors ist die Verweilzeit. Der Mikrokanal sollte so lang sein, dass die Reaktion vollständig im Mikrokanal stattfindet. Für

die geplanten Versuche wird auf Grund der in der Literatur vorhandenen Daten eine Verweilzeit im Reaktor bis 10 min angestrebt. Daraus ergeben sich für den ersten Mikroreaktor und die vorgesehenen HPLC-Pumpen eine Kanalbreite von 0,8 mm und eine Kanaltiefe von 1,2 mm bei einer Kanallänge von 1 m, also ein Kanalvolumen von 0,96 ml. Dieser Kanal ist mäanderförmig auf der Strukturplatte des Reaktors angeordnet. Die Temperatur im Reaktor wird durch 8 Heizpatronen mit je 225 W erzeugt, die über ein Thermoelement im Heizblock und eine Thyristorsteuerung geregelt werden. Ein weiteres Thermoelement kontrolliert die Temperatur im Inneren am Reaktorausgang. Die Heizung ist so geschaltet, dass es bei Überschreiten einer vorgegebenen Temperatur zu einer Sicherheitsabschaltung kommt. Der Reaktor wird mit Graphitfilz thermisch isoliert. Er besteht aus zwei Platten, einer Deckplatte und einer Strukturplatte mit Mikrokanal sowie den Anschlüssen mit dem Ein- und Ausgang des Mikrokanals. Sowohl in der Deckplatte als auch in der Strukturplatte sind die Durchführungen für die Heizpatronen untergebracht. Der Reaktor ist ohne Anschlüsse 80 mm lang und 40 mm breit. Abbildung 3 zeigt den fertigen Mikroreaktor mit Heizpatronen und Thermoelementen, aber noch ohne Isolierung.

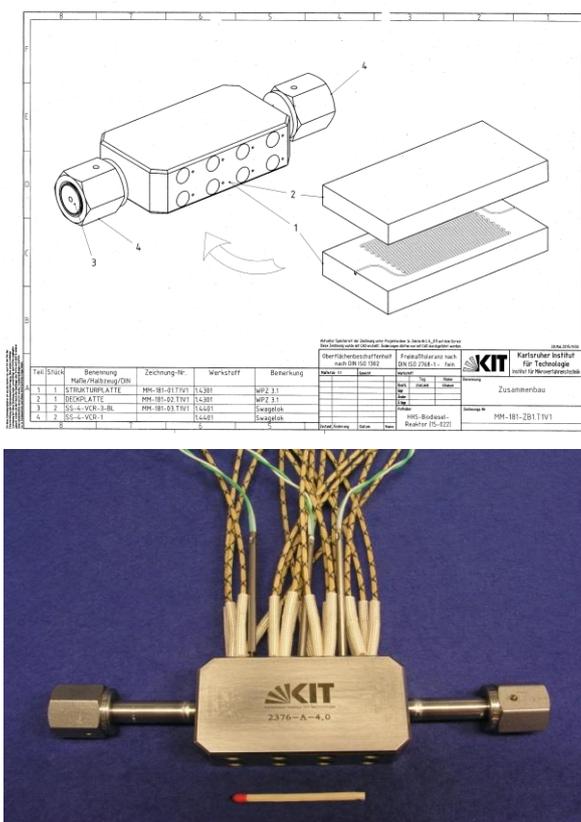
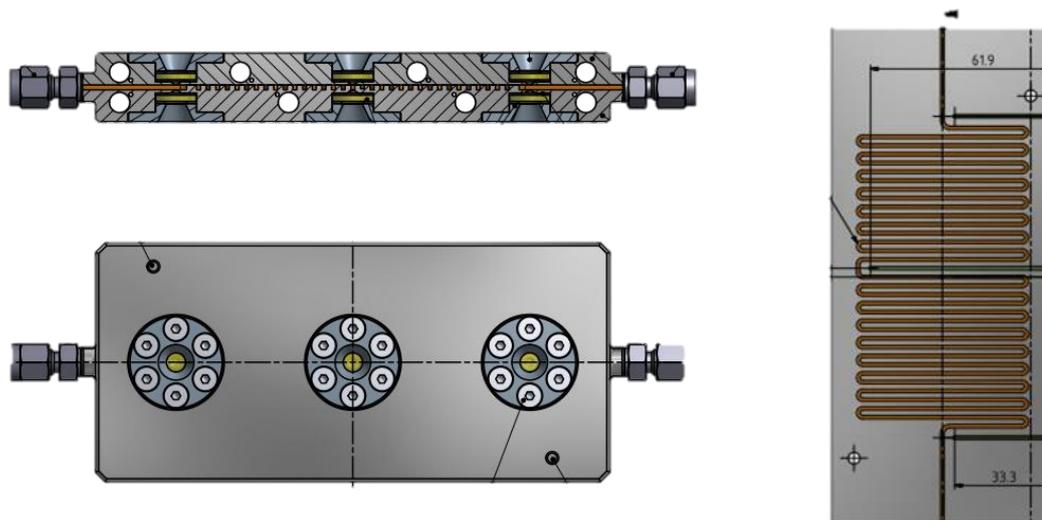


Abbildung 3 Aufbau des fensterlosen Mikroreaktors mit Bohrungen für Heizpatronen und Temperaturfühler

Im Projektantrag war zunächst vorgesehen, am Ausgang des fensterlosen Mikroreaktors eine Sichtzelle anzuschließen, um das Phasenverhalten zu untersuchen. Dies erwies sich als sehr schwierig, da diese Sichtzelle für 100 bar und bis 400 °C geeignet sein muss und optische Anforderungen für die Raman-Spektroskopie, z. B. großer Öffnungswinkel des Mikroskopobjektivs, zu beachten sind. Kommerziell verfügbare Sichtzellen erfüllten nur Teile dieser Anforderungen. Daher wurde zunächst als Alternative versucht, ein kleines Röhrchen aus Saphirglas an den Ausgang des fensterlosen Mikroreaktors anzuschließen. Druckfestigkeit und Beheizbarkeit wären kein Problem gewesen. Leider konnten viele Hersteller von Saphirröhrchen unsere Anforderungen nicht erfüllen. Mit dem Saphirröhrchen (Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 2 mm) eines Herstellers wurden trotzdem Versuche unternommen. Allerdings gab es Probleme beim Einspannen von Klemmringverschraubungen an beiden Enden, was zu Brüchen schon unter normalen Umgebungsbedingungen führte. Ursache waren Mikrorisse in den Saphirröhrchen. Dieser Weg wurde daher nicht weiter verfolgt und stattdessen ein Mikroreaktor mit integrierten, planen Saphirscheiben entwickelt.

Während der erste Mikroreaktor ohne Sichtfenster noch relativ einfach herzustellen war, sind die Anforderungen an den Bau eines Mikroreaktors mit Sichtfenstern hoch. Auf Grund der hohen Temperatur und des hohen Drucks kommen als Fenstermaterialien nur Saphir oder Diamant in Frage. Hier wurde Saphir gewählt. Die Fenster müssen dick genug sein, um den Druck auszuhalten, dürfen aber auch nicht zu dick sein, um Mikroskopobjektive mit kurzer Brennweite und großem Akzeptanzwinkel (numerische Apertur) einsetzen zu können, die viel Licht für die Ramanspektren aufnehmen können. Abbildung 4 zeigt den Aufbau des optisch zugänglichen Mikroreaktors. Er besteht aus zwei Edelstahlplatten, wobei in die untere ein mäandrierender Mikrokanal geätzt wurde. Er hat eine Breite von 1,2 mm, eine Tiefe von 1,5 mm und eine Länge von 2000 mm, also ein Kanalvolumen von 3,6 ml. Beide Platten werden miteinander diffusionsverschweißt. Sechs Saphirfenster mit ½" Durchmesser und 2 mm Dicke werden über Flansche und jeweils zwei Dichtungen als Scheiben mit 1 mm Dicke an die beiden Platten angeschraubt. Der Mikrokanal wird durchbohrt. Der gesamte Mikroreaktor wird zur thermischen Isolation mit Isoplan-Platten umgeben. Die Temperatur kann durch 8 Heizpatronen mit je 250 W Leistung eingestellt werden. Die Temperatur im Innern des Mikroreaktors kann über drei Thermoelemente gemessen werden. Die Konstruktion und Herstellung dieses Mikroreaktors dauerte allerdings sehr lange und wurde erst kurz vor Ende der Projektlaufzeit fertig. Er wurde bis 200 bar druckgetestet und auf Dichtheit geprüft.



**Abbildung 4** Aufbau des Mikroreaktors mit Saphirfenstern

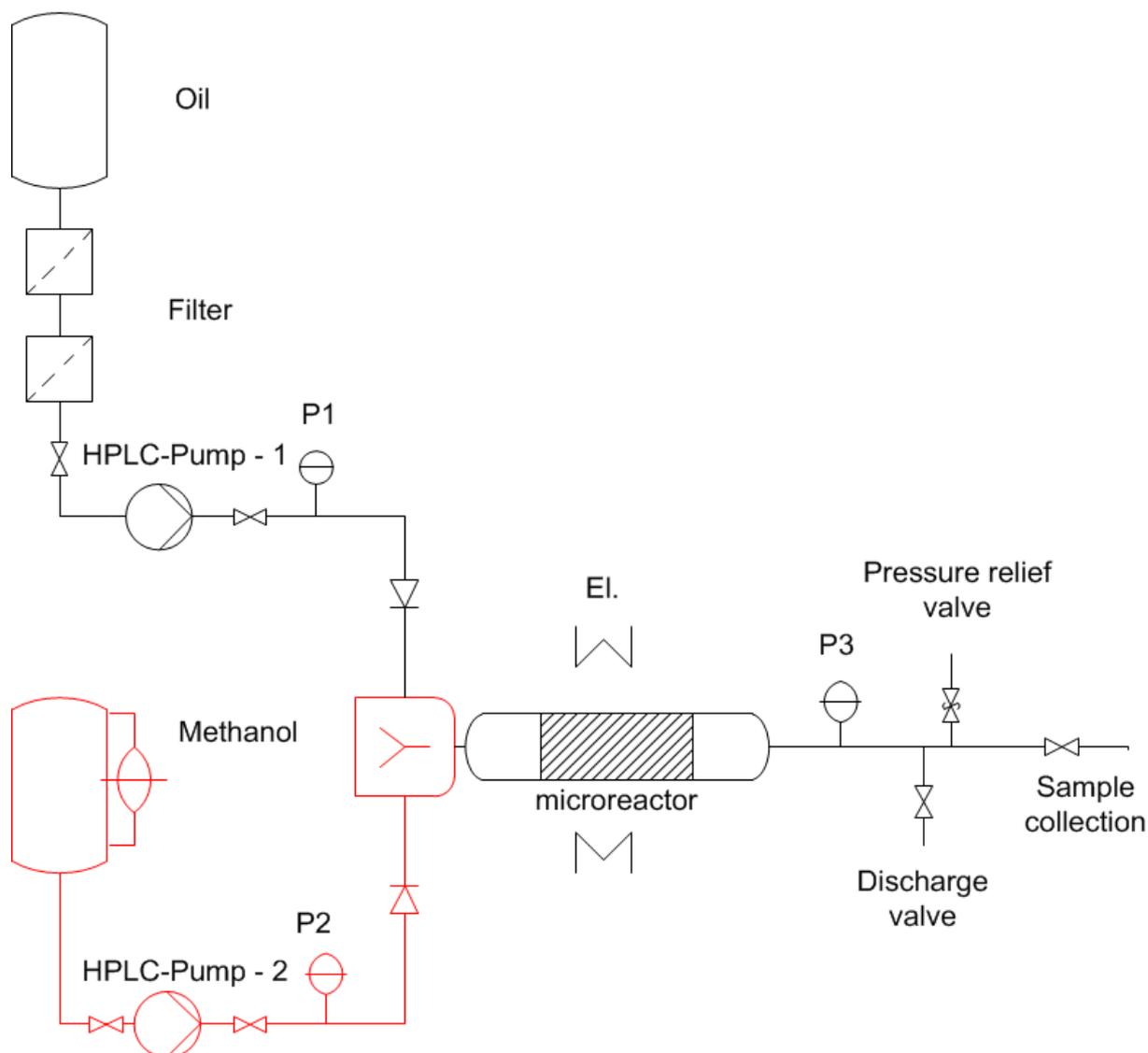
## 2.5 Aufbau eines Versuchsstandes

Aus den Ergebnissen der Vorversuche zur Mischung der Rohstoffe mit Methanol konnte abgeleitet werden, dass der Teststand für die Versuchsdurchführung als Einstrang-Verfahren und als Zweistrang-Verfahren ausgeführt werden muss.

Zunächst wurde ein Teststand aufgebaut, der von einem Vorratsbehälter mit mischbaren Ölen und Methanol ausging. Über eine HPLC-Pumpe wurde diese Mischung auf einen Druck von 100 bar gebracht und durch einen Mikroreaktor geleitet, s. Abschnitt 2.4. Am Ausgang war ein Druckhalteventil mit Probenahme für die GC-Analytik angebracht. Dieser Teststand wurde im Laufe des Projektes auf ein 2-Strang-Verfahren erweitert, mit dem Rohstoffe, die nicht mit Methanol mischbar sind und Methanol getrennt dosiert werden können. Im Folgenden ist nur der erweiterte Teststand beschrieben, der bei Bedarf auch als Einstrang-Verfahren (ein Vorlagebehälter für die Mischung und eine Pumpe) betrieben werden kann.

Abbildung 5 zeigt das Fließbild des Teststands. Im linken Teil sind die zwei Vorratsbehälter aus Edelstahl für Rohstoff und Methanol, Filter und zwei HPLC-Pumpen eingezeichnet. Mit den Durchflüssen kann das Verhältnis der Konzentrationen von Rohstoff und Methanol eingestellt werden. Die beiden Flüssigkeitsströme werden zusammengeführt und zum elektrisch beheizten Mikroreaktor geleitet. Der Gesamtdruck wird über ein Druckhalteventil eingestellt,

über das nach der Entspannung Proben für die GC-Analytik aufgefangen werden können. Nach dem Druckhalteventil wurde noch ein einfacher Wärmeübertrager, in Form einer aufgewickelten Edelstahlkapillare im Wasserbad, verwendet. Dies erwies sich als notwendig um das Abdampfen von heißem Methanol auszuschließen. Zur Erfassung der Betriebsparameter wurden zahlreiche Drucksensoren und Temperaturfühler (Thermoelemente) eingebaut.



**Abbildung 5** Fließbild des Teststands zur getrennten Dosierung von Rohstoffen und Methanol (Zweistrang-Verfahren)

Der Teststand wurde zunächst mit dem ersten, fensterlosen Mikroreaktor betrieben. Später wurde er an ein Raman-Spektrometer System angeschlossen, welches im folgenden Ab-

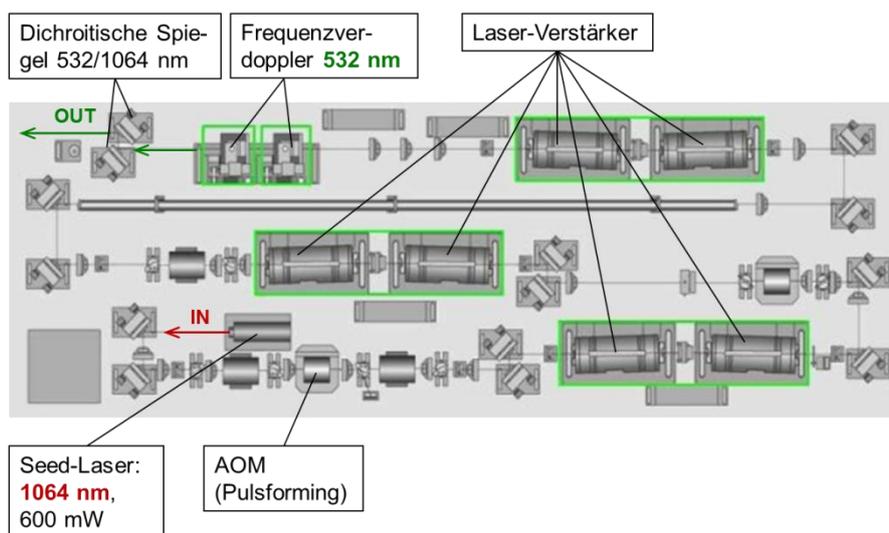
schnitt näher beschrieben wird. Der optisch zugängliche Mikroreaktor wurde über drei Edelstahlkapillaren am Raman-System angeschlossen.

## 2.6 In-situ Raman-Analysensystem

Als Ergänzung der Charakterisierung des Mikroreaktors für Biodiesel mit überkritischem Methanol durch integrale Messungen mittels Gaschromatographie sollen lokale Untersuchungen der im Mikroreaktor ablaufenden Vorgänge bei der Um- und Veresterung der Ausgangsstoffe mit überkritischem Methanol mit Hilfe der In-situ-Analytik durchgeführt werden, um durch das hieraus gewonnene Detailverständnis eine bessere Grundlage für die Verfahrensentwicklung zu schaffen. Auf diese Weise soll festgestellt werden, ob im Reaktor nur eine oder mehrere Phasen vorhanden sind. Sind mehrere Phasen vorhanden, so ist es wichtig ihre Zusammensetzung zu kennen. Dazu ist der Einsatz der Raman-Spektroskopie vorgesehen. Liegen die Rohstoffe (Fett, FFA, Mischprodukt) als flüssige Phase vor, so könnte die Durchmischung der Reaktanden verbessert oder das Rohstoff- / Methanol –Verhältnis verändert werden. Die Anzahl und Zusammensetzung der Phasen hat außerdem Einfluss auf die Rückgewinnung des Methanols. Eine weitere Frage, die mit Hilfe der In-Situ- Analytik geklärt werden kann ist, wann genau und an welcher Stelle die Reaktion beginnt und ob die Reaktion am Ende des Mikrokanals schon abgeschlossen ist. Dies wiederum muss bei der späteren Auslegung des Mikroreaktors berücksichtigt werden.

Um Mehrphasenreaktionen bei bis zu 100 bar und 400 °C mit Raman-Spektroskopie in-situ beobachten zu können, kann kein kommerzielles Raman-Spektrometer verwendet werden, sondern es musste ein optisch zugänglicher Mikroreaktor entwickelt werden, der eine Untersuchung des Reaktionsgemischstroms ermöglicht (s. Abschnitt 2.4). Weiterhin kann kein üblicher, kontinuierlich emittierender Laser verwendet werden, sondern es muss ein gepulster Laser sein, der mit jedem Blitz ein Raman-Spektrum von der gerade durchlaufenden Phase erzeugt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die kurzzeitige Laserleistung das Fenster des Mikroreaktors nicht zerstört. Um diese Anforderungen zu erfüllen, wurde ein Laser kundenspezifisch mit einer Laserfirma (Continuum Inc.) entwickelt (Abbildung 6). Im Gegensatz zu üblichen gepulsten Nd:YAG-Lasern mit Güteschaltung, die Laserpulse von 10 ns Dauer produzieren, wurde hier ein Seeding-Verfahren verwendet. Damit kann man längere Pulse von 10  $\mu$ s Dauer erzeugen, was die Spitzenleistung reduziert. Ausgangspunkt ist ein schmalbandiger und präziser cw Nd:YAG Laser (TEM00) mit 1064 nm Wellenlänge. Dessen Infrarotstrahlung wird zunächst durch einen akusto-optischen Kristall geleitet, über den man durch einen entsprechenden elektrischen Impuls aus dem cw Laserstrahl einen Laserpuls

von 10  $\mu\text{s}$  Dauer „ausschneidet“. Dieser Laserpuls durchläuft mehrere Verstärkerstufen, in denen jeweils ein Nd:YAG Stab enthalten ist, der durch eine Blitzlampe optisch gepumpt wird. Schließlich gelangt der so verstärkte Laserpuls auf zwei nichtlineare Kristalle zur Frequenzverdopplung auf 532 nm. Die Laserenergie bei 532 nm beträgt 50 mJ, die Repetiertrate 5 Hz und das Strahlprofil ist gaussförmig.



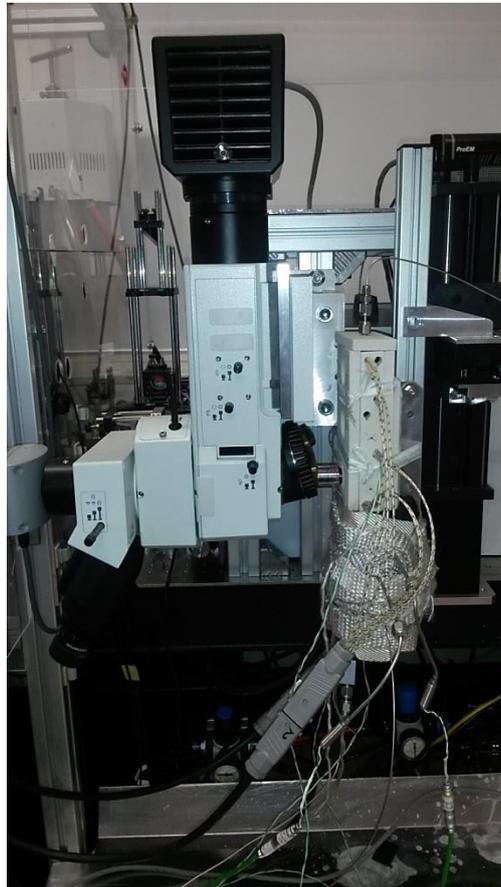
**Abbildung 6 Schematischer Aufbau des gepulsten Nd:YAG-Lasers**

Die gepulste Laserstrahlung wird seitlich in ein Mikroskop eingekoppelt und in den optisch zugänglichen Mikroreaktor fokussiert. Das dort erzeugte langwellig verschobene Ramanstreulicht (Stokes) gelangt über denselben Weg zurück und wird über ein dichroitisches Filter auf ein Spektrometer mit CCD-Kamera geleitet, mit der die Raman-Spektren aufgenommen werden.

Abbildung 7 zeigt ein Foto des optisch zugänglichen Mikroreaktors, der an das Raman-System adaptiert wurde. Er ist in der Mitte des Bildes mit der hellen Isolation zu erkennen. Darunter ist die mit Hochtemperaturgewebeband versehene Mischkammer angeordnet. Zu beiden Baugruppen führen elektrische Drähte zu den Heizpatronen. Im mittleren Teil der Abbildung 7 ist ein modular aufgebautes Mikroskop zu sehen. Die Strahlung einer Halogenlampe (schwarzes Gehäuse oben) wird über einen einschwenkbaren Spiegel und ein Mikroskopobjektiv horizontal in den Mikroreaktor geführt. Als Mikroskopobjektive wurden ein 4x- (30 mm Arbeitsabstand) und ein 20x Objektiv (LMPlanFL N 20x 10.40, 12 mm Arbeitsabstand) der Fa. Olympus verwendet.

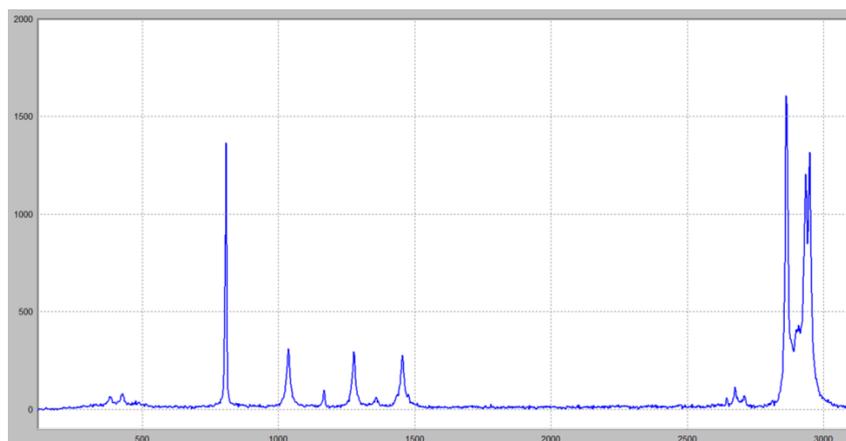
In dieses Mikroskop wird von hinten (nicht sichtbar) die Strahlung des gepulsten Nd:YAG-Lasers über ein dichroitisches Filter geleitet und über das Objektiv in den Mikroreaktor fo-

kussiert. Das dort erzeugte langwellig verschobene Raman-Streulicht (Stokes) gelangt über denselben Weg zurück und wird über das dichroitische Filter in einen Lichtleiter (25  $\mu\text{m}$  Kerndurchmesser) eingekoppelt und zu einem Spektrometer (Acton 2150) mit CCD-Kamera (Princeton Excelon,  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) geleitet.



**Abbildung 7** Einkopplung der Laserstrahlung in den Mikroreaktor

Mit diesem Laser-Raman-System wurden zunächst erste Messungen in Glaskapillaren und Mikroreaktoren durchgeführt um die Machbarkeit der neuartigen In-situ-Analytik zu demonstrieren. Als Beispiel ist in Abbildung 8 das Raman-Spektrum von flüssigem Cyclohexan in Luft in einer Taylor-Strömung gezeigt. Das Wesentliche ist, dass man mit einem einzelnen Laserblitz von  $10\ \mu\text{s}$  Dauer dieses komplette Raman-Spektrum aufnehmen konnte ohne jegliche Mittelung. Dies ist für schnell bewegliche Mehrphasenströmungen wichtig. Weiterhin kann man bis auf ca.  $100\ \mu\text{m}$  an die Innenseite einer Glaskapillare oder ein Fenster ohne Beschädigungen fokussieren.



**Abbildung 8** Raman-Spektrum einer 2-Phasen-Strömung (Cyclohexan/Luft) mit einem Laserpuls

## 2.7 Weitere Analysenverfahren

Zur Charakterisierung der eingesetzten Rohstoffe wurden durch die Biowerk Sohland GmbH jeweils folgende Analysen durchgeführt:

- Wassergehalt gemäß EN ISO 12937
- Gehalt an freien Fettsäuren (FFA) gemäß DGF C-V2 (06)
- Schmutzgehalt gemäß Hausmethode Zentrifugation
- Fettsäureverteilung gemäß DIN EN ISO 14103 oder DGF C-VI 10a (00)
- Seifengehalt gemäß DGF C-III 15 (97)
- Estergehalt gemäß DIN EN ISO 14103

Aus den ermittelten Ergebnissen konnte anschließend das theoretische Ver- und Umestierungspotenzial bestimmt werden, welches die Grundlage für die Umsatzbewertung darstellt.

Um die erzielten Umsätze beurteilen zu können, wurden auch von den Reaktionsprodukten am Ausgang des Mikroreaktors Proben zur späteren Analyse entnommen. Dazu wurden die Produkte nach der Reaktion aufgefangen und direkt zentrifugiert. Bei einer Phasenbildung wurde das Mengenverhältnis von oberer und unterer Phase dokumentiert, und direkt am KIT wurden die Proben für die nachfolgende gaschromatografische Untersuchung bei der Biowerk Sohland GmbH vorbereitet. Zum einen wurde der Estergehalt nach der Reaktion bestimmt und zum anderen der Methanolgehalt. Des Weiteren wurde von ausgewählten Proben der FFA-Gehalt nach dem Durchlaufen des Mikroreaktors untersucht, und an einer größeren Probe wurden zusätzlich der Wassergehalt und der Restgehalt an Glyceriden bestimmt.

Alle durchgeführten Analysen wurden durch das Produktionslabor der Biowerk Sohland GmbH durchgeführt.

## 2.8 Projektergebnisse

### 2.8.1 Rohstoffanalytik

An den ausgewählten Rohstoffen wurden verschiedene Analysen durchgeführt um eine spätere Umsatzbeurteilung durchführen zu können. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

**Tabelle 1 Analyseparameter Rohstoffe**

Parameter	Altspeisefett*	Mischprodukt 2	Rapsfettsäure	Mischung UCO: FFA (1:1)
Wassergehalt (%)	0,79	1,32	0,85	0,20
Freie Fettsäure (%)	4,74	66,65	85,45	33,81
Schmutz (%)	0,2	0,0	0,0	0,1
Estergehalt (%)	0	19,22	1,77	0,85
Seifengehalt (%)	0	0,95	0,02	0,0
Theoretisches Umsatzpotenzial (%)	99,01	78,51	97,36	98,85

**\*es wurden verschiedene Chargen an Altspeisefett (UCO-1 bis UCO-6) für die Versuche eingesetzt, die jedoch sehr ähnliche Zusammensetzungen aufwiesen**

Als weiterer Parameter ist das „theoretische Umsatzpotenzial“ in der Tabelle aufgeführt. Dieses wurde aus den Messungen zum Gehalt an anderen Inhaltsstoffen nach folgender Formel ermittelt:

$$Umsatz_{theor}(\%) = 100 - \text{Wasser}(\%) - \text{Schmutz}(\%) - \text{Ester}(\%) - \text{Seife}(\%)$$

Bei dieser vereinfachten Annahme wird unterstellt, dass bei der Reaktion im Mikroreaktor theoretisch die freien Fettsäuren komplett verestert und die Glyceridbestandteile vollständig umgeestert werden können. Die Störstoffe – Wasser, Schmutz, Seifen, Ester – nehmen hingegen nicht an weiteren Reaktionen teil. Klar ist aber auch, dass es nicht bestimmte Restbestandteile in den Rohstoffen geben kann, die in der Reaktion ebenfalls keine Ester erzeugen.

Das theoretische Potenzial ist demnach die Summe aus den reagierbaren Komponenten und ihrem Anteil in der Mischung.

## 2.8.2 Messprogramm - Variation der Versuchsparameter

Parameter, die Einfluss auf die Ausbeute von Biodiesel haben, sind die Temperatur, der Druck, der Methanolgehalt und die Verweilzeit im Reaktor. Um die Anzahl der Versuche durch Kombination dieser Parameter in Grenzen zu halten, wurden die Versuchsparameter eingegrenzt. Ergebnisse aus der Literatur zeigen, dass eine Druckvariation keinen großen Einfluss hat, s. Abschnitt 2.1. Der Druck sollte aber größer als 80 bar sein, da sichergestellt werden sollte, dass der überkritische Punkt von Methanol erreicht wird. Es wurde ein konstanter Druck von 100 bar gewählt. Die Temperatur sollte mindestens 240 °C betragen, was der kritischen Temperatur von Methanol entspricht. Da die Temperatur einen großen Einfluss auf chemische Reaktionen hat, wurde ein Bereich zwischen 300 °C bis 400 °C ausgewählt. Beim Methanolgehalt wurde ein Bereich von 10 % bis 20 % (m/m) ausgewählt. Aus wirtschaftlichen Gründen sollte er möglichst niedrig sein, um das Gleichgewicht in Richtung Biodiesel zu verschieben hingegen möglichst groß. Die Verweilzeit sollte aus wirtschaftlichen Gründen möglichst kurz sein. Da in der Literatur für ähnliche Reaktionen Verweilzeiten bis 10 min angegeben wurden, wurde ein Bereich von 40 s bis 10 min gewählt.

Für die Auswertung und zum Vergleich wurde der Umsatz gegenüber dem theoretischen Umsatzpotenzial (s. Abschnitt 2.8.1) berechnet. Darunter ist das Verhältnis der durch die Reaktion neu gebildeten Ester zum theoretischen Umsatzpotenzial gemeint. Die gebildeten Ester berechnen sich aus der Differenz der Ester in der Mischung von Rohstoff mit Methanol nach der Reaktion zu vor der Reaktion. Die Ester in der Mischung nach der Reaktion setzen sich aus den Ester-Gehalten der unteren und oberen Phase mit ihrem jeweiligen Anteil zusammen:

$$\text{Umsatz (\%)} = \frac{x * \text{Ester}_{nR\ oben} + y * \text{Ester}_{nR\ unten} - \text{Ester}_{\text{Rohstoff}}}{\text{Umsatz}_{\text{theor}}}$$

wobei:

x ... Anteil obere Phase nach der Reaktion

y... Anteil untere Phase nach der Reaktion

Ester<sub>nR oben</sub> % (m/m) ... Estergehalt nach der Reaktion in der oberen Phase

Ester<sub>nR unten</sub> % (m/m) ... Estergehalt nach der Reaktion in der unteren Phase

Ester<sub>Rohstoff</sub> % (m/m) ... Estergehalt im Rohstoffe

### 2.8.3 Ergebnisse im Einstrang-Verfahren

Für das Einstrang-Verfahren wurde das Mischprodukt 2 (MP2, s. Tabelle 1) der Biowerk Sohland GmbH untersucht. Diese Probe zeichnet sich durch einen hohen Anteil an freien Fettsäuren, moderaten Ester-Anteil und eine homogene Mischung mit Methanol aus. Die zustande gekommene Mischbarkeit begründet sich durch den relativ hohen Wasseranteil und den hohen Anteil an freien Fettsäuren mit ihrer polaren funktionellen Gruppe. Hieraus ergibt sich, dass die Probe gemischt aus nur einem Behälter gefördert werden kann. Darüber hinaus handelt es sich bei der Mischprobe um einen aufbereiteten Nebenstrom aus der herkömmlichen Biodieselherstellung. Neben den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen, besteht das Mischprodukt aus umesterbaren Triglyceriden (Ölen und Fetten). Damit ergibt sich ein theoretisches Umsatzpotenzial von 79,05 %.

Als verschiedene Eduktzusammensetzungen wurden drei verschiedene Massenanteile von 10,0 % (m/m), 12,0 % (m/m) und 16,7 % (m/m) Methanol gewählt, da im Hinblick auf die Verfahrensentwicklung geringe Methanol-Anteile von Interesse sind. Das Gemisch der Edukte wird durch Variation der Parameter Temperatur, Durchsatz und damit Verweilzeit auf deren Einflüsse auf den zielgesetzten Prozess untersucht. Die Verweilzeit ergibt sich durch das Reaktorvolumen von 1 ml (fensterloser Reaktor) und der jeweiligen Durchflussrate. Bei einem gleichbleibenden Druck von 100 bar, zwei Temperaturstufen von 300 °C und 350 °C, fünf verschiedenen durch die HPLC-Pumpe erzeugten Volumenströmen, unterschiedlich gestaffelt von 0,10 ml/min bis 1,5 ml/min und den drei Massenverhältnissen, ergibt sich ein Versuchsplan mit 30 Endproben. Es werden Verweilzeiten von 40 Sekunden bis 10 Minuten erreicht. Die Probenentnahme erfolgt über die gewickelte Edelstahlkühlspirale in ein Zentrifugenröhrchen. Dabei wird 8 - 10 ml Probe aufgefangen. Die Proben werden nach dem Zentrifugieren mit dem GC auf den Estergehalt untersucht und die Dichte der jeweiligen Phasen wird bestimmt.

Bei der Probenentnahme konnte man schnell erkennen, dass sich die Probe in zwei Phasen trennt. Die obere Phase ist bei allen Proben dunkel und leicht zähflüssig, während die untere Phase hellgrau und in Teilen auch durchsichtig ist. Die obere Phase entsprach in der Regel mindestens dem zehnfachen Volumen der unteren Phase. Die Dichtemessungen ergaben den zu erwartenden Dichteunterschied und befinden sich im Fall der oberen Phase im Bereich von Biodiesel (880 kg/m<sup>3</sup>) und im Fall der unteren Phase nahe an der Dichte von Glycerin (1260 kg/m<sup>3</sup>). Bei der Reaktion mit dem Mischprodukt, das zu einem großen Teil aus freien Fettsäuren besteht, findet überwiegend eine Veresterung statt und keine, wie bei der

Biodieselproduktion übliche Umesterung. Hierdurch entsteht als Nebenprodukt Wasser und nur wenig Glycerin, was die geringe Phasenbildung begründet.

In Abbildung 9 ist der Umsatz gegenüber dem theoretischen Potenzial gegen die Verweilzeit bei 350 °C aufgetragen. Die einzelnen Messpunkte wurden durch eine logarithmische Funktion empirisch gefittet. Die drei Kurven zeigen die unterschiedlichen Methanol-Massenkonzentrationen. Zu sehen ist, dass mit größer werdender Verweilzeit der Umsatz steigt. Der höchste Umsatz mit 82 % wird bei 16,7 % (m/m) Methanol-Anteil und einer Verweilzeit von 10 Minuten erreicht. Die Veresterung bzw. Umesterung mit Methanol unter überkritischen Bedingungen ist eine Gleichgewichtsreaktion. Dadurch verschiebt sich bei höher werdendem Anteil an Methanol das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Dies ist durch die Versuche bestätigt worden und spiegelt sich in dem aufgezeigten Diagramm wieder. Die Kurve, die den höchsten Methanol-Anteil mit 16,7 % (m/m) beschreibt, besitzt bei der jeweils gemessenen Verweilzeit den höchsten Umsatz, während der niedrigste Methanol-Anteil durch den geringsten Umsatz beschrieben wird.

Abbildung 10 zeigt den Umsatz gegenüber dem theoretischen Potenzial gegen die Verweilzeit bei 300 °C. Die einzelnen Messpunkte wurden durch eine logarithmische Funktion empirisch gefittet.

Wenn man die Kurven in Abbildung 9 und Abbildung 10 vergleicht, erkennt man auch eine Temperaturabhängigkeit. Diese wurde in Abbildung 11 gesondert dargestellt. Es fällt auf, dass die Temperaturabhängigkeit für kurze Verweilzeiten, bei der die Reaktion noch nicht beendet ist, stärker ausgeprägt ist. Bei der längsten hier gemessenen Verweilzeit von 10 min ist dagegen kaum noch eine Temperaturabhängigkeit festzustellen.

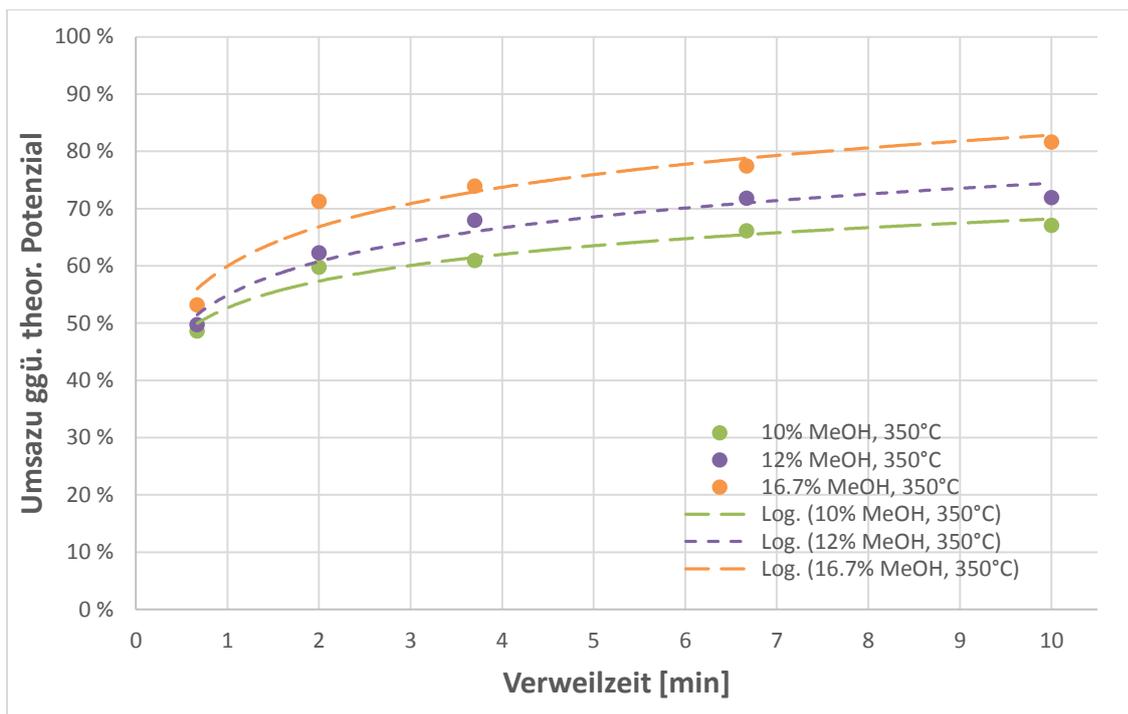


Abbildung 9 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei 350 °C, Einstrang-Verfahren

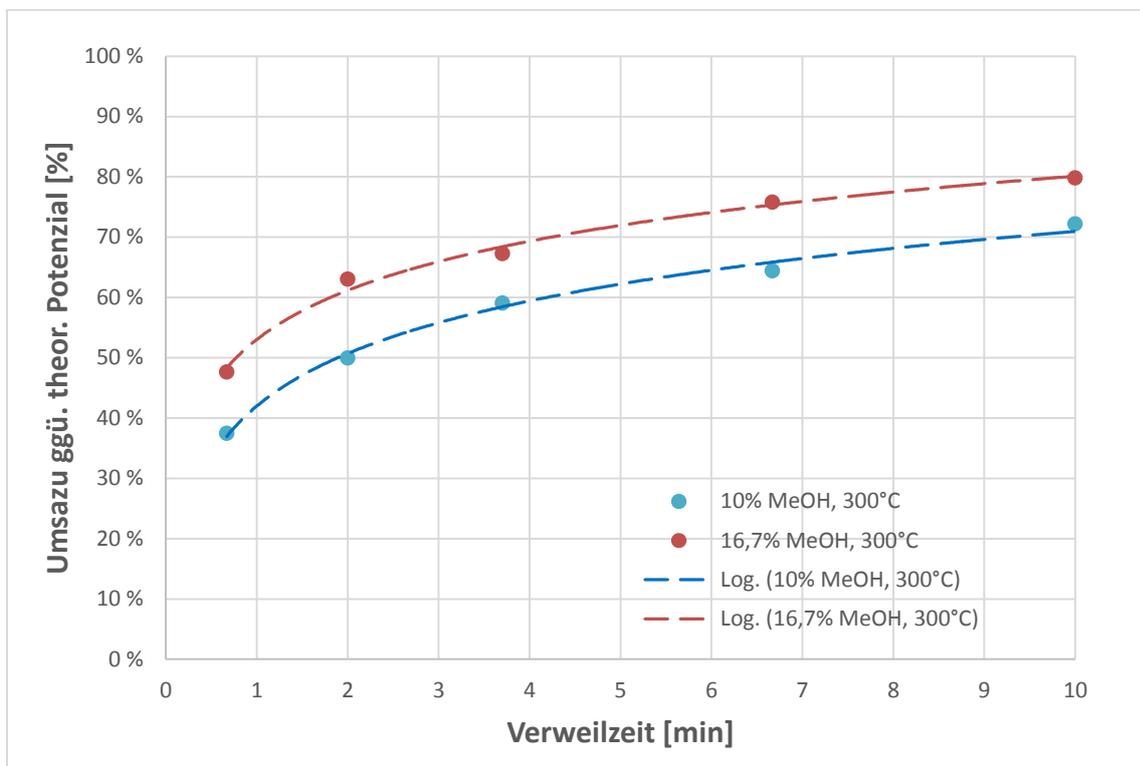
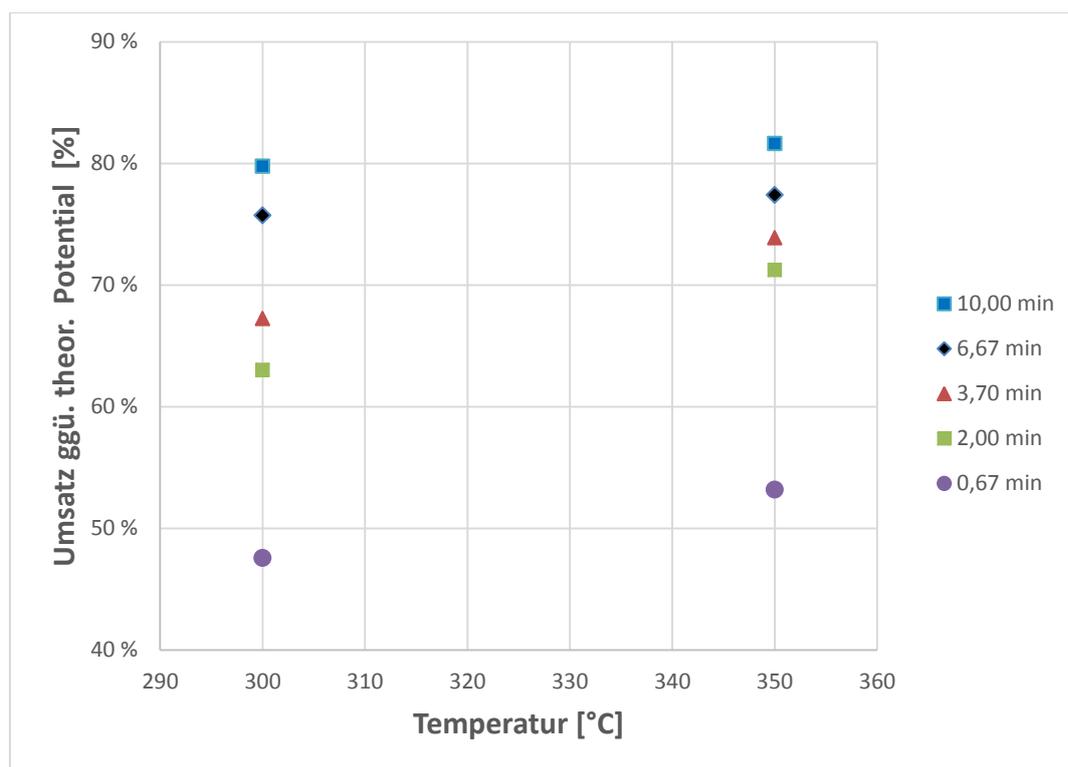


Abbildung 10 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei 300 °C, Einstrang-Verfahren



**Abbildung 11 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für MP2 bei unterschiedlichen Verweilzeiten und konstantem Methanolgehalt von 16,7 % (m/m), Einstrang-Verfahren**

#### 2.8.4 Ergebnisse im Zweistrang-Verfahren

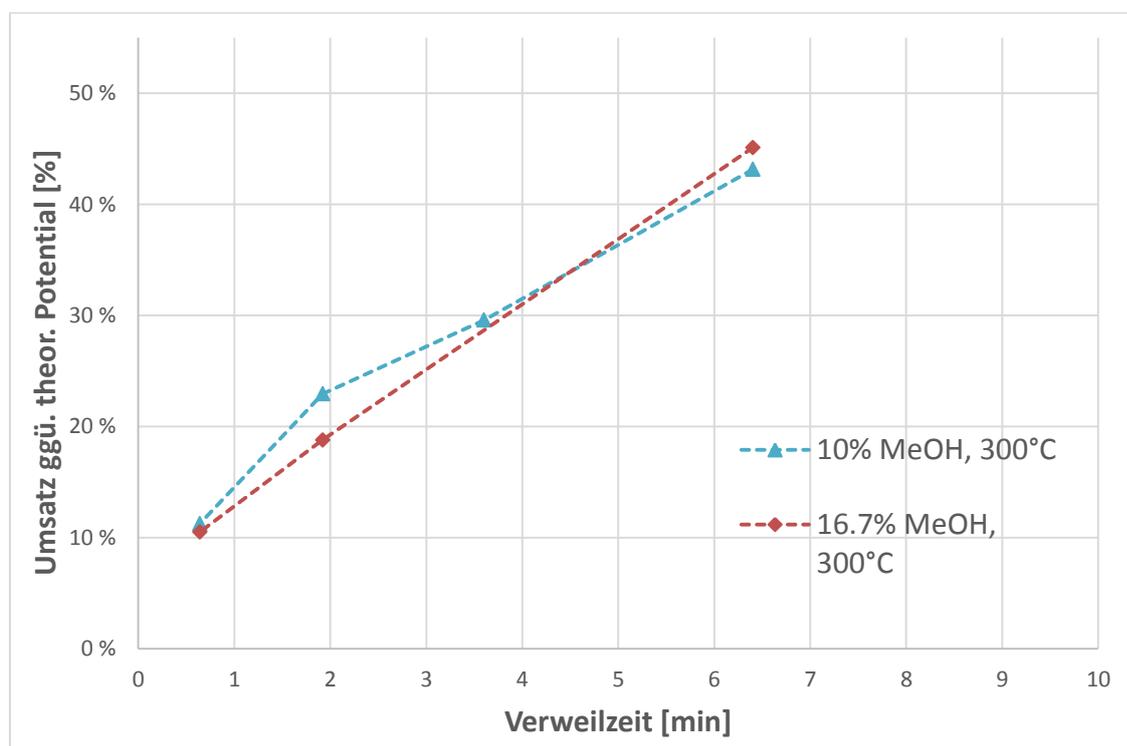
Bei den durchgeführten Mischversuchen der Rohstoffe mit Methanol wurde schnell deutlich, dass das ausgewählte Altspeisefett (s. Tabelle 1) aufgrund des geringen Anteils an freien Fettsäuren und Wasser bei Raumtemperatur nicht mit Methanol mischbar ist. Deswegen wurde zur Untersuchung dieser Probe das Zweistrang-Verfahren eingesetzt.

Um im Anschluss auch einen direkten Vergleich zwischen Ein- und Zweistrang-Verfahren durchführen zu können, wurde die Rapsfettsäure in beiden Verfahren untersucht.

Die Verweilzeit  $T$  entspricht beim Zweistrang-Verfahren näherungsweise der Durchflussrate  $V'$  [ml/min] mit folgender Umrechnung:  $T$  [min] =  $0,96 \text{ ml} / V'$ .

Die Phasentrennung erfolgt bei diesem Verfahren der nicht mischbaren Edukte nicht so deutlich wie beim Einstrang-Verfahren. Bei den geringen Durchflüssen von 0,15 ml/min findet sich auch nach dem Zentrifugieren nur eine hellbraune, relativ dünnflüssige Phase. Eine Trennung der Phasen ist nicht beobachtet worden. Dies ist bei allen Methanol-Konzentrationen und bei beiden Temperaturniveaus der geringen Durchflussstufe zu beobachten. Bei den Testreihen mit Durchflüssen von 0,5 ml/min findet nach Zentrifugieren ei-

ne Phasentrennung statt, wobei die untere Phase ein mehr als zwanzigmal geringes Volumen besitzt, als die obere Phase. Die untere Phase ist sehr zähflüssig und konnte schon vor dem Zentrifugieren beobachtet werden. Die untere Phase der Probe bei einem Durchfluss von 0,5 ml/min (1,9 min Verweilzeit), 10 % (m/m) Methanol-Anteil und 300 °C ist stellvertretend auf den Estergehalt untersucht worden, wobei hier nur ein leicht geringerer Wert von 17 % (m/m) Ester im Vergleich zur oberen Phase mit 20 % (m/m) Ester festgestellt wird. Die Versuchsreihen mit den Durchflüssen von 1,5 ml/min (0,64 min Verweilzeit) zeigen eine verstärkte Phasentrennung. Die aus den Volumenströmen und der Zeit berechnete theoretische Füllmenge der Probe stimmt mit der tatsächlich entnommenen Probenmenge mit Abweichung < 5 % überein. Die festgelegten Testreihen von drei unterschiedlichen Durchflüssen wurden hier um einen Durchfluss von 0,27 ml/min (3,6 min Verweilzeit) bei 10 % (m/m) Methanol und 300 °C ergänzt, um unter anderem feststellen zu können, ob sich die Phasen trennen. Das Ergebnis ist eine einphasige Probe. Die Auswertung der Versuchsergebnisse erfolgt analog des im Einstrang-Verfahren verwendeten Auswertungsschemas. Die Entwicklung der hier definierten Umsätze über die Verweilzeit ist in Abbildung 12 dargestellt.

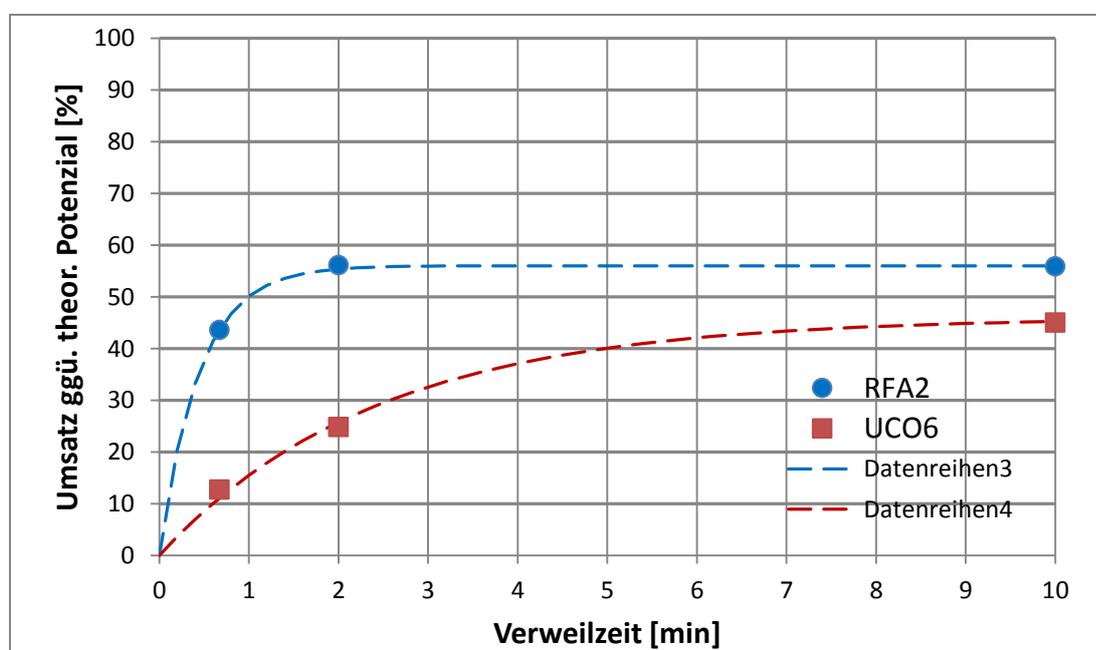


**Abbildung 12 Umsatz gegenüber theor. Potential für UCO-4 gegen die Verweilzeit bei einer Temperatur von 300 °C, Zweistrang-Verfahren**

Sie beinhaltet drei Messreihen der unterschiedlichen Massenverhältnisse bei 300 °C und eine Messreihe mit 16,7 % (m/m) Methanol-Anteil bei 350 °C. Der höchste Umsatz von knapp

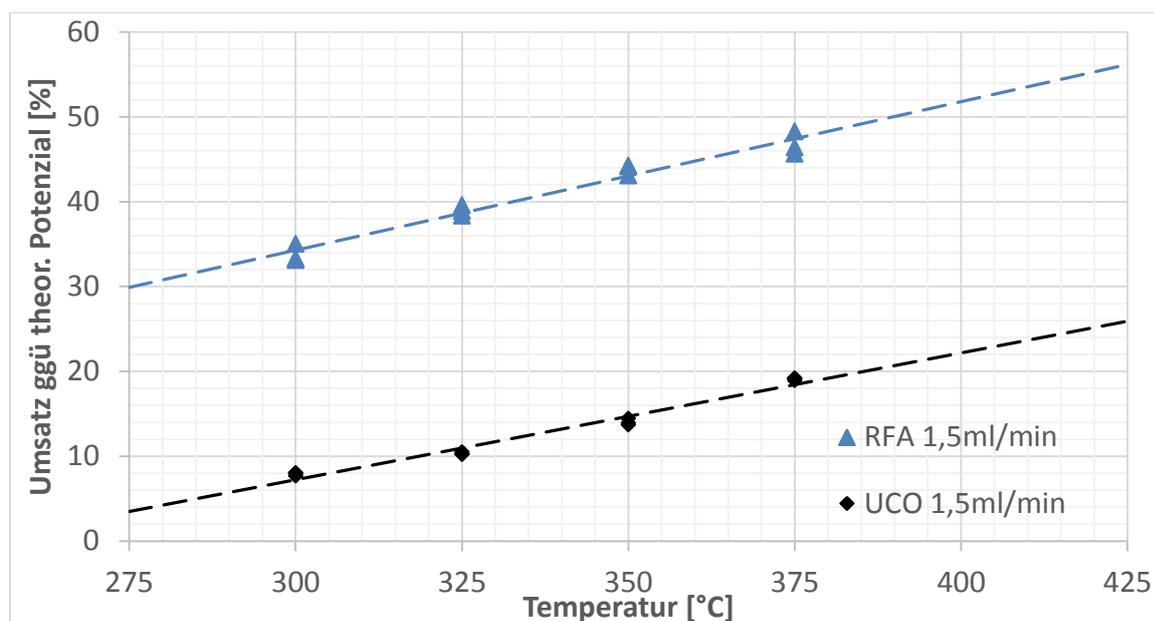
50 % wird bei dem geringsten Durchfluss von 0,15 ml/min mit 16,7 % (m/m) Methanol erreicht. Wird der Volumenstrom größer, sinkt der Umsatz stark und erreicht bei 1,5 ml/min weniger als die Hälfte mit nur noch 18,5 %. Den Einfluss des Methanol-Gehalts, wie er beim Einstrang-Verfahren zu beobachten war, ist hier nicht zu erkennen. Bei 300 °C liegen die Werte der unterschiedlichen Massenanteile an Methanol bei den jeweiligen Durchflüssen sehr nah beieinander und schneiden sich. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da sich das Gleichgewicht somit durch den vergrößerten Methanol-Zustrom nicht deutlich auf die Seite der Produkte geschoben hat.

Während der Umsatz bei 300 °C linear mit der Verweilzeit ansteigt, ist bei 350 °C eine Sättigung zu beobachten. Abbildung 13 zeigt das Verhalten für ein Altspeisefett (UCO-6) und Rapsfettsäure.



**Abbildung 13 Umsatz gegenüber theor. Potenzial für UCO-6 und RFA-2 gegen die Verweilzeit für 350 °C, Zweistrang-Verfahren**

Der Einfluss der Temperatur wurde gesondert untersucht. Abbildung 14 zeigt den Umsatz als Funktion der Temperatur für ein Altspeisefett (UCO-6) und Rapsfettsäure (RFA-2) für eine Verweilzeit von 0,64 min (Durchsatz 1,5 ml/min). Auffällig ist eine lineare Abhängigkeit, während eine exponentielle erwartet wurde.



**Abbildung 14 Umsatz gegenüber Reaktortemperatur für UCO-4 und Rapsfettsäure für 16,7% (m/m) Methanol, Zweistrang-Verfahren**

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Umsätze gegenüber dem theoretischen Umsatzpotenzial für das Zweistrang-Verfahren tendenziell geringer ausfallen als im Einstrang-Verfahren. Ein möglicher Ansatz zur Interpretation dieser Ergebnisse ist die Betrachtung des molaren Verhältnisses von Rohstoff zu Methanol unter Berücksichtigung der theoretisch möglichen Reaktionen Umesterung und Veresterung.

Beim Rohstoff Altspisefett findet durch den hohen Anteil an Triglyceriden (95 - 96%) in erster Linie eine Umesterung statt. Diese Reaktion erfordert ein theoretisch molares Verhältnis von 3:1. Die Veresterung von Fettsäuren hingegen benötigt ein molares Verhältnis Methanol zu Fettsäure von 1:1. Eine Veresterung kann nur bei dem geringen Anteil von freien Fettsäuren (4 – 5 %) stattfinden.

Die Abschätzung der molaren Verhältnisse zwischen Methanol und der Rohstoffkomponente bei den unterschiedlich eingesetzten Massenverhältnissen an Methanol sind Tabelle 2 zu entnehmen.

**Tabelle 2 Molare Verhältnisse von Methanol zum Anteil freie Fettsäuren und Öl (Triglyceride) im Altspesiefett bei verschiedenen Versuchsansätzen**

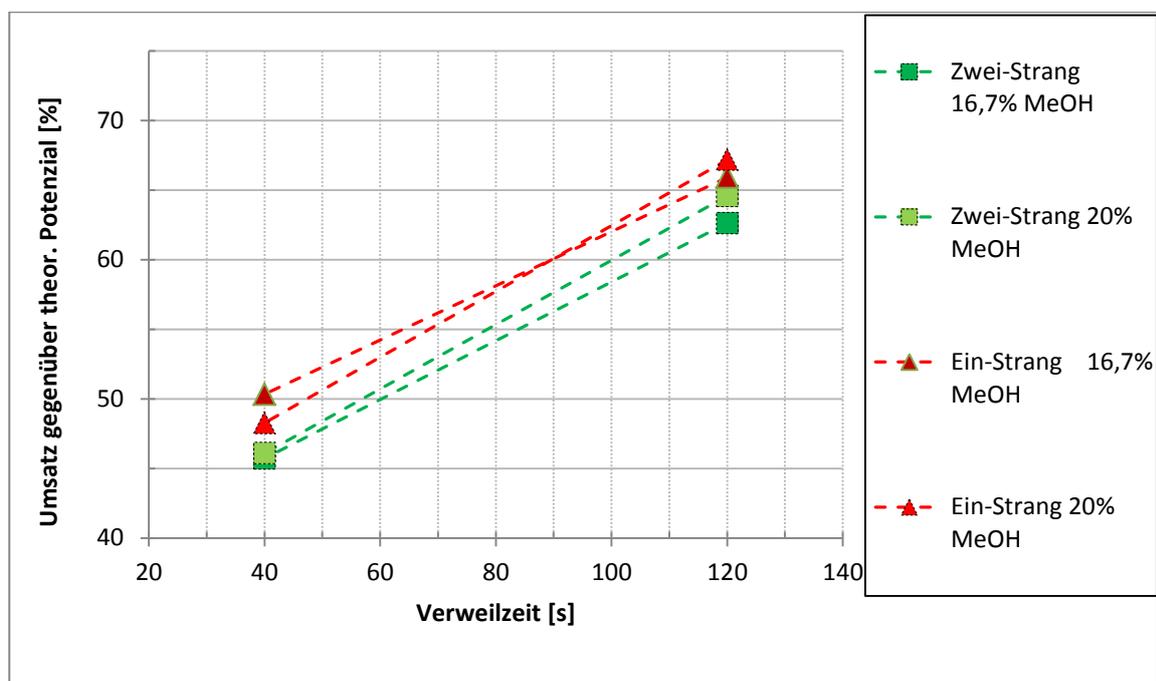
<b>Massenanteil Methanol bei Versuchen mit Altspesiefett in % (m/m)</b>	<b>molares Verhältnis Veresterung Methanol : FFA</b>	<b>molares Verhältnis Umesterung Methanol : Öl</b>
10,0	16,11	3,22
12,0	19,70	3,95
16,7	29,07	5,81

Die Abschätzung zeigt, dass die Umesterung unter den gewählten Versuchsbedingungen nahe der Stöchiometrie oder etwas darüber erfolgt. Pro Mol Triglycerid sind in dem Gemisch 3,2 bis 5,8 Mol Methanol vorhanden. Für hohe Umsätze (> 90 %) der Umesterung werden in der Literatur hauptsächlich Erfolge beschrieben, wenn die Reaktion weit überstöchiometrisch erfolgt. Viele Arbeiten erzielten ähnlich hohe Estergehalte bei vergleichbaren kontinuierlichen Bedingungen bei einem Methanol zu Öl Verhältnis um die 22:1[7]. Die Umsetzung der freien Fettsäuren erfolgt weit im überstöchiometrischen Bereich. Dies ist aber durch den hohen Methanol-Anteil im Vergleich zu dem niedrigen freien Fettsäure Gehalt zu begründen und spielt dadurch eine relativ geringe Rolle.

Beim Mischprodukt, welches hauptsächlich im Einstrang-Verfahren eingesetzt wurde, liegt das stöchiometrische Verhältnis für Um- und Veresterung insgesamt günstiger als im Zweistrang-Verfahren mit Altspesiefett, was eine Erklärung für die geringeren Umsätze sein kann. Ein weiterer Grund könnte in den Löslichkeiten liegen. Die Triglyceride lösen sich in Methanol aufgrund ihrer unpolaren Eigenschaften schlechter als die freien Fettsäuren. Hierdurch ist ein verringerter Massentransport zwischen den Edukten denkbar [8]. Da die Veresterung als einstufige Reaktion im Gegensatz zur dreistufigen Umesterung eine einfachere Reaktion darstellt, ist auch denkbar, dass die Umesterung nicht vollständig stattgefunden hat und daraus resultierend noch ein sehr hoher Anteil an Mono- und Diglyceriden im Produkt aus Altspesiefett vorhanden sind. Dass dennoch Umsätze bis zu 50 % und Estergehalte bis zu 40 % (m/m) erreicht wurden, spricht für einen Teilerfolg der Reaktionsführung. Vergleichbare Werte konnten in der Literatur bei ähnlichen Bedingungen mit solch niedrigen molaren Verhältnissen nicht gefunden werden.

Um einen möglichen Einfluss des Mischers beim Zweistrang-Verfahren (nur einfacher T-Mischer) gegenüber dem Einstrang-Verfahren (perfekte Vormischung in einem Behälter) zu untersuchen, wurde als Vergleichsedukt Rapsfettsäure ausgewählt (s. Tabelle 1). Sie ist mit

Methanol bei Raumtemperatur gut mischbar und weist im Vergleich zum Altspeisefett einen sehr hohen Gehalt an freien Fettsäuren von ca. 67 % (m/m) auf. In Abbildung 15 sind die Umsätze bei 350 °C von 16,7 % (m/m) und 20 % (m/m) Methanol im Ein- und Zweistrang Verfahren aufgetragen. Weder die unterschiedlichen Methanol-Anteile noch die unterschiedlichen Stränge hatten einen signifikanten Einfluss auf die Umsatzraten.



**Abbildung 15 Umsatz gegenüber dem theor. Potenzial als Funktion der Verweilzeit bei 350°C für Rapsfettsäure, Vergleich Ein-/Zweistrang-Verfahren**

Aus diesen Ergebnissen ist zu interpretieren, dass bei den gewählten Methanolkonzentrationen bei beiden Verfahren (Einstrang-/Zweistrang) scheinbar bevorzugt eine Veresterung stattfindet und damit bei Edukten mit höheren Gehalten an freien Fettsäuren tendenziell höhere Umsätze erzielt werden. Um die Bedingungen für die Umesterung zu optimieren, könnten weitere Versuche mit höheren Methanolgehalten durchgeführt werden. Diese Schlussfolgerungen bieten weitere Anhaltspunkte für die spätere Auslegung und die Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

### 2.8.5 Ergebnisse der In-situ-Messungen

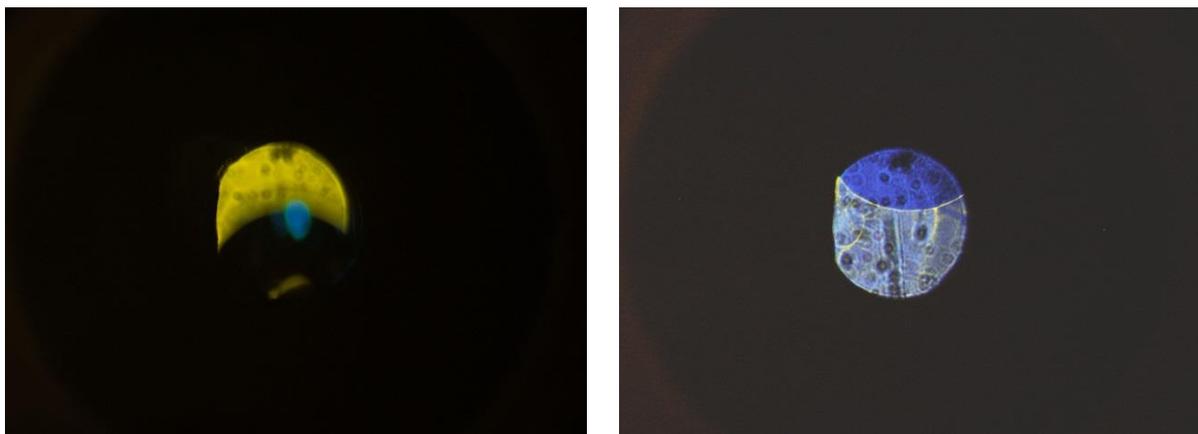
Zusätzlich zu den Untersuchungen mit dem fensterlosen Mikroreaktor und Analyse der Produkte am Ausgang mittels Gaschromatographie, wurden ganz zum Ende des Projektes in-situ Messungen im Mikroreaktor durchgeführt. Dazu wurde der Mikroreaktor mit Saphirfenstern verwendet, s. Abschnitt 2.4 und Abbildung 4. In der Messposition 1 kann man den Ein-

gang des Mikroreaktors beobachten, in Messposition 2 die Mitte und in Messposition 3 das Ende / Ausgang des Mikroreaktors; siehe auch gesamte Versuchsanordnung in Abbildung 7. In diesem Abschnitt sind zum einen Messungen beschrieben, wobei durch Beleuchtung des Mikrokanals und einer CCD-Kamera die Phasen im Inneren detektiert wurden. Zum anderen wurde die Strahlung des gepulsten Nd:YAG-Lasers (Abschnitt 2.6 und Abbildung 6) über die Saphirfenster in den Mikroreaktor fokussiert und das durch die Moleküle ausgesendete Raman-Streulicht detektiert. Als Edukte wurden in diesem Fall Methanol und raffiniertes Rapsöl verwendet.

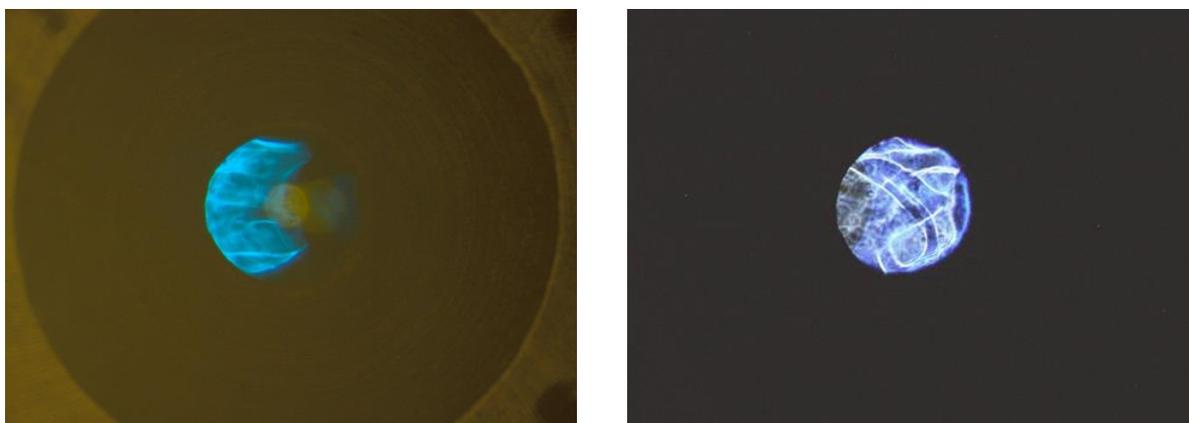
#### Visuelle Beobachtungen

Mit der Versuchsanordnung (Abbildung 7) kann man zum einen über die im Mikroskop eingebaute Halogenlampe und die CCD-Kamera in den Mikrokanal sehen und gleichzeitig damit die genaue Position des Laserspots berechnen. Dazu wurde die äußere Oberfläche einer Saphirscheibe scharf eingestellt und über die Brechungsindices von Saphir und den Medien im Mikrokanal die Position des Laserfokus berechnet. Dies ist wichtig, damit man mit dem Fokus nicht zu nah an die Innenseiten der Saphirfenster fokussiert und diese zerstört. Die Bildung der Phasen im Mikroreaktor kann man außer über die leicht unterschiedliche Rückreflexion noch besser im Durchlicht erkennen. Dazu wurde eine LED-Lampe auf der Gegenseite zum Mikroskopobjektiv angeordnet. Für sehr schnelle Bewegungen verschmieren jedoch die Bilder durch die Integrationszeit der CCD-Kamera (Millisekundenbereich). Deshalb wurde zusätzlich noch eine kleine Xenonblitzlampe (10  $\mu$ s Blitzdauer) verwendet und ein paralleler Strahl auf den Mikroreaktor gerichtet.

Zunächst wurde nur Methanol oder Öl bei 100 bar und Raumtemperatur durch den Mikroreaktor geleitet. Wie zu erwarten, ergab sich ein homogenes Bild. Abbildung 16 zeigt zwei typische Aufnahmen mit Reaktion bei 100 bar und 350 °C in Messposition 1 (Reaktoreingang), links mit LED, rechts mit Xenon-Blitzlampe. Das kreisförmige Beobachtungsfenster hat einen Durchmesser von 1 mm, was etwa der Mikrokanalbreite entspricht. Es ist praktisch immer eine Taylorströmung zu sehen. Dabei ist davon auszugehen, dass es sich bei der „Blase“ um die Öl-Phase handelt. Abbildung 17 zeigt zwei typische Aufnahmen bei 100 bar und 350 °C in Messposition 2 (Reaktormitte), links mit LED, rechts mit Xenon-Blitzlampe. Hier ist keine Taylorströmung mehr zu erkennen. Die Strömung ist sehr instationär.



**Abbildung 16** Phasen im Mikroreaktor bei 100 bar und 350°C am Eingang des Reaktors

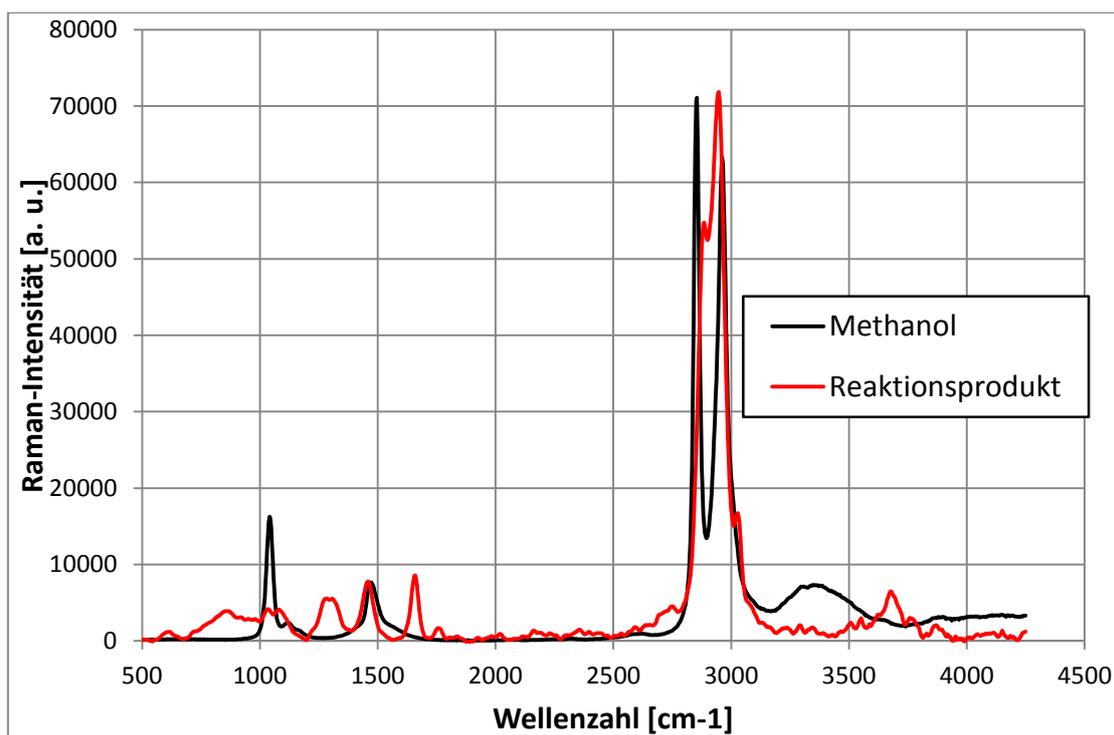


**Abbildung 17** Phasen im Mikroreaktor bei 100 bar und 350°C in der Reaktormitte

#### In-situ Raman-Messungen

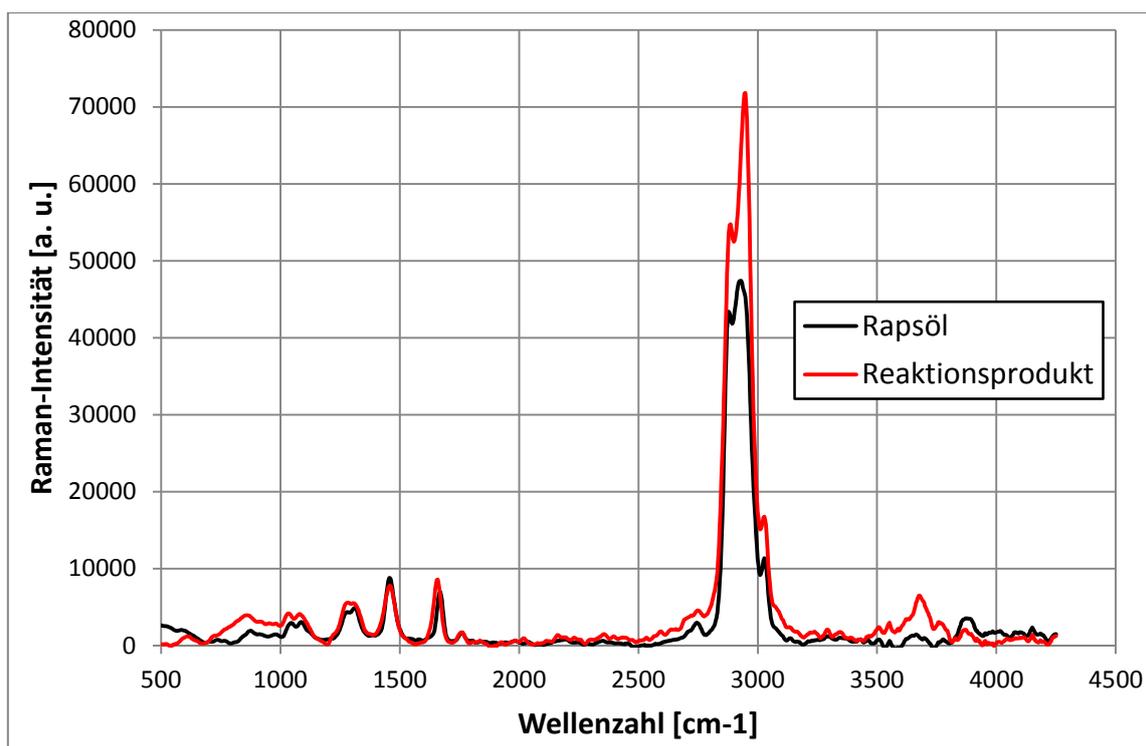
Für die Raman-Untersuchungen wurden Laserpulse (532 nm, 50 mJ, 5 Hz) in den Mikroreaktor fokussiert. Zunächst wurden die Edukte Methanol und Rapsöl allein bei 100 bar und Raumtemperatur im Mikroreaktor gemessen.

Anschließend wurden bei 100 bar und 350 °C Raman-Spektren im Inneren des Mikroreaktors gemessen. Abbildung 18 zeigt das Raman-Spektrum im Mikroreaktor an Position 2 (Mikrokanalmitte) und zum Vergleich das von reinem Methanol (Edukt) im Mikroreaktor. Der charakteristische Doppelpeak von Methanol bei  $2855\text{ cm}^{-1}$  und  $2965\text{ cm}^{-1}$  sowie die breite OH-Bande bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  sind im Reaktionsprodukt nicht zu erkennen. D. h. es ist kein Methanol mehr vorhanden oder mit einer Konzentration kleiner als ca. 10 %. Glycerin als Nebenprodukt einer Umesterung wurde auch untersucht. Die breite OH-Bande bei  $3360\text{ cm}^{-1}$  ist auch nicht sichtbar, d. h. es ist nicht vorhanden oder kleiner als 10 %.



**Abbildung 18 Raman-Spektrum vom Reaktionsprodukt im Mikroreaktor bei 100 bar und 350 °C und Vergleich mit reinem Methanol (Edukt) im Mikroreaktor**

Abbildung 19 zeigt das Raman-Spektrum im Mikroreaktor an Position 2 (Mikrokanalmitte) und zum Vergleich das von reinem Rapsöl (Edukt) im Mikroreaktor. Beide sind praktisch identisch, d. h. in der Mitte des Reaktors konnte bei dieser Messreihe nur Rapsöl festgestellt werden. Es ist vorgesehen, diesen Versuch zu wiederholen, da während der Messung der Reaktor an Position 1 (Reaktoreingang) undicht wurde und möglicherweise Methanol entweichen sein kann.



**Abbildung 19 Raman-Spektrum vom Reaktionsprodukt im Mikroreaktor bei 100 bar und 350 °C und Vergleich mit reinem Rapsöl (Edukt) im Mikroreaktor**

Fazit der in-situ Untersuchungen ist, dass es möglich ist einen Mikroreaktor mit Fenstern für Temperaturen bis 350 °C und Drucke bis 100 bar zu fertigen und das Innere eines Mikrokanals visuell und mittels Raman-Spektroskopie zu untersuchen.

### 2.8.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Ziel des Projektes aus Sicht des Antragstellers Biowerk Sohland GmbH war vor allem die Prüfung, ob der Einsatz der Mikroverfahrenstechnik in Verbindung mit der überkritischen Reaktionsführung in irgendeiner Weise eine wirtschaftliche Alternative zum klassischen Umessterungsprozess bietet. Der Denkansatz beruhte in erster Linie auf der Verbreiterung der Rohstoffbasis hin zu günstigeren Rohstoffen mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren und der Zielsetzung, dass kein Katalysator mehr notwendig ist und damit auch die Aufbereitung von Nebenproduktströmen entfallen kann.

Am Ausgangspunkt des Projektes vor Versuchsbeginn wurden durch die Projektteilnehmer theoretische Zielgrößen für das neue Verfahren aufgestellt. Diese sind in Eckpunkten in Tabelle 3 zusammengefasst. Für die ursprüngliche Betrachtung wurde von der Entwicklung eines autarken Verfahrens ausgegangen, welches den kompletten bisher geführten Prozess ersetzen kann.

**Tabelle 3 Gegenüberstellung Kernparameter klassisches Verfahren und Zielgrößen des neuen Verfahrens (BD = Biodiesel)**

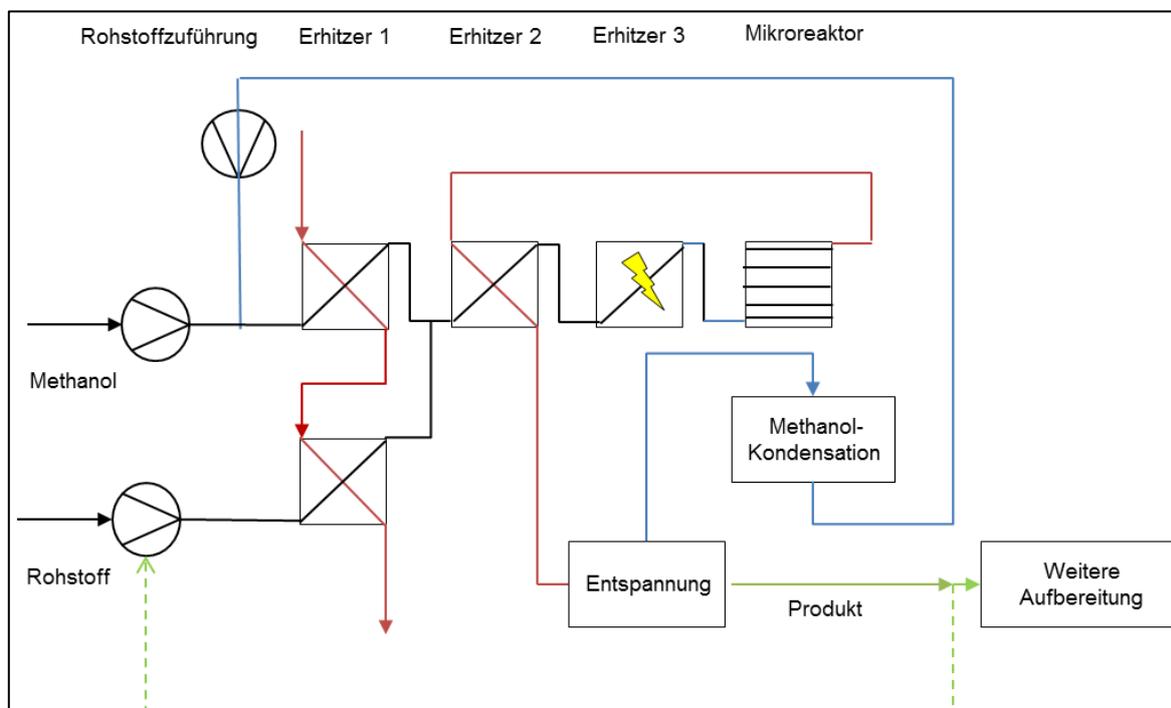
Parameter	klassisches Verfahren	Zielgrößen neues Verfahren	Einheit
Ausbeute	> 95	> 99	% (m/m)
Methanolbedarf	< 13	40	% (m/m)
Katalysatorbedarf	< 3	0	% (m/m)
Anfall Nebenprodukte	< 20	0	% (m/m)
Energiebedarf gesamt (elektrisch + thermisch)	< 60	<100	kWh/ t <sub>BD</sub>

Aus den Ergebnissen der durchgeführten Experimente wurden dann die folgenden Annahmen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung abgeleitet:

- Aufgrund der geringeren Umsätze beim Einsatz von typischen Altspeisefetten sollte man sich auf Edukte mit höherem Gehalt an freien Fettsäuren konzentrieren.
- Um das Rohstoffspektrum nicht zu stark einzuschränken, sollte das Zweistrang-Verfahren umgesetzt werden.
- Da der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Umsätze bei 16,7 - 20 % (m/m) Methanol nicht signifikant zunimmt, sollte die Betrachtung mit einem mittleren Methanoleinsatz von 12 % (m/m) durchgeführt werden.
- Ein Druck von 100 bar und die Temperatur von 350°C sollen als Reaktionsbedingungen angenommen werden.
- Als mittlere Verweilzeit werden 2 - 5 Min angenommen.
- Die Ausbeute des neuen Verfahrens ist stark rohstoffabhängig und liegt bei Altspeisefett bei maximal 40 %, bei Rohstoffen mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren bei bis zu 70%.

Des Weiteren wurde als Grundlage für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ein Verfahrensschema entwickelt, welches in vereinfachter Form in Abbildung 20 dargestellt ist. Um die überkritischen Bedingungen der Rohstoffmischung vor allem hinsichtlich der Temperatur zu erzielen, wird von einer dreistufigen Erwärmung ausgegangen. In den Erhitzern 1 wird zunächst ein bereits vorhandener Wärmeträger (Thermoöl) eingesetzt, um die Edukte auf eine Temperatur von  $T_1 = 80-100^\circ\text{C}$  zu bringen. Anschließend soll eine Wärmerückgewinnung mit Hilfe eines hocheffizienten Mikrowärmetauschers aus den Endprodukten aus dem Mikroreaktor stehen und das Reaktionsgemisch auf Minimum  $T_2 = 300^\circ\text{C}$  bringen. Die letzte Stufe stellt ein elektrischer Erhitzer dar, der das Reaktionsgemisch auf die Zieltemperatur  $T_3 = 350$

°C aufheizt und vor allem für den Anfahrprozess zur Einstellung der Reaktionsbedingungen notwendig ist.



**Abbildung 20 Vereinfachtes Verfahrensschema zur Biodieselherstellung unter überkritischen Bedingungen**

Das Reaktionsprodukt wird nach der Wärmerückgewinnung auf Normaldruck entspannt, wobei das Restmethanol zurückgewonnen und das Produkt abgeschieden wird. Die gestrichelte Linie stellt die Möglichkeit dar, dass gewonnene Rohprodukt erneut in den Kreislauf zu führen. Im Anschluss steht eine weitere Aufbereitung des Produktes zur Entfernung von entstandenem Wasser (Trocknung) oder anderen Nebenprodukten (Destillation).

Da der thermische Leistungsbedarf des neuen Verfahrens überwiegend über Wärmerückgewinnungsprozesse abgedeckt werden soll, ist vor allem der elektrische Leistungsbedarf der letzten Erhitzerstufe maßgeblich für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung. Der Energiebedarf des klassischen Verfahrens ist stark technologieabhängig. Bei der Biowerk Sohland GmbH wird bereits mit umfangreichen Wärmerückgewinnungsprozessen gearbeitet, die Reaktionstemperatur liegt bei circa 50°C und der Prozess wird unter Normaldruck geführt. Daraus resultiert ein Gesamtenergiebedarf von <math>< 60 \text{ kWh/t}\_{\text{BD}}</math>.

Neben dem Energiebedarf ist die Ausbeute ein entscheidender Faktor für die wirtschaftliche Bewertung eines Verfahrens. Diese wird bei dem überkritischen Verfahren und unter Be-

rücksichtigung eines einzigen Reaktordurchlaufs als deutlich geringer angesehen als beim bereits optimierten klassischen Verfahren.

Die Wirtschaftlichkeit eines neuen Verfahrens wurde zum einen für einen autarken Prozess betrachtet als auch für ein integriertes Verfahren, bei dem Mischprodukte aus dem bestehenden Prozess oder zusätzliche Rohstoffe mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren ergänzend eingesetzt werden können. Der gravierendste Unterschied der beiden Betrachtungsarten liegt in den jährlichen Durchsätzen und damit dem Energiebedarf. Die Biowerk Sohland GmbH produziert aktuell ca. 80.000 t Biodiesel am Standort, die auch mit dem neuen Verfahren erzeugt werden sollten. Beim integrierten Prozess ginge es vorrangig um die Behandlung eines Nebenstroms von circa 5 % der Produktionskapazität, der im Moment die Ausbeuteverluste darstellt. Bei der Kalkulation der Erzeugungskosten wurde auf marktübliche Preise für Roh- und Hilfsstoffe sowie Energie- und Gemeinkosten zurückgegriffen. In Tabelle 4 werden die beiden Varianten gegenübergestellt.

**Tabelle 4 Gegenüberstellung der Wirtschaftlichkeit der neuen Verfahrensvarianten**

	<b>autarker Prozess überkritisch</b>	<b>integrierter Prozess überkritisch</b>
Rohstoff	Rapsfettsäure	Mischprodukte
Menge Produkt in t/a	80.000	2.500
Ausbeute in %	70	70
Gesamtenergieaufwand in kWh/t <sub>BD</sub>	239,15	229,15
Erzeugungskosten in €/t <sub>BD</sub> *	188,07	186,57
Rohstoffkosten in €/t	450,00	150,00
Rohertrag in €/t	- 807,57	193,43
Investitionskosten in €	1.000.000,00	600.000,00
Amortisationszeit in a	-	1,24

**\*Die Erzeugungskosten enthalten Kosten für Methanol, Katalysator, Additivierung, Energie und Gemeinkosten**

Trotz des deutlich höheren Gesamtenergiebedarfes des neuen Verfahrens gegenüber der klassischen Umesterung bei der Biowerk Sohland GmbH, der aber wie diskutiert überwiegend über vorhandene thermische Energie gedeckt werden kann, ergibt sich für die Betrachtung des integrierten Prozesses eine positive Wirtschaftlichkeit mit einer kurzen Amortisationszeit. Dies ist vor allem dadurch begründet, dass die Rohstoffkosten für das integrierte Verfahren deutlich geringer sind. Hier muss lediglich ein Nebenstrom des derzeitigen Verfahrens nach bekannten Prozessen vorbereitet werden. Außerdem sind die Investitionskosten für das integrierte Verfahren aufgrund der geringeren Reaktorgröße, Pumpenleistung und

ähnlichem deutlich geringer. Im Verhältnis zur klassischen Umesterung, bietet das überkritische Verfahren vor allem Potenzial durch die Einsparung von Katalysator, was den höheren Energiebedarf nahezu ausgleicht.

Das Ergebnis der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung war durchaus überraschend und die Projektpartner haben es sich zum Ziel gesetzt, im Nachgang zu dem durchgeführten Projekt intensiv an der detaillierten Betrachtung und Auslegung des neuen Verfahrens weiterzuarbeiten.

## **2.9 Öffentlichkeitsarbeit / Veröffentlichungen / Vorträge**

Die Forschungsarbeiten innerhalb dieses Projektes bezogen sich auf die Entwicklung und Anwendung der neuartigen in-situ Raman-Messtechnik für Mehrphasenströmungen, die Entwicklung und Fertigung von neuen Mikroreaktoren und die Untersuchung der Biodieselherstellung mit überkritischem Methanol durch Anwendung der beiden Entwicklungen (Raman, Mikroreaktoren).

### Veröffentlichungen:

1. D. Schurr, J. Guhathakurta, S. Simon, G. Rinke, R. Dittmeyer.  
Characterization of a Raman spectroscopy and holographic system for gas-liquid flows in microchannels, *Chemical Engineering & Technology* 2017, 40(8), 1400–1407
2. J. Guhathakurta, D. Schurr, G. Rinke, R. Dittmeyer, S. Simon,  
Simultaneous in situ characterisation of bubble dynamics and a spatially resolved concentration profile: a combined Mach–Zehnder holography and confocal Raman-spectroscopy sensor system, *J. Sens. Sens. Syst.* 2017, 6, 223-236

### Vorträge:

1. G. Rinke, J. Kiehl, F. Rinkewitz, R. Dittmeyer, C. Protze, H. Holpe.  
New process to produce biodiesel of waste cooking oil with supercritical methanol in a microreactor, 2nd Green & Sustainable Chemistry Conference, 14. – 17. Mai 2017, Berlin
2. D. Schurr, D. Rieder, G. Rinke, R. Dittmeyer.  
Influence of hydrodynamics on reaction progress of CO<sub>2</sub> absorption in caustic soda in Taylor flow regime in microchannels by means of spatially and temporally resolved in-situ laser Raman spectroscopy, 10th World Congress of Chemical Engineering, Barcelona, Spain, 1st - 5th October, 2017
3. G. Rinke, D. Schurr, R. Dittmeyer.  
Spektroskopische in-situ-Messtechniken und Anwendungen in der Mikroverfahrenstechnik, Colloquium of Optical Spectrometry (COSP) 2017, Berlin, 27th to 29th November 2017

4. G. Rinke, D. Schurr, R. Dittmeyer.  
Laser-spektroskopische Methoden zur Konzentrationsbestimmung unter Prozessbedingungen, Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg, 2.-4. Mai 2016
5. D. Schurr, G. Rinke, R. Dittmeyer.  
Application of spatially resolved in-situ laser Raman spectroscopy to measure the concentration in the liquid slugs of Taylor flows, 14th International Conference on MicroReaction Technology, Sept. 12-14, 2016, Beijing, China
6. D. Schurr, J. Guhathakurta, Y. Baroud, S. Simon, G. Rinke, R. Dittmeyer.  
Local concentration measurements in the wake of bubbles based on in-situ Raman spectroscopy and statistical analysis, 9th International Conference on Multiphase Flow, May 22nd –27th 2016, Firenze, Italy

### 3 Fazit / Ausblick

Im Rahmen des DBU-Projektes 31249/01-31 wurde in Zusammenarbeit des Biodieselproduzenten Biowerk Sohland GmbH und dem Karlsruher Institut für Technologie untersucht, ob der Einsatz von Mikroverfahrenstechnik in Kombination mit überkritischem Methanol eine mögliche Alternative zum klassischen Biodieselherstellungsprozess bietet.

Für diesen Zweck wurden mehrere Mikroreaktoren konzipiert und gefertigt, die bis 200 bar und 400 °C einsetzbar sind. Die Produktanalyse erfolgte mittels Gaschromatographie. Weiterhin wurde ein Raman-System mit einem gepulsten Hochleistungslaser weiterentwickelt, dessen Strahlung in Mikrokanäle fokussiert werden kann. Zusätzlich konnte das Innere des Mikroreaktors mit verschiedenen Lichtquellen und einer CCD-Kamera beobachtet werden.

Mit diesen Mikroreaktoren wurden zahlreiche Reaktionen von verschiedenen Rohstoffen, hauptsächlich Altspeisefette, mit Methanol und ohne Katalysatoren durchgeführt. Dazu wurde bei 100 bar Betriebsdruck gearbeitet, die Temperatur zwischen 300 °C bis 400 °C variiert, Methanolkonzentrationen zwischen 10 % bis 20 % (m/m) verwendet und Verweilzeiten von 40 s bis 10 min eingestellt. Daraus konnten optimale Parameter für einen späteren Produktionsreaktor ermittelt werden. Die gemessenen Umsätze sind zwar deutlich geringer als beim klassischen Umesterungsverfahren mit Katalysator, dafür können aber Rohstoffe mit hohem FFA-Gehalten eingesetzt werden. Eine Analyse des Energieeinsatzes und der Ausbeuten zeigt, dass das neue Verfahren insbesondere für einen integrierten Prozess, bei dem Mischprodukte aus dem bestehenden Prozess oder zusätzliche Rohstoffe mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren ergänzend eingesetzt werden können, wirtschaftlich geeignet ist und sich die Investitionskosten in kürzester Zeit amortisieren würden.

Auf Basis dieser Ergebnisse ist an die Auslegung und Fertigung eines Produktionsreaktors einschließlich Wärmerückgewinnung gedacht. Eine Möglichkeit zur Realisierung eines Vorwärmers besteht im Einsatz von Strömungselementen (SLE) als Gegenstromwärmeübertrager. SLE-Elemente sind dünnwandige Bauteile, die in einen Strömungskanal (z. B. Rohr) eingebaut werden. Die Aufgabe der Strömungselemente ist es, die Strömungsführung in einem Kanal so zu gestalten, dass ein Fluidstrom in Teilströme aufgeteilt wird und diese Teilströme abwechselnd an die Wand des Strömungskanals geführt werden. Dadurch können Austauschvorgänge mit der Kanalwand und/oder zwischen den Teilströmen (programmiert) ablaufen [9]. Solche SLE-Elemente können am Institut für Mikroverfahrenstechnik kos-

tengünstig mittels 3D-Druck hergestellt werden. Im Gegensatz zu konventionellen Doppelrohrwärmeübertragern wird ein sehr guter Wirkungsgrad bei stark reduzierter Länge erreicht.

Weiterhin ist vorgesehen, die in-situ Untersuchungen (visuelle Beobachtung der Phasen und Raman-Spektroskopie) im Rahmen des F&E-Programms des KIT fortzusetzen.

## Literaturangaben

- [1] Dan Zeng et al.; Appl Biochem Biotechnol (2014) 174:1484–1495
- [2] Rohidas Bhoi et al.; International Journal of Chemical Reactor Engineering 2014; 12(1): 47–62
- [3] Jochen Schürer et al.; CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS VOL. 37, 2014
- [4] Hawash et al., Fuel 88, 2009, 579–582
- [5] Saka et al., Fuel 80, 2001, 225-231
- [6] Ong et al.; Energy 57, 2013, 615-623
- [7] Bunyakiat et al.: Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. Energy & Fuels. 2006. 20: 812-817
- [8] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S. 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. Bioresource Technology. 91: 283-287.
- [9] Hensel, A.; Hansjosten, E.; Wenka, A.; Benzinger, W.; Dittmeyer, R.;  
Jahrestreffen der ProcessNet-Fachgruppen Hochdruckverfahrenstechnik (HDVT),  
Mikroverfahrenstechnik (MIKRO), Molekulare Modellierung (MOL), Frankfurt am Main, 8.  
- 10. März 2017