

Abschlußbericht

zum Fördervorhaben der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

„Machbarkeitsstudie zur mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien“

- Darstellung der erzielten Ergebnisse -

Aktenzeichen: 22447 - Referat 31(Umweltchemie)
Auftragnehmer: Fraunhofer Institut für Chemische Technologie
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7
76327 Pfinztal
Kooperationspartner: - Friedrich-Schiller Universität Jena,
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
- Muegge GmbH, Reichelsheim
- Baerlocher GmbH, Unterschleißheim
- Biorefinery.de GmbH, Potsdam
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2005 bis 31.12.2005
Berichtszeitraum: 01.01.2005 bis 31.12.2005


Fraunhofer Institut
Chemische Technologie



The logo for Muegge consists of the word 'MUEGGE' in blue capital letters, enclosed in a blue rounded rectangle.


biorefinery.de
research development
transfer company

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **22447**Referat **31**Fördersumme: **119.860,00 €**

Antragstitel **Machbarkeitsstudie zur mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien**

Stichworte Nachwachsende Rohstoffe, Verfahren, Chemikalie, Produkt, Green Chemistry, Chemie

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
1 Jahr	1.1.2005	31.12.2005	

Zwischenbericht: 31.6.2005

Bewilligungsempfänger Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT)
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7
76327 Pfinztal

Tel 07 21/46 40-173
Fax 07 21/46 40-552

Projektleitung:
Rainer Schweppe

Bearbeiter:
Rainer Schweppe

Kooperationspartner

- Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC)
- Baerlocher GmbH, Unterschleißheim
- Biorefinery.de GmbH, Potsdam

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Als wesentliche Ziele unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten gelten die Schonung der Ressourcen durch Verwendung nachwachsender Rohstoffe, die Begrenzung der Emissionen und die Begrenzung von Umweltrisiken. Eine Maßnahme stellt in diesem Zusammenhang die so genannte reaktionstechnische Verfahrensüberarbeitung durch den Einsatz von alternativen Reaktionspartnern bzw. Rohstoffen (nachwachsende Rohstoffe wie natürliche Fette und Öle, Zucker, Stärke oder Cellulose), die Erarbeitung alternativer Synthesewege (katalytische oder biochemische Prozesse), der Einsatz alternativer Lösungsmittel (überkritische Fluide) oder der Einsatz alternativer Reaktortypen einschließlich alternativer Formen des Energieeintrags dar. An dieser Stelle setzt das vorgeschlagene Vorhaben an, indem es nachwachsende Rohstoffe als Rohstoff und Wasser als Lösungsmittel verwendet. Darüber hinaus werden alternative Formen des Energieeintrags wie Mikrowellen und Ultraschall eingesetzt, um eine schonende Umsetzung der Edukte bei der Produktherstellung zu garantieren. Ziel des vorgeschlagenen Vorhabens ist die Entwicklung neuartiger Prozesse zur ressourceneffizienten Herstellung von chemischen Produkten durch Verwendung nachwachsender Rohstoffe als Rohstoffbasis und neuer Reaktoren, die den nichtklassischen Energieeintrag durch Mikrowellen oder Ultraschall nutzen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

1. Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Mikrowellen und Ultraschall

In diesem Arbeitspaket sollen zunächst die dielektrischen Eigenschaften der Edukte, die Grundlagen für die Dispergierbarkeit von Zuckerlösungen bzw. Fett/Wasser-Mischungen mittels Ultraschall und die mikrowellengesteuerte Erwärmung wässriger Zucker- bzw. Fettgemische im Hinblick auf die hydrothermale Umsetzung unter erhöhtem Druck untersucht werden.

2. Grundlegende Untersuchungen zur Hydrothermolyse von Zuckern und Fetten

In diesem Arbeitspaket erfolgt zunächst die Integration der Mikrowellenkavität und des Ultraschalldispersors. Anschließend sollen Versuche zur Hydrothermolyse von Glucose und Fructose bzw. zur Fettspaltung unter Variation der Parameter Druck, Temperatur, Verweilzeit und Konzentration durchgeführt werden. Die Darstellung der bevorzugten Reaktionspfade soll durch eine reaktionstechnische Auswertung basierend auf der Bilanzierung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute erfolgen. Nach Spaltung der Zucker bzw. Fette erfolgen die Charakterisierung der gebildeten Produkte und die Produktabtrennung.

Ergebnisse und Diskussion

Die Machbarkeitsstudie zum Thema „Mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien“ hatte sich zum Ziel gesetzt, Pflanzenfett und auch Zucker mit Hilfe von Wasser hydrothermal in chemisch wichtige Zwischenprodukte zu spalten und aufzutrennen. Hierbei wurde für den alternativen Energieeintrag ein neuer Hochdruckmikrowellenreaktor entwickelt, der eine kontinuierliche Umsetzung der Edukte bei der Produktsynthese ermöglicht. Die dielektrischen Funktionen der Eduktmischungen konnten sowohl für die Zucker als auch die Fette bestimmt werden. Die Laborversuche zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) aus Fructose haben gezeigt, dass es durch den Einsatz stark saurer Ionenaustauscher möglich ist, diese Reaktion bei akzeptablen bzw. optimierbaren Ausbeuten auch unter nicht überkritischen Bedingungen durchzuführen. Der Einsatz alternativer Lösungsmittel, wie z.B. ionischer Flüssigkeiten, ergab erste viel versprechende Ergebnisse bezüglich der HMF-Ausbeute. Im Technikumsmaßstab konnten bei klassischer Reaktionsführung (beheiztes Strömungsrohr) HMF-Ausbeuten von über 38 % erzielt werden.

Die Laborversuche zur Emulgierung von Fett verliefen äußerst erfolgreich. Mit der entwickelten Ultraschallapparatur war es möglich, im Labormaßstab kontinuierlich Fett-Wasser-Emulsionen zu erzeugen, um diese einer weiteren Reaktion in der Mikrowelle zuzuführen. Dazu sind allerdings noch weiterführende Optimierungen notwendig. Erste Ergebnisse zur hydrothermalen Spaltung dieser Emulsion deuten auf einen vollständigen Umsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen hin, wobei noch einige analytische Fragestellungen eingehender untersucht werden müssen. Im Technikumsmaßstab konnte bei klassischer Rohreaktor-Fahrweise als optimaler Fettspaltbereich 350 °C bei einer Verweilzeit von 900 Sekunden identifiziert werden. Hierbei erreicht die Glycerinausbeute bei hoher Selektivität ihr Maximum. Die hydrierende Spaltung, d.h. die gleichzeitige Spaltung und Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, konnte hingegen bisher noch nicht optimiert werden. Erste Versuche zeigen die Machbarkeit, allerdings müssen aufgrund der Komplexität technische Veränderungen an der Anlage vorgenommen werden. Im Technikumsbereich konnte ein neues Reaktorsystem eines hochdruckbetriebenen, kontinuierlichen Mikrowellendurchflussreaktors mit einer Pulsleistung von 3500 Watt erfolgreich in Betrieb genommen werden, allerdings nur, aufgrund von Dichtigkeitsproblemen der Bornitrid-Abdichtung, mit einer begrenzten Standzeit.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Projektergebnisse wurden und werden im Rahmen von Vorträgen auf nationalen und internationalen Tagungen auszugsweise präsentiert. Darüber hinaus besteht für interessierte Kreise die Möglichkeit, sich über die verwendeten Anlagen und Verfahren bei den Projektpartnern im Rahmen der bestehenden Verträge zu informieren.

Die in diesem Projekt erarbeitenden Ergebnisse stellen für alle Partner einen wichtigen Zwischenschritt auf dem Weg von grundlagenorientierten Arbeiten zur konkreten Umsetzung in die Praxis (Technologietransfer) dar. Die Ergebnisse bilden die Basis für weitere Aufträge aus der Wirtschaft und damit zur konkreten Umsetzung in neue Produkte oder Verfahren.

Den Projektpartnern nutzen die erhaltenen Ergebnisse zur Entwicklung neuer Verfahren, die nachwachsende Rohstoffe als Quellen verwenden, sowie für die Herstellung von Produkten auf der Basis der bei den hydrothermolytischen Prozessen erhaltenen hochfunktionalisierten organischen Zwischenprodukte.

Fazit

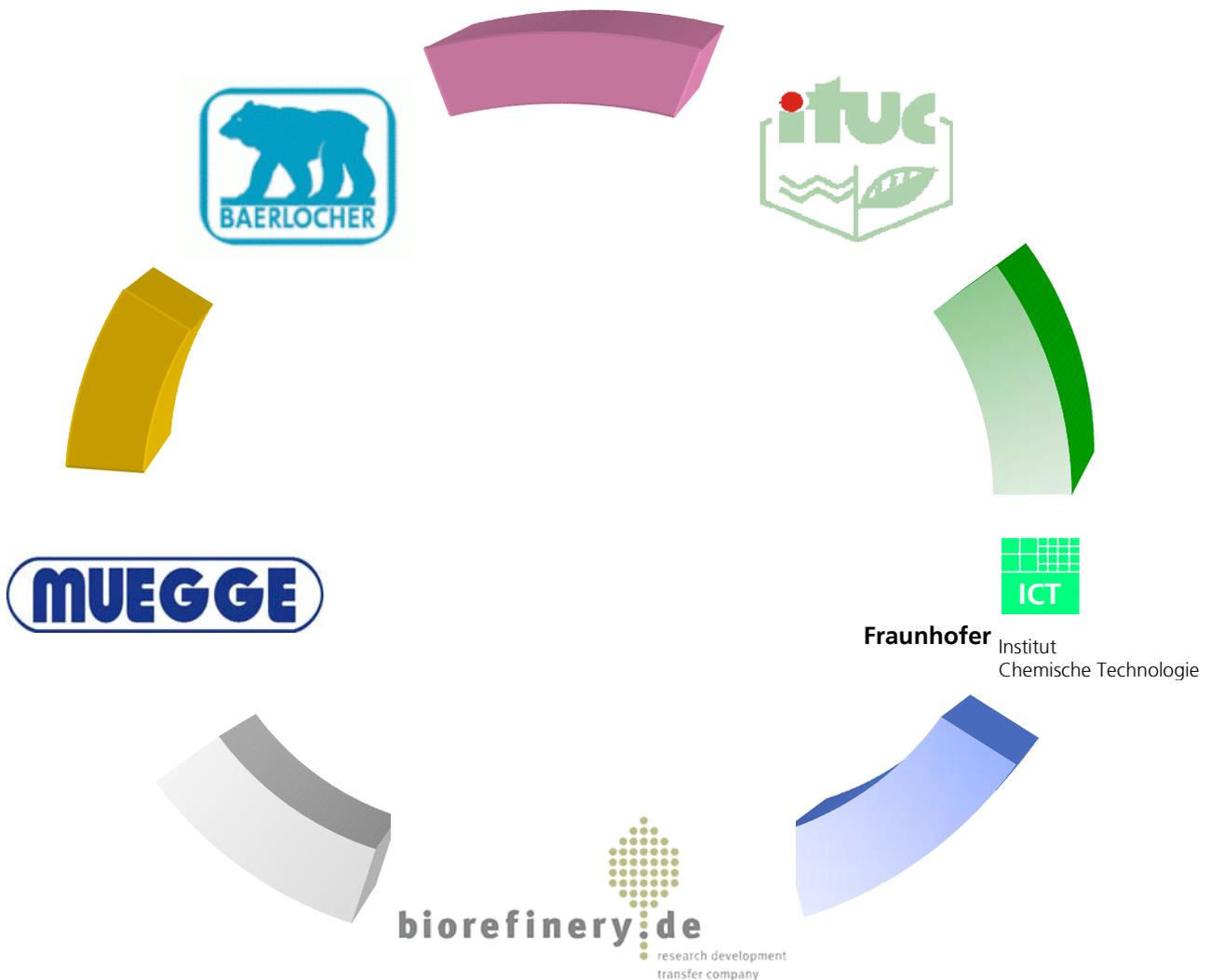
Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zeigen, dass sowohl im Labor- als auch Technikumsmaßstab bereits sehr aussichtsreiche Ergebnisse zur mikrowellen- und ultraschallassistierten Umsetzung von Zuckern und Fetten in neue Produkte erzielt werden konnten. Es wurden Lösungen und auch neue Ideen hinsichtlich der Synthesestrategien und Reaktorsysteme entwickelt, die es weiter zu optimieren gilt. Erste Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zeigen, dass im Falle der HMF-Synthese Herstellungskosten im Bereich von 1-2 Euro pro Kilogramm, je nach Rohstoffpreis, realistisch sind. Auch im Falle der einstufigen, hydrierenden Fettspaltung ist ein Energieeinsparpotenzial von rund 50 % zu erwarten. Technische Umsetzungen können erst nach erfolgreichen Tests im Technikumsmaßstab erfolgen. Die Optimierung dieser neuartigen zucker- bzw. fettbasierten Synthesen und den dazugehörigen Reaktorsystemen ist das Ziel des beantragten Folgevorhabens.

Abschlußbericht

zum Fördervorhaben der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

„Machbarkeitsstudie

zur mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung organischer Zwischenprodukte und Feinchemikalien“



Beteiligte Arbeitsgruppen und Ansprechpartner

1. Fraunhofer Gesellschaft:

Dipl.-Chem. Rainer Schweppe
Dr. Rudolf Emmerich
Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT)
Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7
76327 Pfinztal-Berghausen
Tel.: 0721 4640 173
Fax: 0721 4640 111
E-mail: rs@ict.fhg.de

2. Universität Jena

Prof. Dr. Bernd Ondruschka
Institut für Technische Chemie und Umweltchemie, Friedrich Schiller Universität Jena
Lessingstr. 12
07743 Jena
Tel.: 03641/9 48400
Fax: 0361/9 48402
E-mail: bernd.ondruschka@uni-jena.de

3. Baerlocher GmbH

Dr. Jürgen Hauk
Dr. Frank Reichwald
Baerlocher GmbH
Freisinger Str. 1
85716 Unterschleißheim
Tel.: 089/14373-275
Fax: 089/14373-5275
E-mail: reichwald.frank@baerlocher.com

4. Biorefinery GmbH

Dipl.-Chem. Michael Kamm
Biorefinery.de GmbH
Stiftstr. 2
14471 Potsdam
Tel.: 03328 / 332220
Fax: 03328 / 332222
E-mail: office@biorefinery.de

5. Muegge GmbH

Dr. Thomas Baumgärtner
Muegge GmbH
Hochstraße 4-6
64385 Reichelsheim
Tel.: 06164 930727
E-mail: baumgaertner@muegge.de

Inhaltsverzeichnis

1.	ZUSAMMENFASSUNG	1
2.	PROJEKTZIELE	2
3.	DARSTELLUNG DER ERHALTENEN ERGEBNISSE	4
3.1	Bestimmung der dielektrischen Funktion der Reaktionsmischungen als Funktion des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung	6
	3.1.1 <i>Bestimmung der dielektrischen Funktion</i>	6
	3.1.2 <i>Messergebnisse der dielektrischen Funktion von Wasser/Zucker- sowie Wasser/ Pflanzenfett-Mischungen</i>	8
3.2	Hydrothermolyse von Fructose im Labormaßstab mittels Mikrowellen	10
	3.2.1 <i>Synthese von Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose</i>	10
	3.2.1.1 <i>Methodenübersicht</i>	10
	3.2.1.2 <i>Klassische HMF-Synthese mittels DMSO</i>	12
	3.2.1.3 <i>Einsatz katalytisch aktiver Ionenaustauscher</i>	15
	3.2.1.4 <i>Einsatz von ionischen Flüssigkeiten</i>	21
	3.2.2 <i>Mikrowellen gesteuerte Synthese von HMF im Labor</i>	23
	3.2.3 <i>HMF-Analytik</i>	24
3.3	Hydrothermale Spaltung von Fetten im Labormaßstab	27
	3.3.1 <i>Methodenübersicht</i>	27
	3.3.2 <i>Vorversuche mit Ultraschall</i>	27
	3.3.3 <i>Herstellung einer Fett-Wasser-Emulsion</i>	28
	3.3.4 <i>Versuche zur Fettspaltung</i>	29
	3.3.5 <i>Analytik</i>	32
3.4	Aufbau der Technikumsanlage	34
	3.4.1 <i>Untersuchungen zur Hydrothermolyse von Fructose und Glucose</i>	35
	3.4.2 <i>Untersuchungen zur Hydrothermolyse von Pflanzenfetten</i>	40
	3.4.3 <i>Aufbau und Integration eines kontinuierlichen Mikrowellenreaktors</i>	46
	3.4.3.1 <i>Versuche mit dem Mikrowellenreaktor</i>	47
4.	FAZIT, AUSBLICK UND AUSSAGEN ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT BEIDER PROZESSE	50
5.	ANHANG	61
5.1	Literaturrecherche	61
5.2	Literaturübersicht	62

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der zu untersuchenden Reaktionen	2
Abbildung 2: Synthesebausteine auf Basis von Hydroxymethylfurfural	3
Abbildung 3: Produktziele des Vorhabens	4
Abbildung 4: Skizze des geplanten Hydrothermalreaktors	5
Abbildung 5: Konzept des integrierten Reaktors	5
Abbildung 6: Feldverteilung und Probe	6
Abbildung 7: Rechteckresonator mit Probenhalter und Heizung	6
Abbildung 8: Bild der Versuchsanordnung	7
Abbildung 9: Resonanzkurve des leeren und gefüllten Resonators	7
Abbildung 10: Realteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fructose-Mischungen	8
Abbildung 11: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fructose-Mischungen	9
Abbildung 12: Realteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fett-Mischungen	9
Abbildung 13: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fett-Mischungen	10
Abbildung 14: Reaktionsschema zur Herstellung von HMF aus D-Fructose	11
Abbildung 15: Chromatogramm (HPLC-UV) eines DMSO-Versuchs	12
Abbildung 16: Turn Over Number für die $AlCl_3$ katalysierte Herstellung von HMF	13
Abbildung 17: Turn Over Number für die VPO katalysierte Herstellung von HMF	14
Abbildung 18: Turn Over Number für Oxalsäure katalysierte Herstellung von HMF	14
Abbildung 19: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher Wofatit KPS, Wofatit OK 80 und Wofatit CA 20	15
Abbildung 20: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher Wofatit, Amberlyst, Amberlite, Lewatit und DOWEX	16
Abbildung 21: HMF-Ausbeute nach 1,5 h bei Verwendung unterschiedlicher Massen der Ionenaustauscher Wofatit KPS und Amberlite IR 120	17
Abbildung 22: HMF-Ausbeute nach 3,0 h bei Verwendung unterschiedlicher Massen der Ionenaustauscher Wofatit KPS und Amberlite IR 120	18
Abbildung 23: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher und unterschiedlichen Reaktionszeiten	18
Abbildung 24: Typisches Chromatogramm (HPLC-UV): Produkte der Umsetzung von Fructose mit Amberlite IR 120	19
Abbildung 25: Produkte der Oxidation von HMF	20
Abbildung 26: Vergleich der HMF-Ausbeuten bei der Wiederverwendung der stark sauren Ionenaustauscher nach vorheriger Regeneration	20
Abbildung 27: Ionische Flüssigkeiten für die Umsetzung von Fructose zu HMF	21
Abbildung 28: Versuchsaufbau für die kontinuierlichen Mikrowellenversuche	23
Abbildung 29: Glasreaktor für die kontinuierlichen Versuche	24
Abbildung 30: ELSD-Kalibration von Fructose im Bereich von 0,5 bis 110 g/l	26
Abbildung 31: UV-DAD-Kalibration von HMF im Bereich von 1 bis 51 mg/l	26
Abbildung 32: Herstellung einer Fett-Wasser-Emulsion	27
Abbildung 33: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur hydrothermalen Spaltung von Fett	28
Abbildung 34: Temperaturgradienten bei der Beschallung von 8 l Wasser im Ultraschallreaktor SR 41040 bei unterschiedlichen Leistungsstufen	29
Abbildung 35: Bildung freier Fettsäuren bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett bei Temperaturen von 260 und 280 °C im Mikrowellensystem Synthos 3000	30
Abbildung 36: Bildung freier Fettsäuren bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett bei Temperaturen von 260 und 280 °C im Mikrowellensystem Synthos 3000	31

Abbildung 37: Bildung von Glycerin bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett bei einer Temperatur von 260°C im Mikrowellensystem Synthos 3000	32
Abbildung 38: UV/VIS-Kalibration von Glycerin im Bereich von 0 bis 0,08 mg/ml	33
Abbildung 39: Mischpunkt vor dem Reaktor	35
Abbildung 40: Wasservorwärmer	36
Abbildung 41: Fließbild der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Hydrothermolyse	37
Abbildung 42: HPLC-Chromatogramm einer Produktprobe	38
Abbildung 43: 5-HMF-Ausbeute als Funktion der Versuchstemperatur	40
Abbildung 44: Fettproben der Firma Baerlocher	41
Abbildung 45: Förderkonzept zur Einspeisung von Pflanzenfett in die kontinuierliche Technikumsanlage	41
Abbildung 46: Ergebnisse der Fettspaltung von gehärtetem Fett bei 350°C, 250 bar im Verweilzeitbereich zwischen 900 und 1500 Sekunden	42
Abbildung 47: Ergebnisse der Fettspaltung von gehärtetem Fett und ungehärtetem Fett (FU) bei 350°C, 250 bar im Verweilzeitbereich zwischen 900 und 1500 Sekunden	43
Abbildung 48: Chromatogramm einer Fettspaltungsprobe FU-1 (ungehärtetes Fett)	43
Abbildung 49: Probleme bei der hydrierenden Fettspaltung in Wasser	44
Abbildung 50: Technischer Lösungsansatz für weitere Versuche zur hydrierenden Fettspaltung	45
Abbildung 51: Kontinuierlich durchströmter Mikrowellen-Reaktor	46
Abbildung 52: Aufbau des kontinuierlich durchströmten Mikrowellenreaktors	46
Abbildung 53: Mikrowellenreaktor im eingebauten Zustand	47
Abbildung 54: Versuchsanlage für die hydrothermale Fettspaltung im kontinuierlich betriebenen Mikrowellenreaktor	48
Abbildung 55: Versuchsbedingungen für die Mikrowellen gesteuerte Fettspaltung von ungehärtetem Fett in der Technikumsanlage	48
Abbildung 56: Produktproben der Mikrowellen gesteuerten Fettspaltungen	48
Abbildung 57: Undichtigkeitsstellen des Mikrowellenreaktors	49
Abbildung 58: Problembereiche des Mikrowellenreaktors	49
Abbildung 59: Ansätze für ein neues mikrowellenbasiertes Reaktorkonzept	50

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Inhalte der Arbeitspakete	3
Tabelle 2: Probenmischungen	8
Tabelle 3: Massen und Reinheiten der einzelnen Fraktionen (DMSO-Versuch)	12
Tabelle 4: Zusammenstellung der eingesetzten IAT mit ausgesuchten physikalisch-chemischen Daten (Herstellerangaben)	16
Tabelle 5: HMF-Ausbeuten bei der Umsetzung von Fructose zu HMF in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten	22
Tabelle 6: HPLC-Analysebedingungen für die Umsetzung von Fructose zu HMF	25
Tabelle 7: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Synthese von 5-HMF aus Fruct. ..	39
Tabelle 8: Fortgesetzte Versuchsserie zur Synthese von 5-HMF aus Fructose	39
Tabelle 9: Hydrothermale Spaltung von gehärtetem Fett	42
Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Versuche zur Fettspaltung im klassischen Strömungsrohrreaktor:	44
Tabelle 11: Gegenüberstellung reaktionstechnischer Kenndaten verschiedener HMF-Syntheseverfahren	54
Tabelle 12: Energieverbrauch für die Synthese von 1 kg HMF _(rein) in 1 Stunde (rechnet auf der Basis der verfahrensspezifischen Reaktionsdaten)	55
Tabelle 13: Kostenabschätzung für die Herstellung von 10.000 t HMF/a	58
Tabelle 14: Energieverbrauch für die Fettspaltung im Technikum	59
Tabelle 15: Upscaling der ICT-Technikumsanlage auf industrielle Durchsatzgröße	60
Tabelle 16: Zusammenfassung einer Literaturrecherche zu den bearbeiteten Themen ..	61

1. ZUSAMMENFASSUNG

Die Motivation zu diesem Vorhaben liegt in dem Wunsch begründet, nachwachsende Rohstoffe als Einsatzstoffe in Kombination mit Wasser als Lösungsmittel und Reaktionsmedium bei chemischen Reaktionen einzusetzen. Darüber hinaus sollten durch neue Reaktorkonzepte alternative Syntheserouten zu erdölbasierten Produkten realisiert werden. Die Machbarkeitsstudie zum Thema „Mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien“ hatte sich zum Ziel gesetzt, Pflanzenfett bzw. Zucker mit Hilfe von Wasser hydrothermal in chemisch wichtige Zwischenprodukte zu spalten und aufzutrennen. Hierbei wurde für den alternativen Energieeintrag ein neuer Hochdruckmikrowellenreaktor entwickelt, der eine kontinuierliche Umsetzung der Edukte bei der Produktsynthese ermöglicht. Zunächst wurden die dielektrischen Funktionen der Eduktmischungen experimentell ermittelt. Fructoselösungen zeigen eine sehr gute Absorption für Mikrowellen, während im Falle des Pflanzenfettes überhaupt erst durch die Zugabe von Wasser eine Mikrowellenabsorption erzielt werden konnte, die eine ausreichende Erwärmung gewährleisten. Die Batch-Versuche zur Herstellung von Hydroxymethylfurfural (5-HMF) aus Fructose erbrachten im Labormaßstab Ausbeuten im Bereich von 45 %, die durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten auf bis zu 66 % gesteigert werden konnte. Im Technikumsmaßstab konnten bei klassischer Reaktionsführung im beheizten Strömungsrohr HMF-Ausbeuten von über 38 % erzielt werden. Die Laborversuche zur Emulgierung von Fett verliefen äußerst erfolgreich. Mit der entwickelten Ultraschallapparatur für den Labormaßstab war es möglich, kontinuierlich Fett-Wasser-Emulsionen zu erzeugen. Allerdings sind noch weiterführende Optimierungen notwendig. Erste Ergebnisse zur hydrothermalen Spaltung der Fett/Wasser-Emulsion deuten auf einen vollständigen Umsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen hin, wobei noch einige analytische Probleme eingehender untersucht werden müssen. Im Technikumsmaßstab konnten im Rohrreaktor für eine optimale Fettsplaltung eine Temperatur von 350 °C und eine Verweilzeit von 900 Sekunden identifiziert werden. Hierbei erreicht die Glycerinausbeute bei hoher Selektivität ihr Maximum. Die hydrierende Spaltung, d.h., die gleichzeitige Spaltung und Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, konnte aufgrund begrenzter Ressourcen bisher noch nicht optimiert werden. Erste Versuche zeigen die Machbarkeit, allerdings müssen aufgrund der Komplexität technische Veränderungen an der Anlage vorgenommen werden. Ein neues Reaktorsystem mit einem hochdruckbetriebebenen, kontinuierlichen Mikrowellendurchflussreaktor mit einer Pulsleistung von 3500 Watt konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden, allerdings führten Undichtigkeiten nur zu einer sehr begrenzten Anzahl von Versuchsproben, die noch nicht aussagefähig sind.

Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zeigen dennoch sehr deutlich, dass sowohl im Labor- als auch Technikumsmaßstab viel versprechende Ergebnisse zur mikrowellen- und ultraschallassistierten Umsetzung von Zuckern bzw. Fetten in neue Produkte erzielt werden konnten. Es wurden Lösungen und neue Ideen hinsichtlich der Synthesestrategien und Reaktorsysteme entwickelt, die es weiter zu optimieren gilt. Technische Umsetzungen können jedoch erst nach vertieften Untersuchungen und weiteren Tests erfolgen. Hierzu bedarf es noch weiteren Untersuchungen.

2. PROJEKTZIELE

Seit etwa Mitte des letzten Jahrhunderts gewann Erdöl als Rohstoff in der chemischen Industrie zunehmend an Bedeutung und ist die mit Abstand wichtigste Rohstoffquelle. Da aber durch den gesteigerten Verbrauch eine langfristige wirtschaftliche Verwertung dieses fossilen Rohstoffes nicht mehr gegeben ist, besteht die Notwendigkeit, alternative Rohstoffquellen aufzuspüren und diese einzusetzen. Nachwachsende Rohstoffe sind dabei, nicht nur im Hinblick auf die CO₂-Bilanz, ins Blickfeld der chemischen Industrie geraten.

Ziel dieses Projektes ist es, die Möglichkeit des Einsatzes von nachwachsenden Rohstoffen zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien aufzuzeigen und, wenn möglich, eine praktikable technische Umsetzung zu etablieren. Als Beispiel wurden zwei Reaktionen unter hydrothermolytischen Bedingungen gewählt, die Herstellung von Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Zucker (D-Fructose) und die Spaltung von gehärtetem Fett in Palmitin-/Stearinsäure und Glycerin beim Einsatz von Ultraschall und Mikrowellen als nichtklassischen Energieeintrag (Abbildung 1).

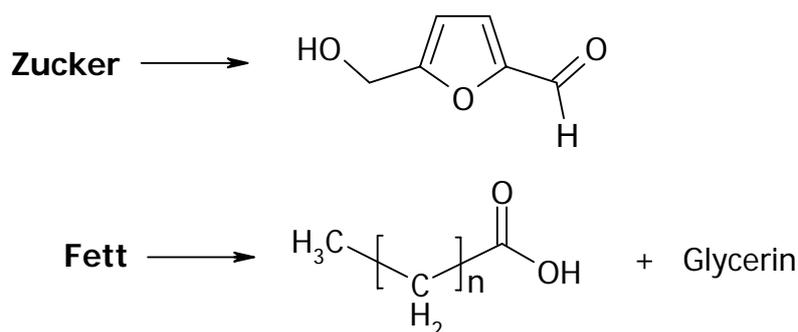


Abbildung 1: Schematische Darstellung der zu untersuchenden Reaktionen

Mit HMF wird ein Produkt erhalten, welches ein weites Spektrum an Folgereaktionen eröffnet: Beispielsweise besteht die Möglichkeit der Verknüpfung über die Aldehydgruppe, die Veresterung/Veretherung der Hydroxymethylgruppe sowie die Polymerisation (siehe Abbildung 2). Die Fettsäuren als Grundbaustein eröffnen ebenfalls ein weites Anwendungsspektrum.

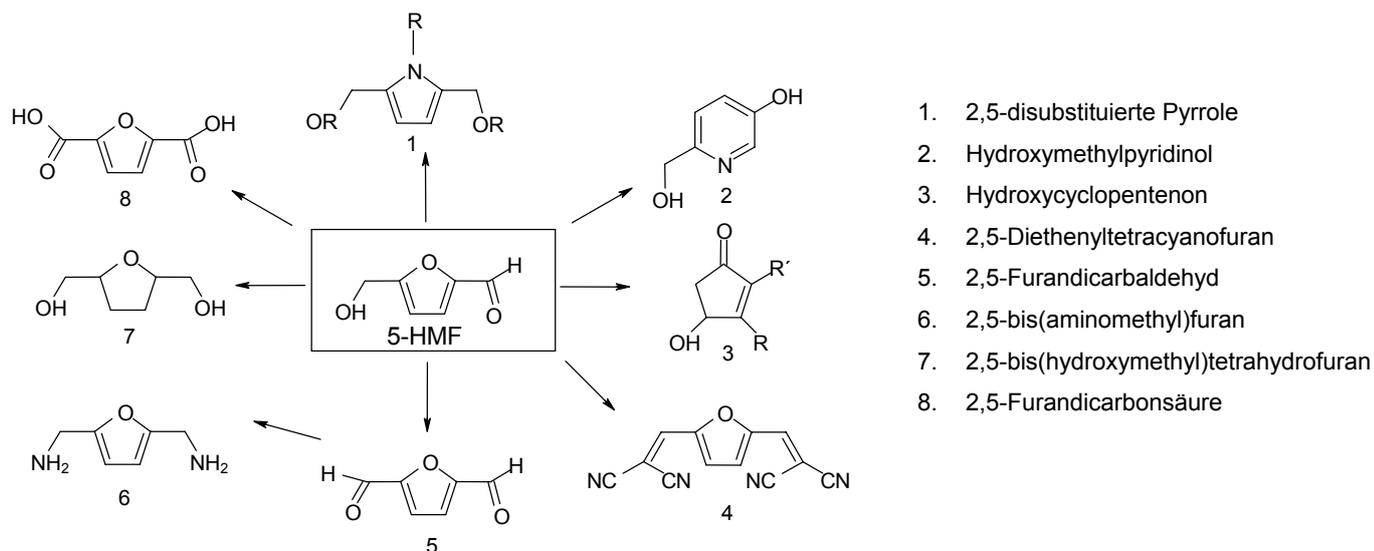


Abbildung 2: Synthesebausteine auf Basis von Hydroxymethylfurfural

In der folgenden Tabelle 1 sind die Inhalte der geplanten Arbeitspakete, die beteiligten Partner sowie der geplante Arbeitsaufwand dargestellt.

Tabelle 1: Inhalte der Arbeitspakete

AP	Arbeitspaketbeschreibung	Beteiligte Partner
AP 1	Grundlegende Untersuchungen zum Einfluss von Mikrowellen und Ultraschall auf Aufheizung und Dispergierung	
1.1	Bestimmung der dielektrischen Funktion der Reaktionsmischungen als Funktion von p , T und Zusammensetzung	ICT (1 MM)
1.2	Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall auf die Dispergierung und Aufheizung des Reaktionsgemisches mittels Mikrowellen	ITUC (4 MM)
1.3	Untersuchungen zum Einfluss der Mikrowelle auf die Hydrothermolysen von Glucose, Fructose und natürlichen Fetten	ITUC (6 MM)
AP 2	Grundlegende Untersuchungen zur Hydrothermolysen von Zuckern und Fetten	
2.1	Aufbau einer Laboranlage und Integration von Mikrowellenkavität und Ultraschallgenerator	ICT (2 MM), Muegge (1MM)
2.2	Untersuchungen zur Hydrothermolysen von Glucose und Fructose (Einfluss von p, T, τ, c) - Bilanzierung von Umsatz, Selektivität sowie Ausbeute und Darstellung der Reaktionspfade	ICT (3 MM) Biorefinery (1MM)
2.3	Untersuchungen zur Auftrennung des Produktgemisches und Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus der Hydrothermolysen von Glucose und Fructose	ICT (2 MM)
2.4	Untersuchungen zur Hydrothermolysen von natürlichen Fetten (Einfluss von p, T, τ, c) - Bilanzierung von Umsatz, Selektivität sowie Ausbeute und Darstellung der Reaktionspfade	ICT (3 MM) Baerlocher (1 MM)
2.5	Untersuchungen zur Auftrennung des Produktgemisches und Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus der Hydrothermolysen von natürlichen Fetten	ICT (2 MM)
AP 3	Projektkoordination und -dokumentation	
3.1	Projektkoordination	ICT (1 MM)
3.2	Projektdokumentation	ICT (1 MM)

auf Umsatz, Ausbeute und Selektivität zu ermitteln. Darüber hinaus sollen durch grundlegende Untersuchungen zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte aus der Hydrothermolysie die bevorzugten Produkte identifiziert und die bevorzugten Reaktionspfade dargestellt werden.

Für das Vorhaben wird ein neuartiges Reaktorkonzept zur hydrothermalen Spaltung von Zuckern oder Fetten aufgebaut. Hierbei wird eine koaxiale Anordnung gewählt (vgl. Abbildung 4 und 5).

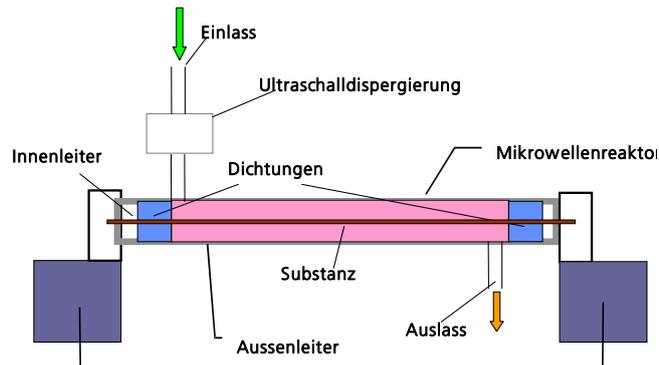


Abbildung 4: Skizze des geplanten Hydrothermalreaktors

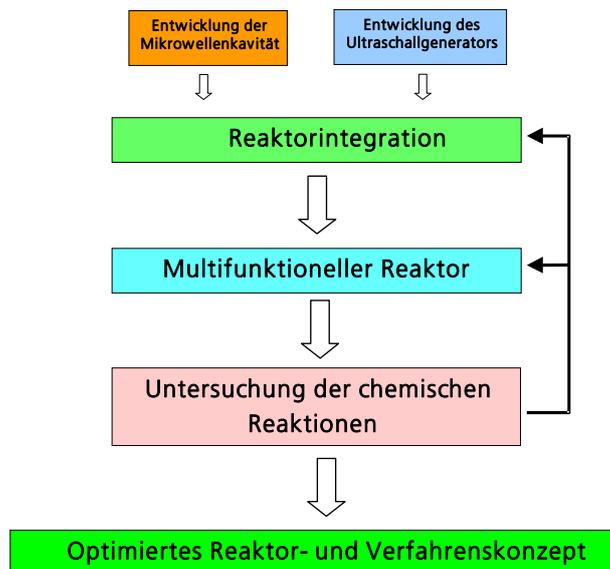


Abbildung 5: Konzept des integrierten Reaktors

Bearbeitete Arbeitspakete

1. Bestimmung der dielektrischen Funktion der Reaktionsmischungen als Funktion von p , T und Zusammensetzung (Kapitel 3.1).

2. Aufbau von Laboranlagen und Integration von Mikrowellenkavität und Ultraschallgenerator (Kapitel 3.2 und 3.4).
3. Untersuchungen zum Einfluss von Ultraschall auf die Dispergierung und Aufheizung des Reaktionsgemisches mittels Mikrowelle im Labormaßstab (Kapitel 3.2).
4. Untersuchungen zum Einfluss von Mikrowellen auf die Hydrothermolysen von Fructose bzw. natürlichen Fetten im Labormaßstab (Kapitel 3.2. und 3.3).
5. Aufbau einer Technikumsanlage und Integration von Mikrowellenkavität (Kapitel 3.4).
6. Untersuchungen zur Hydrothermolysen von Zuckern bzw. natürlichen Fetten in der Technikumsanlage (Einfluss von p, T, τ, c) - Bilanzierung von Umsatz, Selektivität sowie Ausbeute und Darstellung der Reaktionspfade (Kapitel 3.4).

3.1 Bestimmung der dielektrischen Funktion der Reaktionsmischungen als Funktion des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung

3.1.1 Bestimmung der dielektrischen Funktion

Der Resonator besteht aus einem Hohlleiterstück mit einer Länge von $(2n+1)/2 \cdot \lambda$. λ ist die Hohlleiterwellenlänge, n eine natürliche Zahl. Der Resonator wird mit Mikrowellenfrequenzen angeregt und seine Resonanzfrequenz und Güte werden gemessen (vgl. Abbildung 6). Durch ein Loch wird nun die Probe in den Resonator gebracht. Dadurch wird der Resonator leicht gestört und die Veränderung von Resonanzfrequenz und Güte werden gemessen.

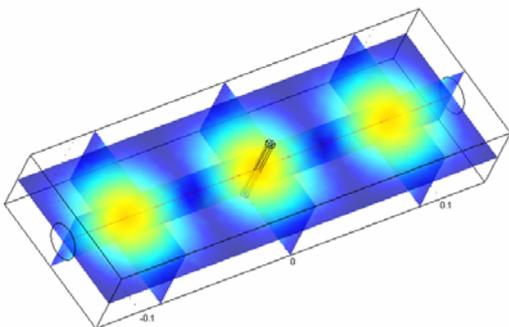


Abbildung 6: Feldverteilung und Probe im Rechteckresonator



Abbildung 7: Rechteckresonator mit Probenhalter und Heizung

Zur Temperierung und Fixierung der Probe wurde eine entsprechende Probenaufnahme konstruiert und gebaut (Abbildung 7). Die Versuchsanordnung ist der Abbildung 8 zu entnehmen.



Abbildung 8: Bild der Versuchsanordnung

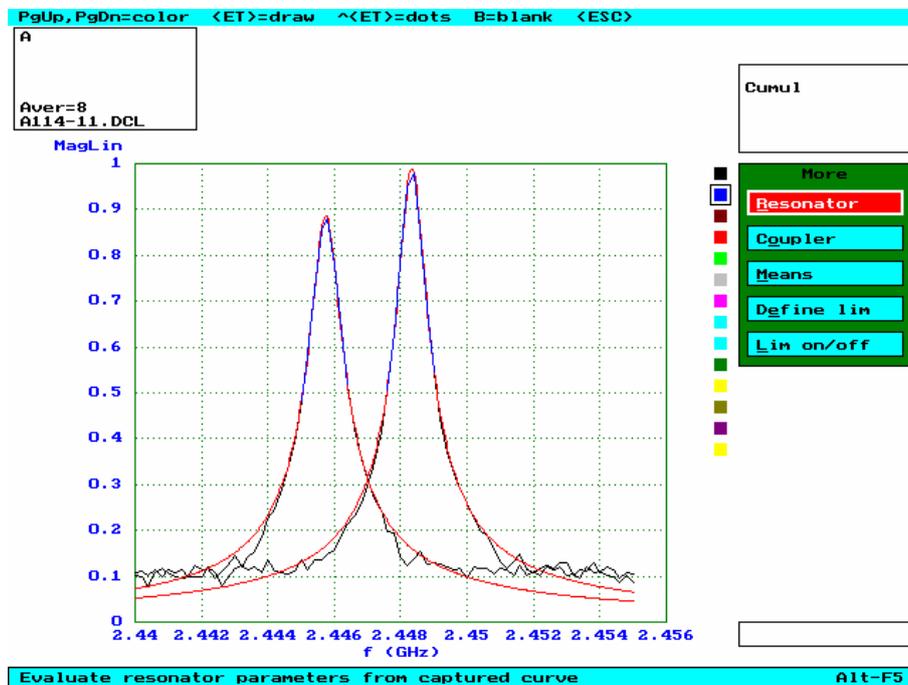


Abbildung 9: Resonanzkurve des leeren und gefüllten Resonators

Die rechte Kurve in Abbildung 9 gehört zum leeren Resonator, die linke Resonanzkurve ist die des mit einer Probe gefüllten Resonators. Man erkennt deutlich eine Abnahme der Güte und eine Verschiebung hin zu kleineren Frequenzen. Mit Hilfe der Beziehungen zwischen Frequenzshift und Resonatorgüte kann die dielektrische Funktion nach folgender Formel errechnet werden.

$$\epsilon' = 1 + \frac{V_C}{2V_S} \frac{f_C - f_S}{f_S} \quad \epsilon'' = \frac{V_C}{4V_S} \left(\frac{1}{Q_S} - \frac{1}{Q_C} \right)$$

V: Volumen; f: Resonanzfrequenz; Q: Güte und den Indizes: C: Resonator; S: Probe

3.1.2 Messergebnisse der dielektrischen Funktion von Wasser/Zucker- sowie Wasser/Pflanzenfett-Mischungen

Mit diesem Messaufbau wurden die Zucker/Wasser- und die Fett/Wasser-Mischungen für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen bei einer Frequenz von 2,45 GHz untersucht. Die maximale Temperatur betrug 250°C. Tabelle 2 zeigt die vermessenen Proben in der Übersicht.

Tabelle 2: Probenmischungen

Fructose/Wasser-Mischungen	Fett/Wasser-Mischungen
Wasser und 0 % Fructose	Wasser und 1 % Fett
Wasser und 5 % Fructose	Wasser und 5 % Fett
Wasser und 10 % Fructose	Wasser und 25 % Fett
Wasser und 20 % Fructose	Wasser und 50 % Fett
Wasser und 25 % Fructose	Wasser und 75 % Fett
	Wasser und 95 % Fett
	100 % Fett

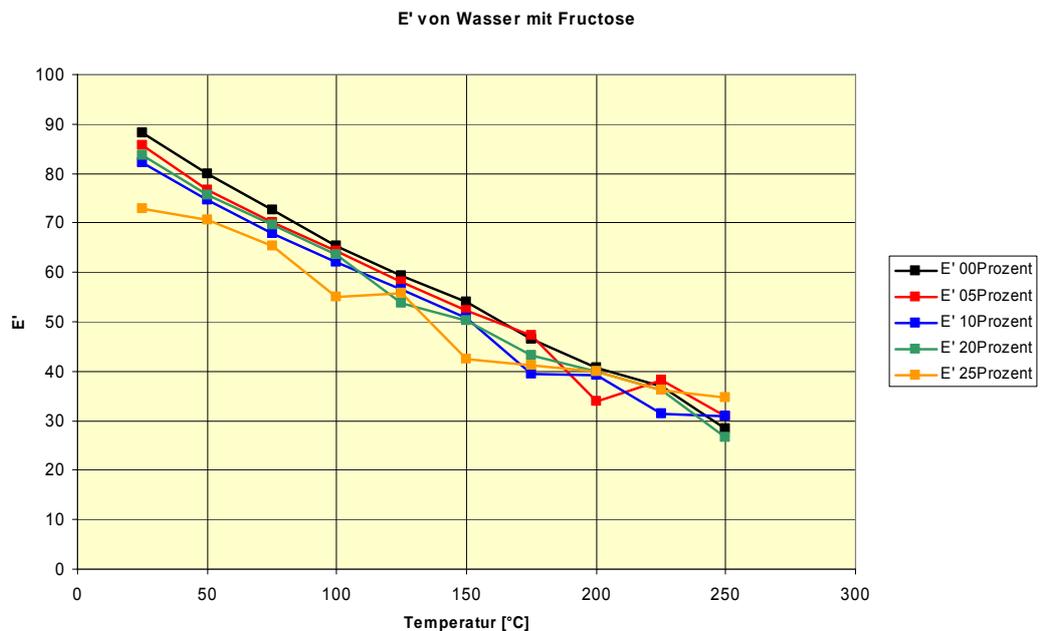


Abbildung 10: Realteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fructose-Mischungen

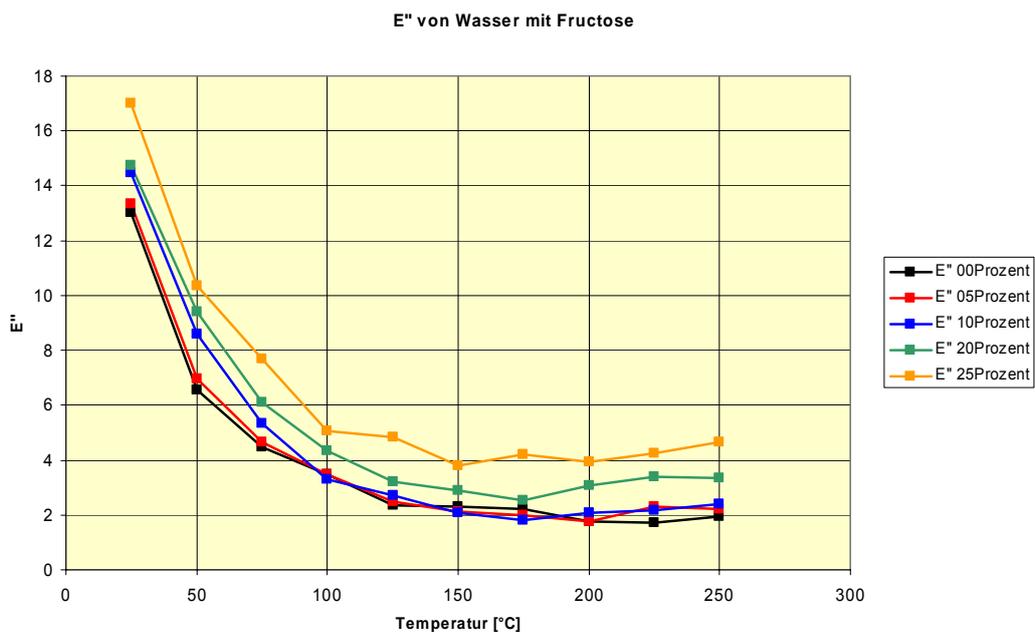


Abbildung 11: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fructose-Mischungen

Die Kurven in Abbildung 10 und 11 zeigen, dass Fructose den Realteil der dielektrischen Funktion reduziert und den Imaginärteil erhöht. Ganz entscheidend ist jedoch der Einfluss der Temperatur auf die dielektrische Funktion. Durch die Erhöhung der Temperatur steigt auch den Druck an. Dadurch wird die Polarität von Wasser reduziert. Bei etwa 250°C hat Wasser einen Realteil von 30 und einen Imaginärteil von etwa 2. Dies genügt, damit Wasser noch sehr gut Mikrowellen absorbiert.

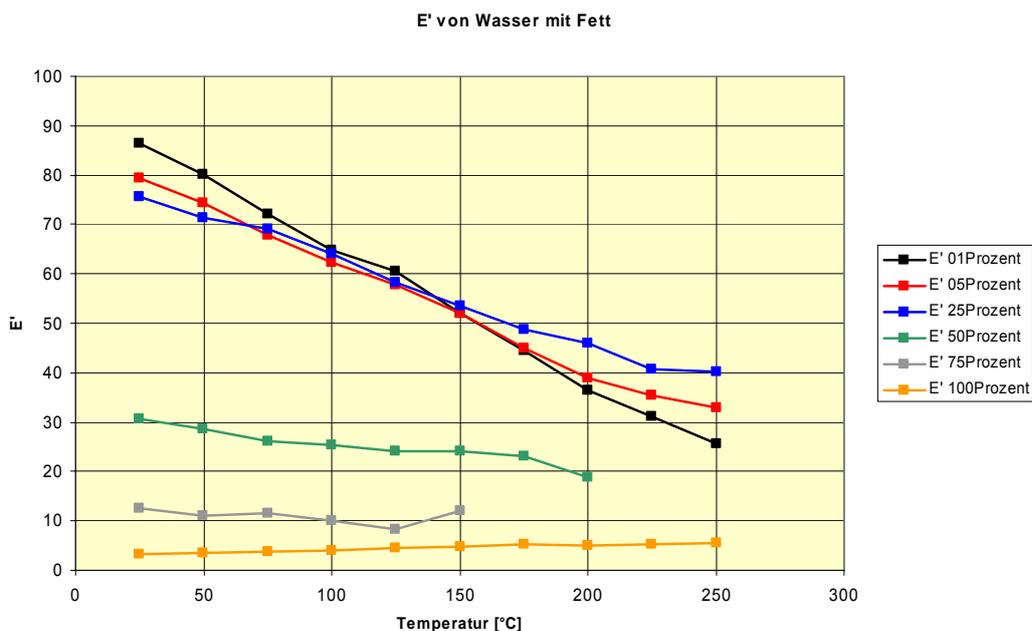


Abbildung 12: Realteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fett-Mischungen

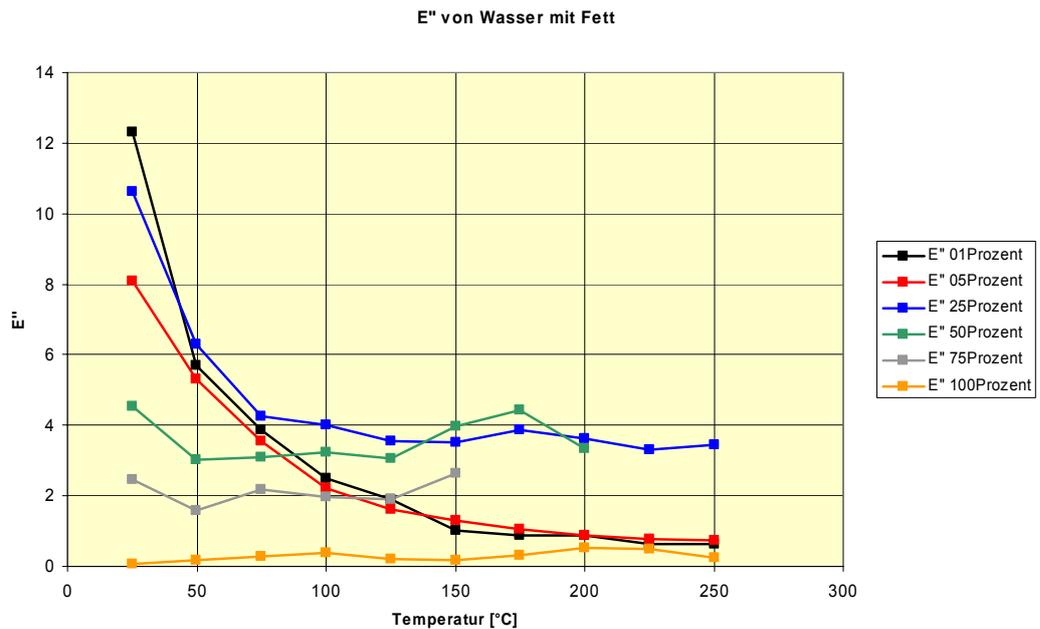


Abbildung 13: Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Wasser/Fett-Mischungen

Abbildung 12 und Abbildung 13 zeigen, dass das Fett kaum Mikrowellen absorbiert und nur durch die Zugabe von Wasser absorbierend modifiziert werden kann. Der Wasseranteil sollte dafür im Bereich von etwa 25% liegen. Da hat der dielektrische Verlust noch etwa den Wert 2 und ist genügend groß für eine Mikrowellenerwärmung. Die dielektrische Funktion von Wasser/Fett-Mischungen ist für höhere Fettanteile (>75%) unabhängig von der Temperatur.

3.2 Hydrothermolyse von Fructose im Labormaßstab mittels Mikrowellen

Die ersten Untersuchungen zur mikrowellengesteuerten Synthese von Hydroxymethylfurfural aus Fructose im Labor wurden sowohl im Batchbetrieb als auch im kontinuierlich durchströmten Reaktor durchgeführt.

3.2.1 Synthese von Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose

3.2.1.1 Methodenübersicht

Formal ist HMF aus jeder Hexose durch saure Katalyse, d.h. durch dreifache intramolekulare Wasserabspaltung unter Erhalt des Kohlenstoffgerüsts zugänglich. Die bevorzugte Zuckerquelle ist hierbei die D-Fructose, Abbildung 14.

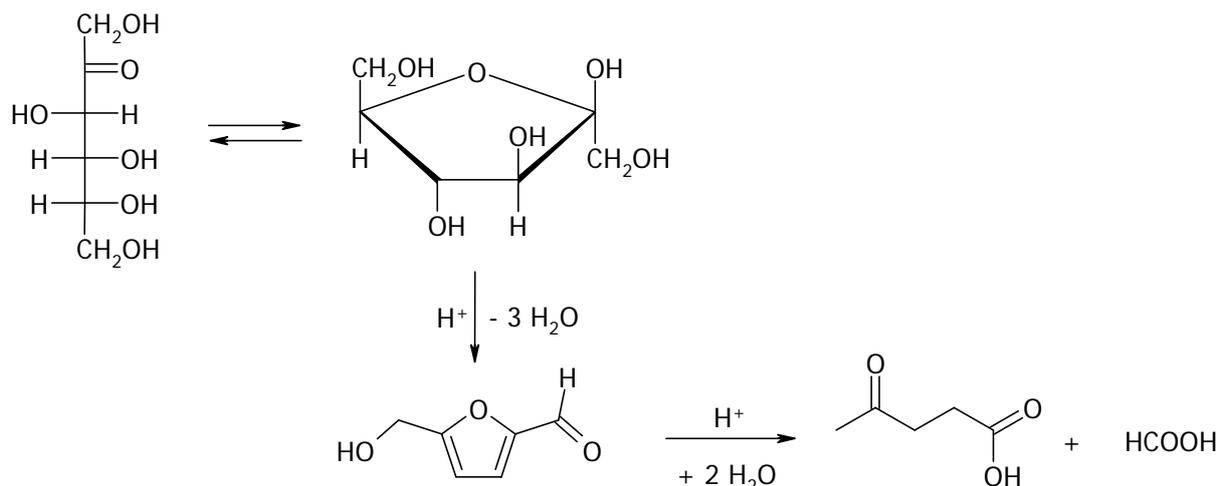


Abbildung 14: Reaktionsschema zur Herstellung von HMF aus D-Fructose

Zur Bildung von HMF unter klassischen Bedingungen werden hohe Temperaturen und ein niedriger pH-Wert benötigt. Unter diesen Bedingungen laufen aber auch zahlreiche Nebenreaktionen ab. Durch Polykondensation gebildete, braun bis schwarz gefärbte Huminstoffe sind dabei die Hauptnebenprodukte [Kus75, Dam86]. Die sauer katalysierte Hydrolyse von HMF zu Lävulinsäure und Ameisensäure ist ein zweiter wichtiger Schritt [Hor86].

Es haben sich aus zahlreichen Untersuchungen die folgenden drei Verfahren zur Herstellung von HMF herausgestellt [Rap93]:

- Die Umsetzung in polaren Lösungsmitteln (z.B. DMSO [Mus87, Hal03]). Aufgrund der geringen Wasserkonzentration (nur Reaktionswasser) können Folgereaktionen unterdrückt werden. Problematisch gestaltet sich allerdings der Aufarbeitungsschritt der Trennung des HMF/DMSO-Gemisches und der vollständigen Rückführung des umweltproblematischen DMSO. Zu hohe Temperaturen führen hierbei zu einer Zersetzung des HMF [Zec68, Bro82].
- Die Umsetzung im zweiphasigen Reaktionsmedium (Wasser/Methylisobutylketon) [Rig81, Mor96, Mor97, Cop59, Krö00]. HMF wird in die Ketonphase überführt und somit eine Weiterreaktion mit Wasser unterdrückt. Nachteilig ist allerdings die hohe Wasserlöslichkeit von HMF.
- Die Umsetzung in Wasser. Eine wässrige Fructoselösung wird mittels Oxal- bzw. Schwefelsäure als Katalysator ohne zusätzliche Lösungsmittel umgesetzt [Rap92]. Die verschiedensten Metallkatalysatoren wurden bezüglich Ausbeute- und Selektivitätsverhalten untersucht, dazu gehörten u.a. Zirkonium-/Titanphosphate [Ben00], verschiedene Niobphosphate [Car99, Arm00], Vanadylphosphate [Car04] und Lanthaniden [Kei01].

3.2.1.2 Klassische HMF-Synthese mittels DMSO

In Anlehnung an eine klassische Herstellung wurde HMF nach [Mus87] in DMSO dargestellt. Dazu wurden 25 mmol Fructose eingesetzt und mit einem molaren Verhältnis Fructose zu DMSO von 1:8,5 gearbeitet. Die Reaktionen fanden bei 150 °C im Ölbad über die Dauer von 120 min statt. Die dunklen Reaktionslösungen wurden anschließend in je 100 ml gesättigte NaCl-Lösung gegossen und mit 4 x 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phasen über Na₂SO₄ wurde filtriert und der Essigsäureethylester am Rotationsverdampfer abgetrennt. Die erhaltenen Produkte wurden über 90 g Silicagel mittels Dichlormethan chromatographiert. Es wurden Fraktionen von je 50 ml abgenommen. Die Fraktionen 1 bis 5 sowie 6 bis 8 wurden vereinigt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die Massen der entsprechenden Fraktionen aufgeführt.

Tabelle 3: Massen und Reinheiten der einzelnen Fraktionen (DMSO-Versuch)

	m _{Fr0} (g)	m _{Fr1-5} (g)	m _{Fr6-8} (g)
	0,026	1,078	0,347
HPLC-Reinheit [%]	71,2	84,3	93,3
Masse an HMF [g]	0,019	0,909	0,324

Es wurden insgesamt 1,252 g (9,93 mmol) HMF erhalten, was bei einer Ausgangskonzentration von 25,0 mmol Fructose einer Ausbeute von 39,7 % entspricht. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 92 % konnte allerdings nicht erreicht werden.

Mittels HPLC-UV-Messungen wurde neben HMF nur ein weiterer Peak erhalten (siehe Abbildung 15).

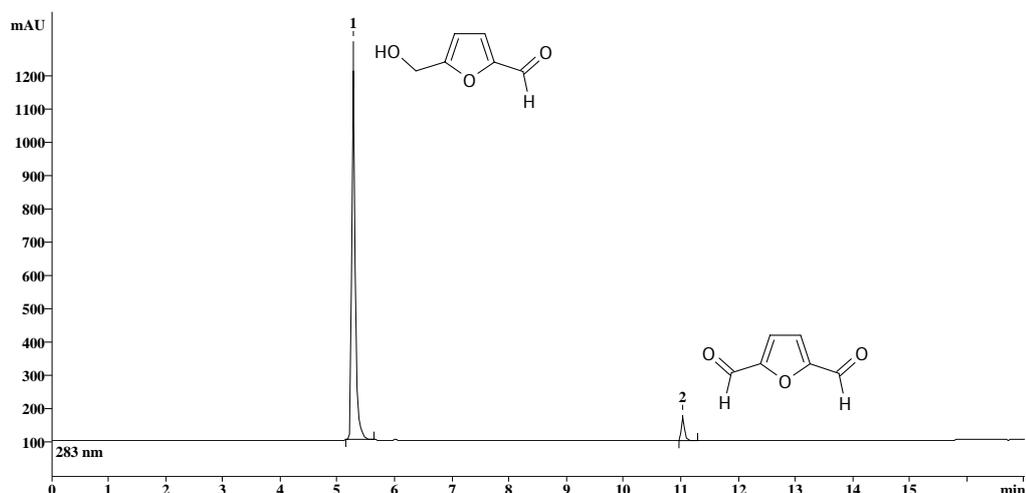


Abbildung 15: Chromatogramm (HPLC-UV) eines DMSO-Versuchs

Der Ether [Oxo-bis(5-methyl-2-furaldehyd)] soll nach [Mus87] als Nebenprodukt bei der Reaktion entstehen. Dieser konnte aber noch nicht vollständig identifiziert werden. Durch eine Messung der gleichen Probe mittels GC-MS konnte die unbekannte Substanz als ein Produkt der Oxidation von HMF identifiziert, aber noch nicht mittels Vergleichssubstanz bestätigt werden. Es handelt sich dabei vermutlich um 2,5-Diformylfuran. Diese Reaktion ist auch in der Literatur mehrfach beschrieben [Krö00, Hal03, Par01].

Die angesprochene Methode zur Herstellung von HMF in der wässrigen Phase mit Hilfe von verschiedenen Metallkatalysatoren klang viel versprechend und wurde daher eingehender untersucht, zumal die technische Ausstattung für überkritisches Arbeiten [Fra02] nicht vorhanden war. Für diese Versuche wurden 50 ml einer wässrigen Fructoselösung mit einer Ausgangskonzentration von 100 g/l eingesetzt. Die Reaktion wurde bei 80°C für 2 h in einem Mikrowellenofen durchgeführt. In Anlehnung an Literaturdaten und eigenen Erfahrungen kamen dabei verschiedene Katalysatoren (je 5,0 g) zum Einsatz: Al_2O_3 , AlCl_3 , Zeosorb, Montmorillonit, La_2O_3 , ZrP_2O_7 , TiP_2O_7 , VPO, V_2O_5 , VPP (P/V=0,95 und 2,0) und VPP/ TiO_2 (P/V=0,95 und 2,0).

Für weiterführende Versuche stellte sich VPO ($\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und AlCl_3 am günstigsten heraus. Des Weiteren wurde auch Oxalsäure als homogener Katalysator untersucht. Die variierten Reaktionsparameter waren die Temperatur (80, 95 und 110°C) und das Fructose/Katalysator-Massenverhältnis (1:1, 20:1, 55:1; bei Oxalsäure 20:1, 100:1, 200:1). Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 bis 18 am Beispiel der Turn Over Number [mmol HMF/(g Kat.*h)] der drei Katalysatoren dargestellt.

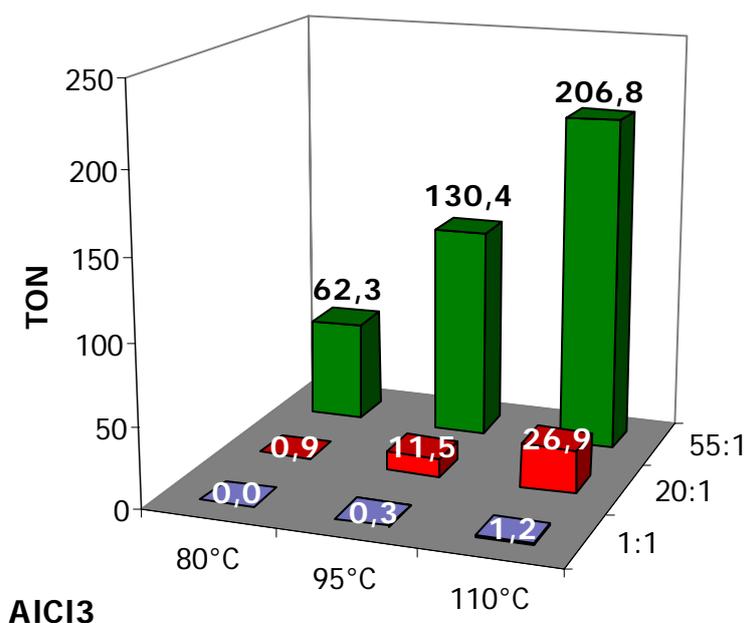


Abbildung 16: Turn Over Number (TON) für die AlCl_3 katalysierte Herstellung von HMF aus Fructose

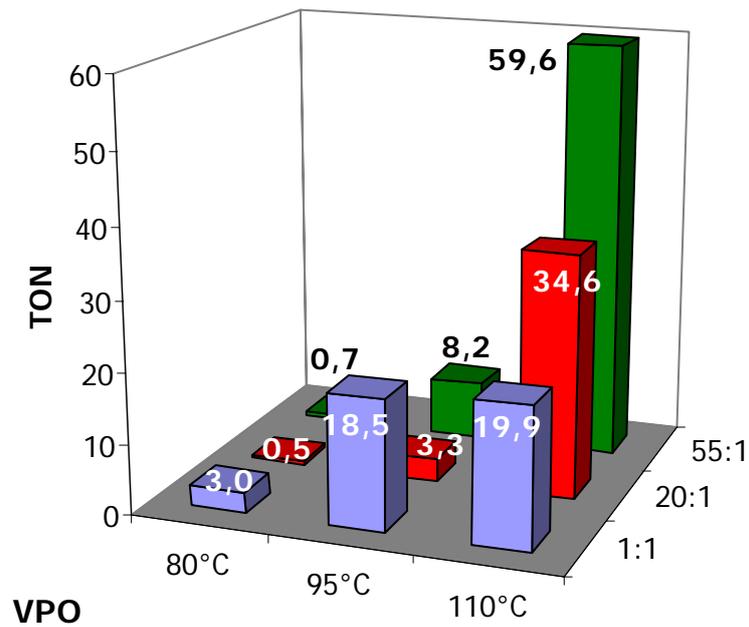


Abbildung 17: Turn Over Number (TON) für die VPO katalysierte Herstellung von HMF aus Fructose

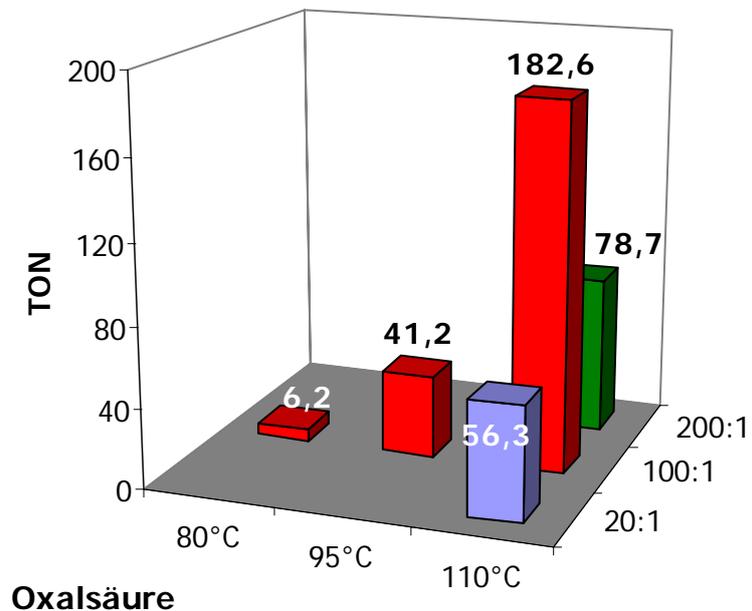


Abbildung 18: Turn Over Number (TON) für Oxalacid katalysierte Herstellung von HMF aus Fructose

3.2.1.3 Einsatz katalytisch aktiver Ionenaustauscher

Trotz der relativ hohen TON der drei Katalysatoren (vgl. VPO [Car04]) war die absolute Ausbeute an HMF nicht akzeptabel ($< 1\%$). Aus diesem Grund musste ein neuer Weg gefunden werden, um HMF in höheren Ausbeuten zu erhalten. Nach eingehender Literaturrecherche wurde dieser darin gefunden, dass stark saure Ionenaustauscher (IAT) als Katalysatoren in einem 2-Phasen-System (Wasser-Isobutylmethylketon [IBMK]) eingesetzt werden sollten [Rig81, Sch75]. In der Literatur wurden verschiedene makroporöse und gelartige Ionenaustauscher mit SO_3 -Ankergruppen verwendet. Erste eigene Versuche wurden mit Wofatit KPS und Wofatit OK 80 durchgeführt, stark sauren Ionenaustauschern auf Basis von Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten. Folgende Reaktionsbedingungen wurden gewählt: 10 ml Fructoselösung (222 g/l), 90 ml IBMK und 5,0 g IAT (trocken) für 5h bei 88°C unter Rückfluss kochen. Mit diesen IAT konnten, im Vergleich zu den bisherigen Katalysatoren, unter den gegebenen Bedingungen akzeptable HMF-Ausbeuten von über 30 % realisiert werden. Die ermittelten HMF-Ausbeuten sind aus Abbildung 19 ersichtlich.

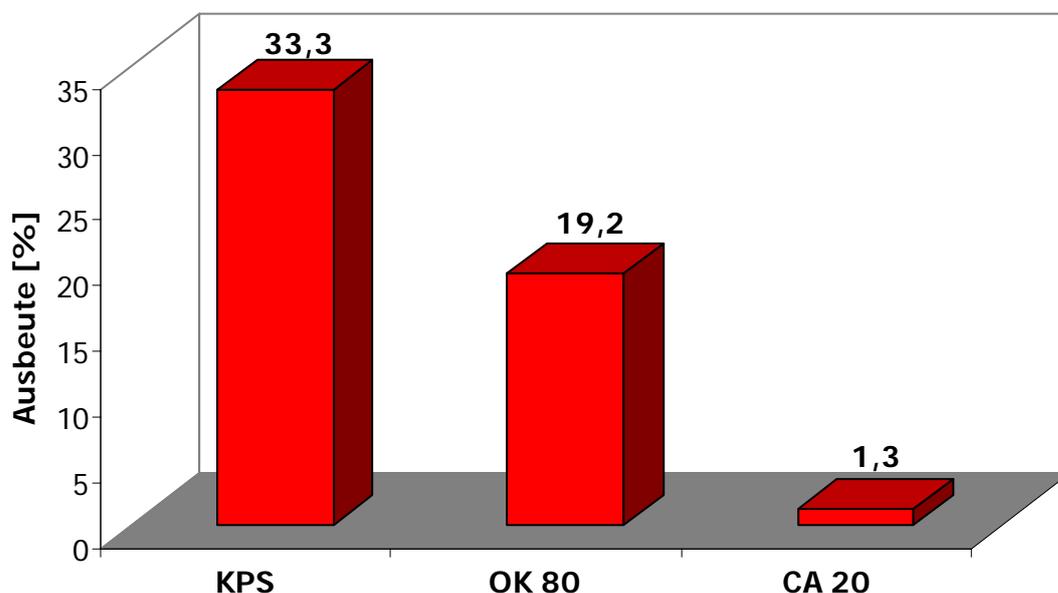


Abbildung 19: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher Wofatit KPS, Wofatit OK 80 und Wofatit CA 20 (10 ml Fructoselösung [222 g/l], 90 ml IBMK, 5,0 g IAT, 88°C , 5 h, Rückflussapparatur)

Der hier ebenfalls aufgeführte Wofatit CA 20 ist ein Ionenaustauscher (IAT) mit Carbonsäureankergruppen und erwies sich als nicht geeignet. Da diese Ionenaustauscher nicht mehr industriell verfügbar sind, wurden vergleichbare IAT gesucht, mit welchen die Untersuchungen weiter durchgeführt werden sollten. Es konnten 6 IAT verschiedener Hersteller ermittelt

werden. In Tabelle 4 sind die gegenwärtig kommerziell verfügbaren IAT mit einigen physikalisch-chemischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 4: Zusammenstellung der eingesetzten IAT mit ausgesuchten physikalisch-chemischen Daten (Herstellerangaben)

	Struktur	effektive Korngröße [mm]	Wassergehalt [%]	Kapazität [eq/l]	maximale Temperatur [°C]
Amberlite IR 120	gelförmig	0,45 - 0,60	44 – 48	4,4 meq/g (trocken) 1,9 meq/ml (feucht)	
Amberlite 200	makroporös	0,40 - 0,50	46 – 51	4,3 meq/g (trocken) 1,75 meq/ml (feucht)	150
Amberlyst 16	makroporös	0,7	52 - 58	4,8 meq/g (trocken) 1,7 meq/ml (feucht)	120
Dowex HCR-W2	gelförmig	0,6 - 0,85	48 - 54	1,8	120
Lewatit MonoPlus S-100	gelförmig	0,47	45 - 48	2,0	120
Lewatit MonoPlus SP-112	makroporös	0,47	45 - 50	1,75	120

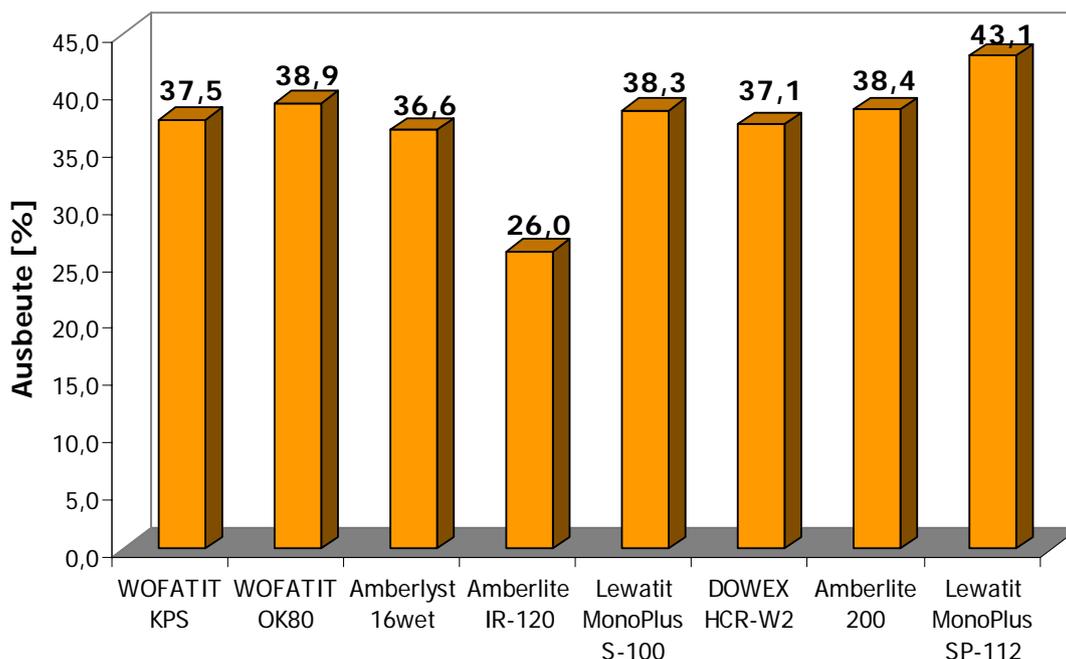


Abbildung 20: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher (5 ml Fructoselösung [222 g/l], 45 ml IBMK, 3,0 g IAT, 110°C, 1,5 h, Mikrowellenapparat)

Für Untersuchungen zum Vergleich der neuen IAT wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt: 5 ml Fructoselösung (222 g/l), 45 ml IBMK und 3,0 g IAT (feucht) [Wofatite 1,5 g trocken] für 1,5 h bei 110°C in der Mikrowelle. Die ermittelten Umsätze für die jeweiligen IAT sind in Abbildung 20 dargestellt.

Mit allen eingesetzten IAT konnten vergleichbare und akzeptable sowie reproduzierbare HMF-Ausbeuten unter den gewählten Reaktionsbedingungen erreicht werden. Für weiterführende Untersuchungen sind anhand der bisherigen Ergebnisse folgende drei IAT ausgewählt worden: Amberlite 200, DOWEX HCR-W2 und Lewatit MonoPlus SP-112.

Mit Wofatit KPS und Amberlit IR 120 wurden Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration der IAT durchgeführt und haben bestätigt, dass es einen optimalen Konzentrationsbereich gibt, vergleichbar den Versuchen mit Oxalsäure als Katalysator. Aus Abbildung 21 ist dieser Sachverhalt ersichtlich. Die Reaktionsbedingungen entsprachen dabei den oben beschriebenen. Die jeweiligen Massen entsprechen den trocken (Wofatit) bzw. feucht (Amberlite) eingesetzten IAT, wobei der optimale Wert trotz eines Wassergehaltes des Amberlites von etwa 50% bei 1,5 g liegt.

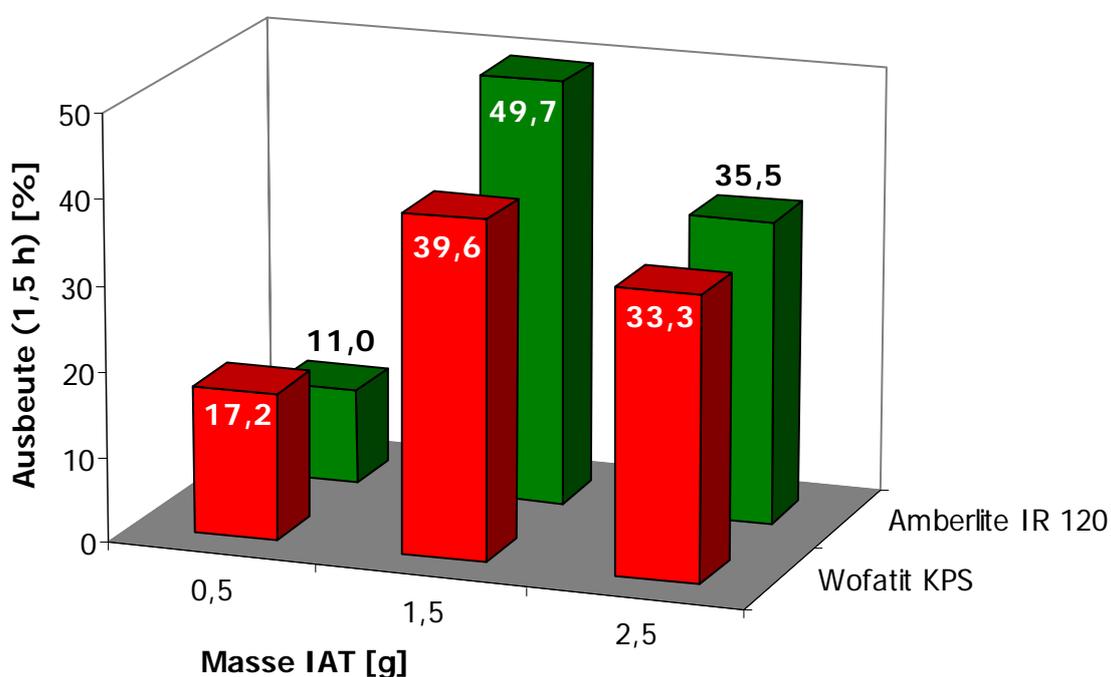


Abbildung 21: HMF-Ausbeute nach 1,5 h bei Verwendung unterschiedlicher Massen der IAT Wofatit KPS und Amberlite IR 120 (5 ml Fructoselösung [222 g/l], 45 ml IBMK, 110°C, Mikrowellenapparatur)

Bei einer Verdopplung der Reaktionszeit auf 3 h konnten vergleichbare Ergebnisse erzielt werden (Abbildung 22).

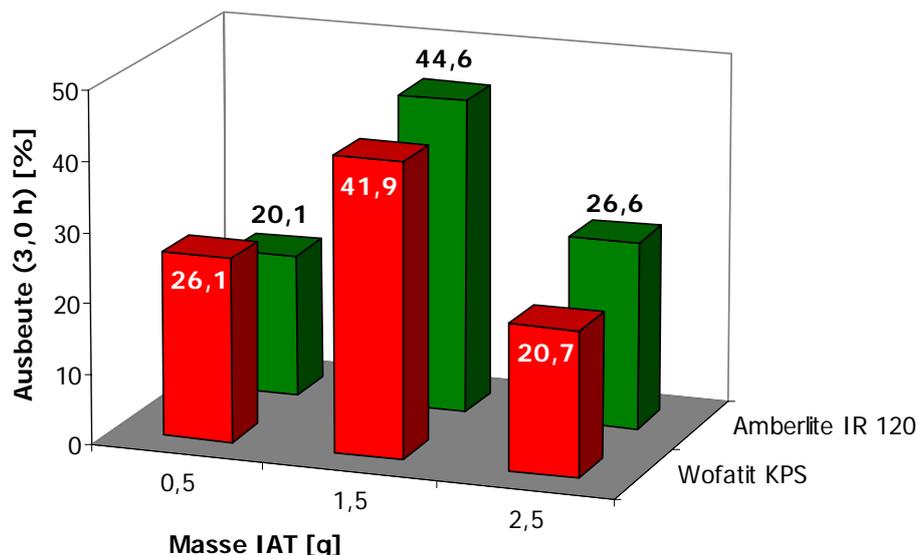


Abbildung 22: HMF-Ausbeute nach 3,0 h bei Verwendung unterschiedlicher Massen der IAT Wofatit KPS und Amberlite IR 120 (5 ml Fructoselösung [222 g/l], 45 ml IBMK, 110°C, Mikrowellenapparatur)

Um Aussagen zur Reaktionszeit auf die HMF-Ausbeute bei den eingesetzten IAT zu machen, wurden Versuche bei 30, 60 und 90 min durchgeführt. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich auch nach 90 min die Ausbeute noch keinem Plateau annähert und eine weitere Verlängerung der Reaktionszeit eine nochmalige Erhöhung der HMF-Ausbeute bedingen würde. Allerdings muss man hierbei die Stabilität des HMF berücksichtigen, die bei zu langer thermischer Belastung nicht mehr gegeben ist und es dadurch zu Neben- und Folgereaktionen kommt, z.B. eine Polymerisation des HMF.

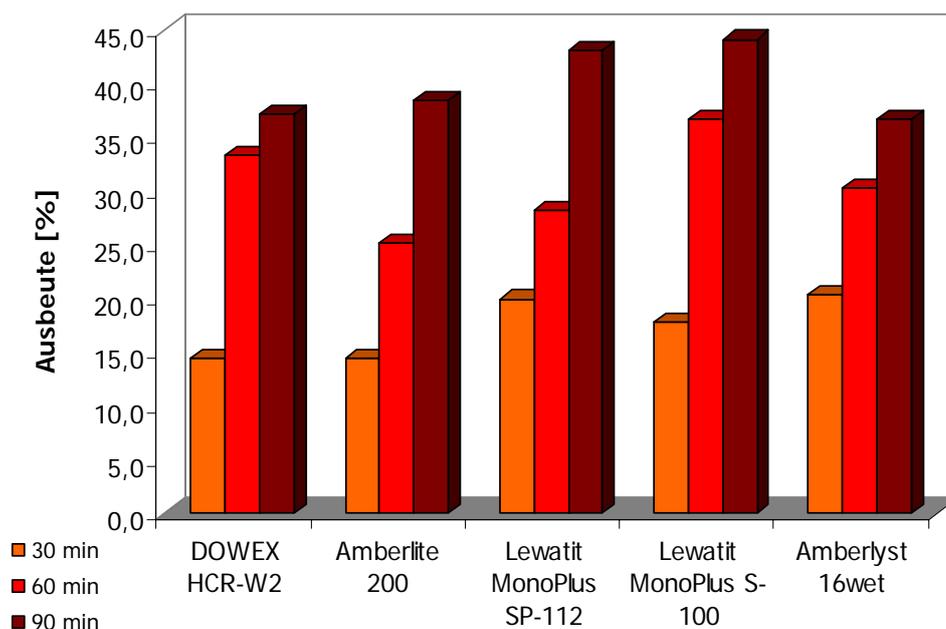


Abbildung 23: HMF-Ausbeuten bei Verwendung der stark sauren Ionenaustauscher und unterschiedlichen Reaktionszeiten (5 ml Fructoselösung [222 g/l], 45 ml IBMK, 3,0 g IAT, 110°C, Mikrowellenapparatur)

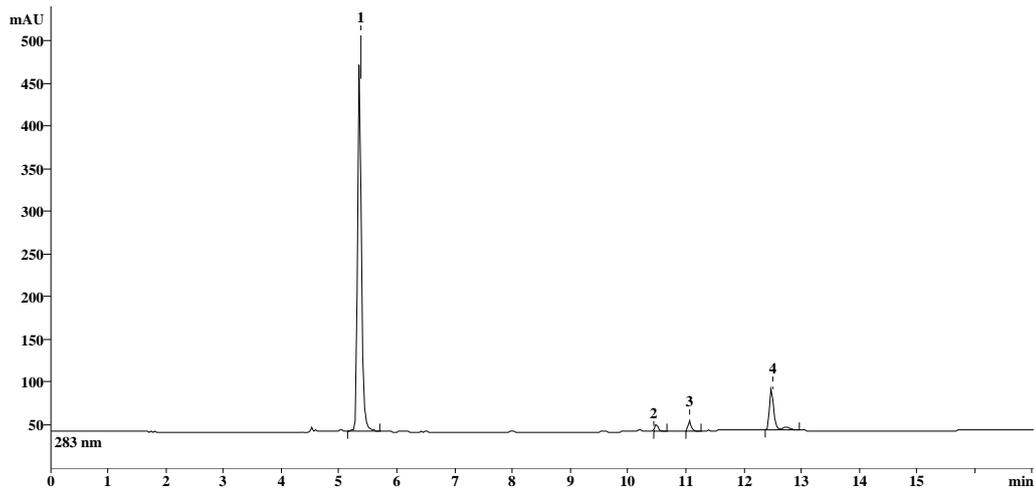


Abbildung 24: Typisches Chromatogramm (HPLC-UV) – Produkte der Umsetzung von Fructose mit IAT (Amberlite IR 120)

Durch HPLC-UV-Messungen konnte bei den bisherigen Umsetzungen mit IAT ebenfalls 2,5-Diformylfuran bei einer Retentionszeit von 11,0 min identifiziert werden. Des Weiteren wurden zusätzliche Peaks bei 10,4 und 12,4 min gefunden. Am Beispiel der Umsetzung von Fructose mittels Amberlite IR 120 ist das erhaltene Chromatogramm in Abbildung 24 dargestellt. Es ist möglich, dass es sich hierbei um Oxidationsprodukte des HMF handelt, welche in Abbildung 25 aufgezeigt sind. Zur genauen Analyse wurden ausgewählte Proben an das Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal und an die Biorefinery.de GmbH in Teltow übergeben. Dabei wurde im Reaktionsgemisch noch folgende Verbindungen identifiziert: Ameisensäure, Lävulinsäure und Furandicarbonsäure. Eine vollständige Aufklärung des Reaktionsgemisches bzw. eine Quantifizierung der identifizierten Zwischenprodukte ist zurzeit noch nicht möglich, da u.a. die dafür notwendigen Vergleichssubstanzen fehlen. Die ermittelten HMF-Ausbeuten konnten aber durch die Analyseergebnisse bei der Biorefinery.de GmbH bestätigt werden.

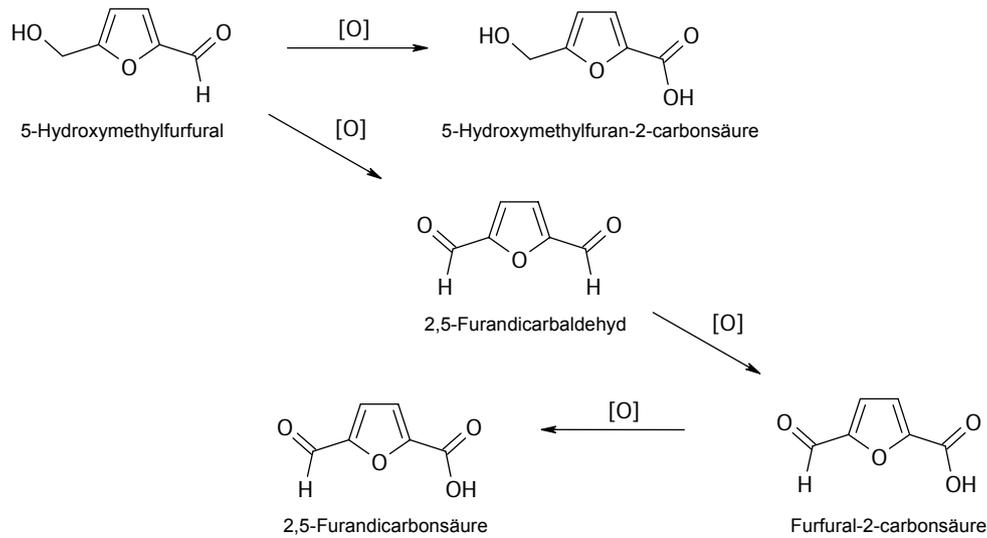


Abbildung 25: Produkte der Oxidation von HMF [Par01]

Orientierende Versuche zur Wiederverwendung der eingesetzten IAT zeigten, dass nach vorheriger Regeneration mit HCl auch nach dem dritten Einsatz noch vergleichbare HMF-Ausbeuten erzielt werden können (Abbildung 26).

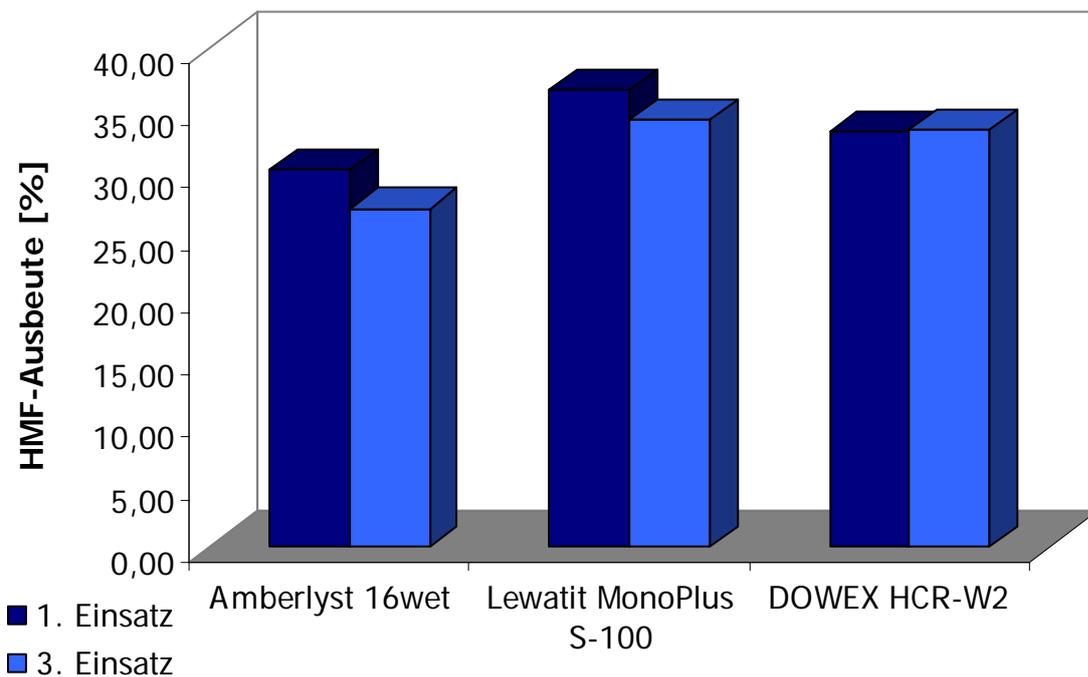


Abbildung 26: Vergleich der HMF-Ausbeuten bei der Wiederverwendung der stark sauren Ionenaustauscher nach vorheriger Regeneration (5 ml Fructoselösung [222 g/l], 45 ml IBMK, 3,0 g IAT, 110°C, 1 h, Mikrowellenapparatur)

3.2.1.4 Einsatz von ionischen Flüssigkeiten

Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten bei der Synthese neuer Produkte bzw. die Substitution von vorhandenen Lösungsmitteln durch diese Verbindungsklasse gewinnt zunehmend an Bedeutung. Aus diesem Grund wurde geprüft, ob es möglich ist auch bei der Umwandlung von Fructose zu HMF ionische Flüssigkeiten einzusetzen. In [Lan03] ist diese Frage, auch unter Anwendung stark saurer Ionenaustauscher (IAT) mit HMF-Ausbeuten von bis zu 87 % untersucht worden. Allerdings beliefen sich dabei die Reaktionszeiten auf z.T. über 30 Stunden. Ein weiterer Nachteil war die Tatsache, dass kein Hinweis auf die notwendige Aufarbeitung gegeben wurde, lediglich der Hinweis, dass die Bestimmung von HMF mittels HPLC-Analyse erfolgte.

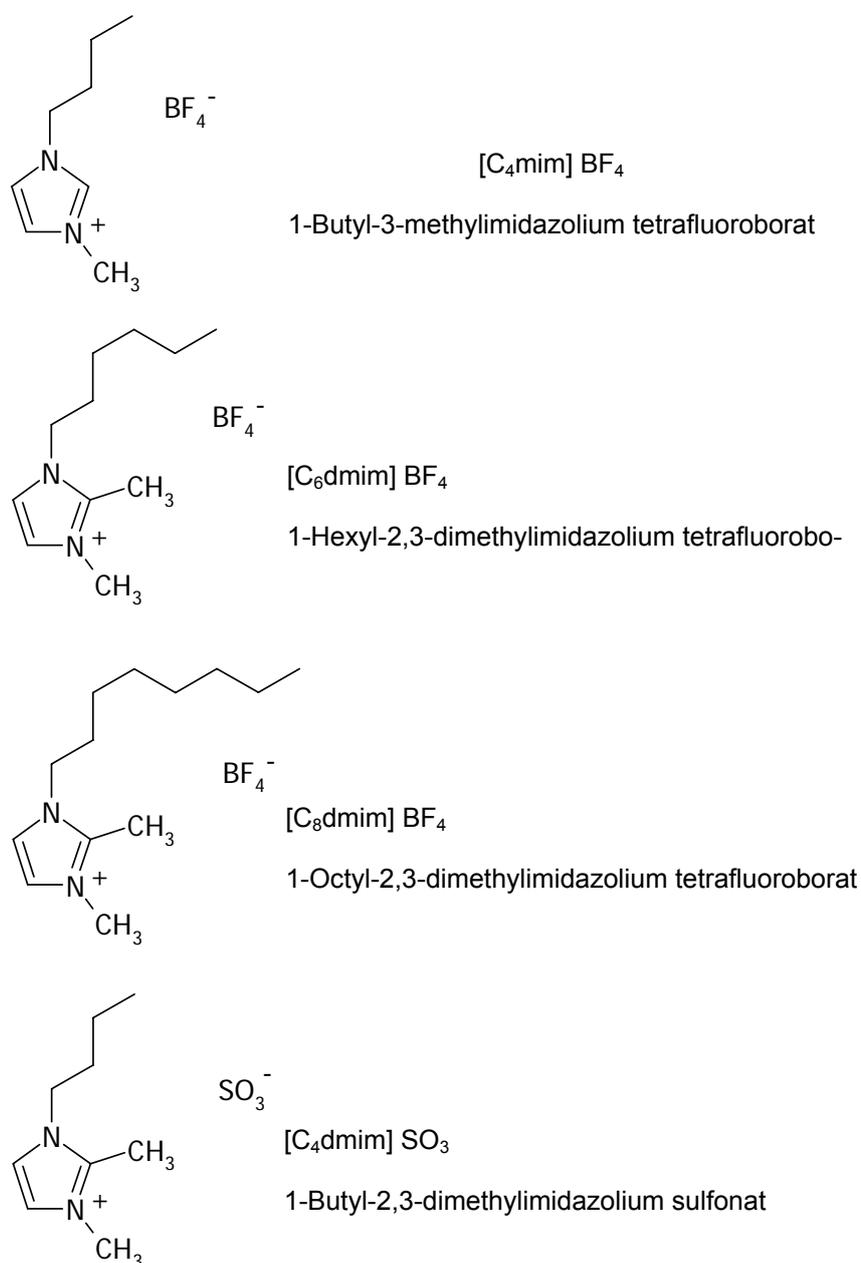


Abbildung 27: Ionische Flüssigkeiten für die Umsetzung von Fructose zu HMF

Da am ITUC in Jena die Herstellung und der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten intensiv untersucht werden, konnten auch Experimente zu deren Einsatz bei der Umwandlung von Fructose zu HMF durchgeführt werden. Zum Einsatz kamen dabei vier ionische Flüssigkeiten (vgl. Abbildung 27). Die Auswahl erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (MIBK, Wasser, Ethanol), was für die Aufarbeitung von entscheidender Bedeutung ist, da eine Extraktion mit dem entsprechenden Lösungsmittel angestrebt ist. MIBK, wie es bei den oben beschriebenen Versuchen eingesetzt wurde, kam dabei nur für [C₄dmim] BF₄ in Frage, da die anderen Verbindungen in dem Keton löslich sind. Hier soll Wasser als Extraktionsmittel dienen. Weitere Extraktionsversuche und –mittel sind geplant.

Als Ansatz für die ersten Versuche wurden 85,5 mg Fructose und 228 mg IAT (Amberlyst 16 wet) in 1,9 ml ionischer Flüssigkeit bei 80°C für 3 Stunden im Wasserbad erhitzt. Um allgemeine Aussagen zur Eignung dieses Systems machen zu können, wurde das Reaktionsgemisch in MIBK bzw. Ethanol gelöst und anschließend direkt mittels HPLC untersucht. Erste ausgesuchte Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit diesem System bei einer Temperatur von 80°C anstatt 110°C vergleichbar hohe HMF-Ausbeuten wie im wässrigen System IAT-MIBK erreicht werden können, allerdings mit einer längeren Reaktionszeit. Weiterführende Untersuchungen (Reaktionszeit, Einsatz von Mikrowellen, Ansatzvergrößerung) sind Gegenstand eines geplanten Folgeprojekts. Erste Ergebnisse zeigen keinen signifikanten Unterschied zwischen klassischer Heizung und dem Einsatz von Mikrowellen. Begonnene Extraktionsversuche deuten darauf hin, dass diese noch sehr ineffizient sind und eine Optimierung notwendig ist.

Tabelle 5: HMF-Ausbeuten bei der Umsetzung von Fructose zu HMF in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten

Probe	Ionische Flüssigkeit	Zugabe LM (Aufarbeitung / Verdünnung)	HMF-Ausbeute [%]
AT-21-c	[C ₈ dmim] BF ₄	MIBK	43,3
AT-21-f	[C ₄ dmim] SO ₃	MIBK	15,5
AT-21-f	[C ₄ dmim] SO ₃	EtOH	66,0
AT-21-g	[C ₆ dmim] BF ₄	MIBK	34,7
AT-21-g	[C ₆ dmim] BF ₄	EtOH	33,3

3.2.2 Mikrowellen gesteuerte Synthese von HMF im Labor

Um die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen in einen kontinuierlichen Betrieb zu überführen, wurde eine Versuchsanordnung entwickelt, mit der es möglich ist, die Fructoselösung kontinuierlich über ein Katalysatorbett (Glasreaktor) zu leiten (Abbildung 28). Der von uns verwendete Glasreaktor kann dabei, je nach Füllhöhe bzw. -menge des IAT, als Festbett oder Wirbelschichtreaktor eingesetzt werden. Die Wärmezufuhr erfolgt wiederum mittels Mikrowellen, wobei die wässrige Reaktionslösung erhitzt wird. Zur Temperatursteuerung ist zusätzlich ein Intensivkühler in den Kreislauf eingebaut. Dieser erlaubt es auch, die erhitzte Reaktionslösung wieder herunterzukühlen, um nur eine Erwärmung der Flüssigkeit im Reaktorbett zu realisieren und somit mögliche unerwünschte Folgereaktionen zu unterdrücken.

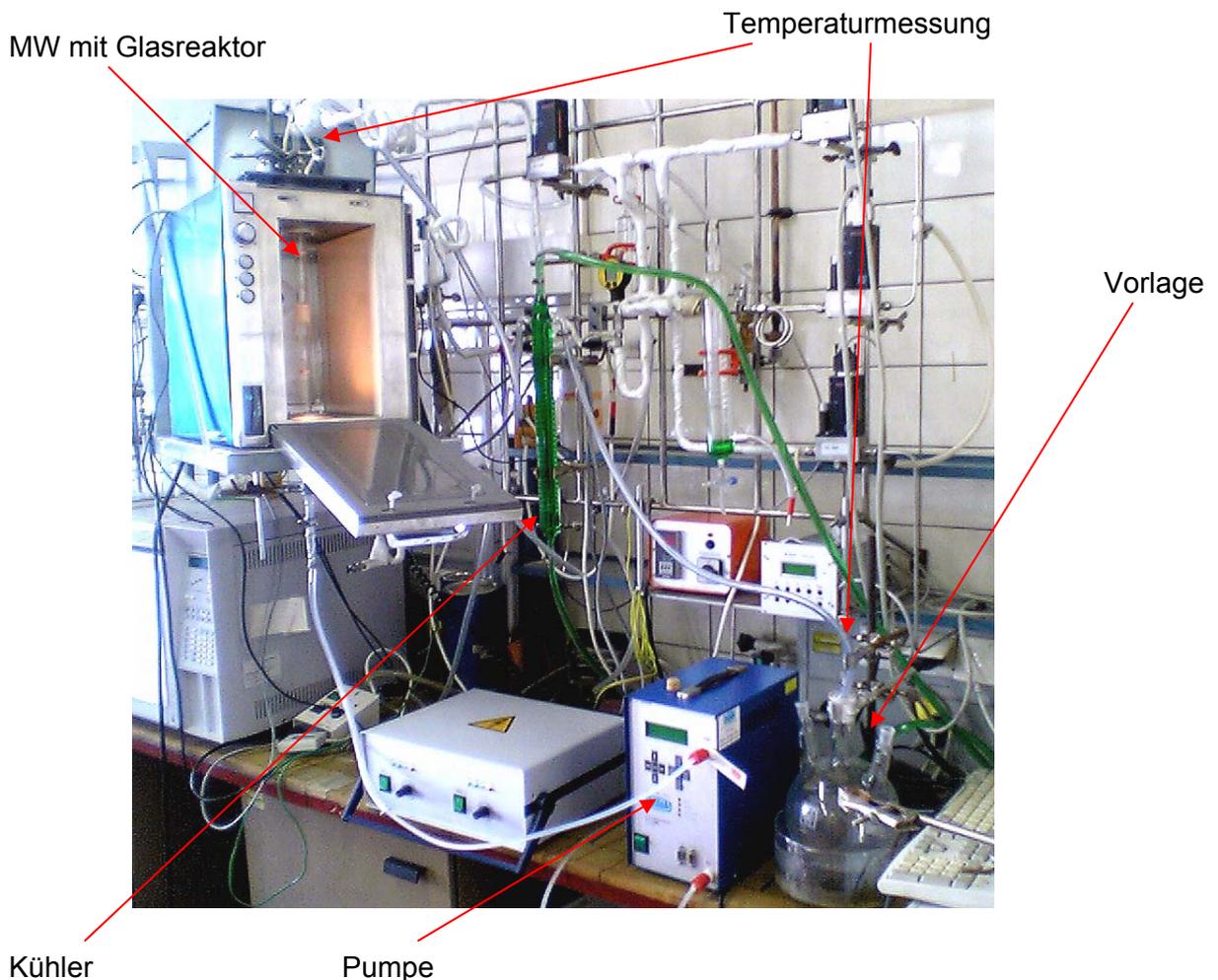


Abbildung 28: Versuchsaufbau für die kontinuierlichen Mikrowellenversuche



Abbildung 29: Glasreaktor für die kontinuierlichen Versuche in der Mikrowellenapparatur

Abbildung 29 zeigt den verwendeten Glasreaktor. Er ist hierbei zur Hälfte gefüllt und die Durchströmung erfolgt von unten nach oben. Erste Versuche zur kontinuierlichen Reaktionsführung sind bereits angelaufen und sollen Gegenstand eines Folgeprojekts werden. Zum Einsatz kommt eine Fructoselösung (222 g/l), welche im Kreislauf gefahren wird. Die Temperatur am Reaktorausgang wurde über die Leistung des Mikrowellengerätes auf ungefähr 80°C eingestellt. Durch anschließende Kühlung hat die Fructoselösung im Vorratsgefäß nur noch eine Temperatur von ca. 30°C, bevor sie wieder in das Mikrowellengerät eingeleitet wird. Zum Einsatz sollten die zuvor genauer untersuchten IAT kommen, welche sich in den Batch-Versuchen am besten erwiesen haben. Es sind hierbei noch Optimierungen notwendig, z.B. Reaktortemperatur, Katalysatormasse, Reaktionszeit und Volumenstrom, um nur einige zu nennen.

3.2.3 HMF-Analytik

Zwei Methoden zur Bestimmung von Fructose, HMF und möglichen Nebenprodukten standen zur Auswahl: HPLC und GC. Zu Beginn wurde sich für die GC entschieden, da hierzu in der Literatur Beispiele vorlagen [Car99, Car04, Ben00, Kus77, Fra02]. Um Fructose bzw. HMF für die GC zugänglich zu machen, musste eine Derivatisierung der Proben vorgenommen werden. Eine geeignete Methode war die Silylierung, wobei zwei Silylierungsvorschriften getestet wurden: a) 2 mg Probe (Fructose), 50 µl Trimethylsilylimidazol (TSIM), 0,5 ml

Pyridin; b) 2 mg Probe (Fructose), 50 µl Hexamethyldisilazan (HMDS), 5 µl Trifluoressigsäure (TFA), 0,5 ml Pyridin. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h auf 60°C erhitzt, zur vollständigen Reaktion über Nacht stehen gelassen und anschließend vermessen (GC-Methode). Leider konnten auch nach mehreren Versuchen keine verlässlich auswertbaren Ergebnisse erzielt werden, da keine eindeutigen Peaks erhalten wurden, sondern nur Peakgruppen, welche nicht eindeutig zugeordnet werden konnten und wahrscheinlich von Umlagerungsprodukten der Fructose stammen. Somit war auch eine Kalibrierung nicht möglich. Daher wurde vorerst eine neue Methode gesucht und in der HPLC gefunden [Fra02, Krö02]. Da HMF sehr UV-aktiv ist, konnte ein UV-Detektor verwendet werden. Zur Detektion der Fructose kam ein Streulichtdetektor zum Einsatz. Die jeweiligen Analysebedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: HPLC-Analysebedingungen für die Umsetzung von Fructose zu HMF

	HMF	Fructose
Detektor	UV-DAD [283 nm]	ELSD [Verst. 400, T1 50°C, T2 45°C]
Säule	Protosil 120-5-C18-H 0.5 µm	Protosil 120-5-Amino 0.5 µm
Temperatur	40°C	80°C
Eluent	Acetonitril:Wasser; 2 min (0:0), bis 7 min (15:85), 10,5-12,5 min (50:50), Rest (0:0)	Acetonitril:Wasser (80:20)
Fluss	1 ml/min	1 ml/min
Dauer	17 min	10 min
Retentionszeit	5,1 min	2,7 min

Für Fructose wurde eine Kalibrierung im Bereich 0,5 – 110 g/l, für HMF im Bereich zwischen 1 und 51 mg/l (Proben mussten dann, wegen der hohen UV-Aktivität entsprechend verdünnt [1:50] werden) durchgeführt. Die erhaltenen Kalibriergleichungen sind aus Abbildung 30 und Abbildung 31 zu entnehmen.

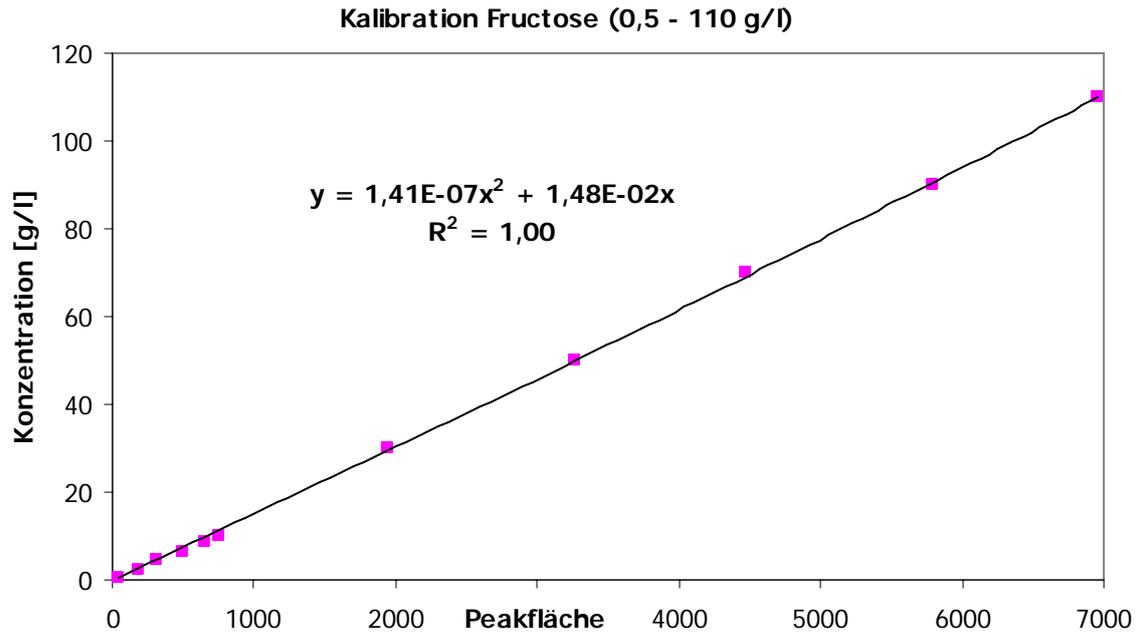


Abbildung 30: ELSD-Kalibration von Fructose im Bereich von 0,5 bis 110 g/l

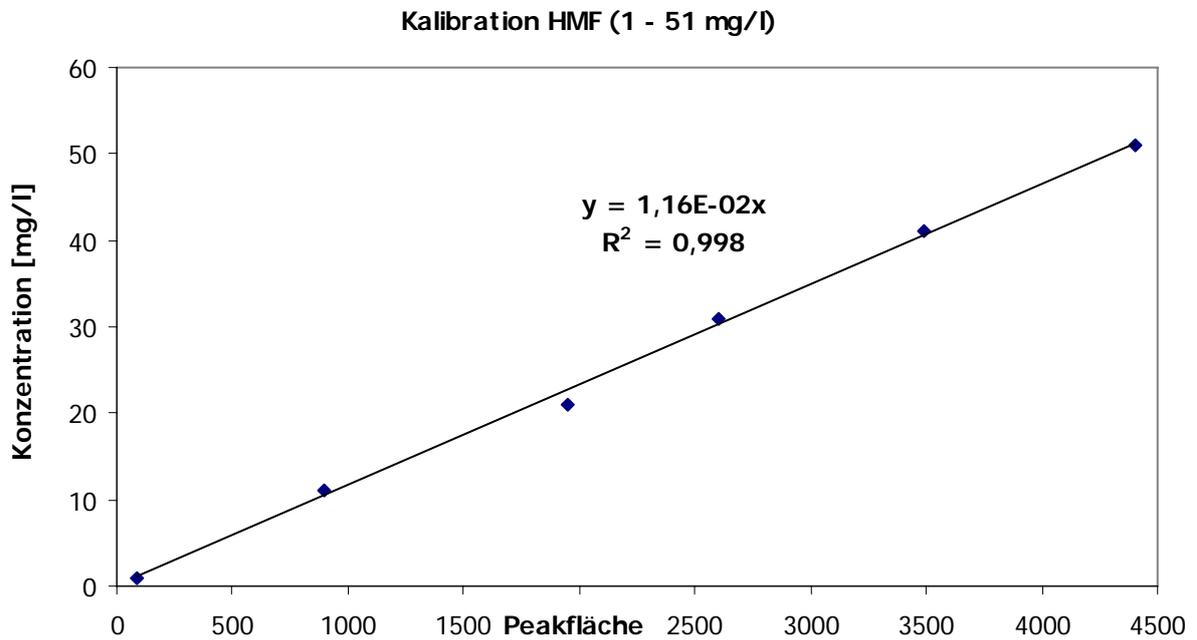


Abbildung 31: UV-DAD-Kalibration von HMF im Bereich von 1 bis 51 mg/l

3.3 Hydrothermale Spaltung von Fetten im Labormaßstab

3.3.1 Methodenübersicht

Enzyme als Biokatalysatoren finden eine breite Anwendung bei der Hydrolyse von Fetten [Wei02, Bor95, Pro92]. Des Weiteren wird eine hydrothermale Fettspaltung durch eine überkritische Reaktionsführung [Moe97] erreicht bzw. durch den Einsatz von Wasserdampf [Dei92]. In [Pan93] wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, durch alleinigen Einsatz von Ultraschall eine Spaltung in Fettsäuren und Glycerin zu erreichen. Dabei wird sich zunutze gemacht, dass beim Einsatz von Ultraschall akustische Kavitation in der Flüssigkeit hervorgerufen wird, d.h., die Ausbildung von Mikrobubbles, bei deren Kollaps sehr hohe Temperaturen und Drücke entstehen und somit eine überkritische Reaktionsführung im Mikromaßstab möglich ist.

3.3.2 Vorversuche mit Ultraschall

In Anlehnung an [Pan93] wurden erste Versuche zur Fetthydrolyse durchgeführt. Als Edukt kam ein gehärtetes Fett des Kooperationspartners Baerlocher (Palmitin/Stearin) zum Einsatz, welches erst bei einer Temperatur von etwa 70°C schmolz. Die Zuführung von Ultraschall erfolgte über eine Sonotrode (25 kHz). Da mit dem Ultraschalleintrag eine Erwärmung der Reaktionslösung (70°C) verknüpft ist, konnte auf eine zusätzliche Wärmezufuhr verzichtet werden. Es wurden unterschiedliche Wasser/Fett-Gemische eingesetzt mit jeweils 1, 5 sowie 10 Massen-% und gute stabile Emulsionen erhalten (Abbildung 32). Die Beschallungsdauer betrug 3 h bei einer Leistung von 50 %.



Abbildung 32: Herstellung einer Fett-Wasser-Emulsion (links: vor, rechts: nach der Behandlung mit Ultraschall)

3.3.3 Herstellung einer Fett-Wasser-Emulsion

In Abbildung 33 ist die Versuchsapparatur zur Fettsplaltung schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei thermostatisierbaren Vorlagen für Wasser und Fett. Eine Thermostatisierung ist notwendig, da das verwendete Fett erst bei Temperaturen über 70°C schmilzt und nur ein flüssiges Zweiphasengemisch emulgiert werden kann. Diese Emulsion wird mit Hilfe des Ultraschall-Reaktors (SR 4 1040, Bandelin) durchgeführt. Die so entstandene Emulsion kann anschließend zur weiteren Reaktion in die Mikrowellenapparatur überführt werden oder über eine dritte thermostatisierbare Vorlage im Kreislauf durch den Ultraschall-Reaktor gefahren werden, um Reaktionen zum Einfluss von Ultraschall auf die Fett-Wasser-Emulsion zu untersuchen, da es Hinweise auf eine Spaltung von Fetten durch Einwirkung von Ultraschall gibt [Pan93].

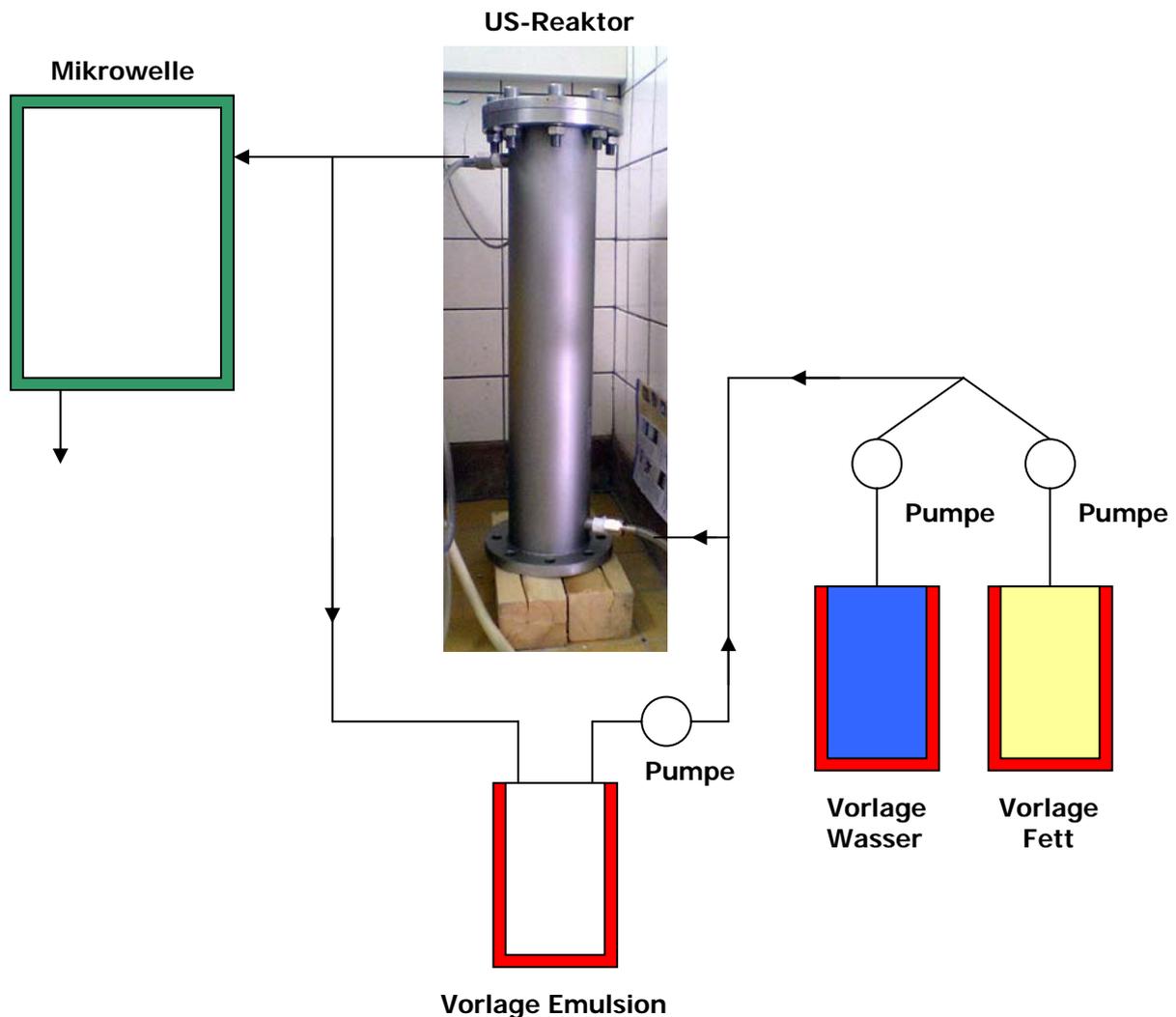


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur zur hydrothermalen Spaltung von Fett

Zur Einarbeitung des neuen Ultraschallreaktors wurden Versuche zur Erwärmung einer Reaktionslösung, in diesem Fall Wasser, durchgeführt. Dazu wurden 8 l Wasser im Kreislauf durch den Reaktor geführt und bei unterschiedlichen Leistungsstufen der Temperaturanstieg der Flüssigkeit ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 34 zusammengefasst. Wie zu erwarten, bedingt eine höhere Leistung auch einen größeren Temperaturgradienten, welcher bei den geplanten Untersuchungen berücksichtigt werden muss.

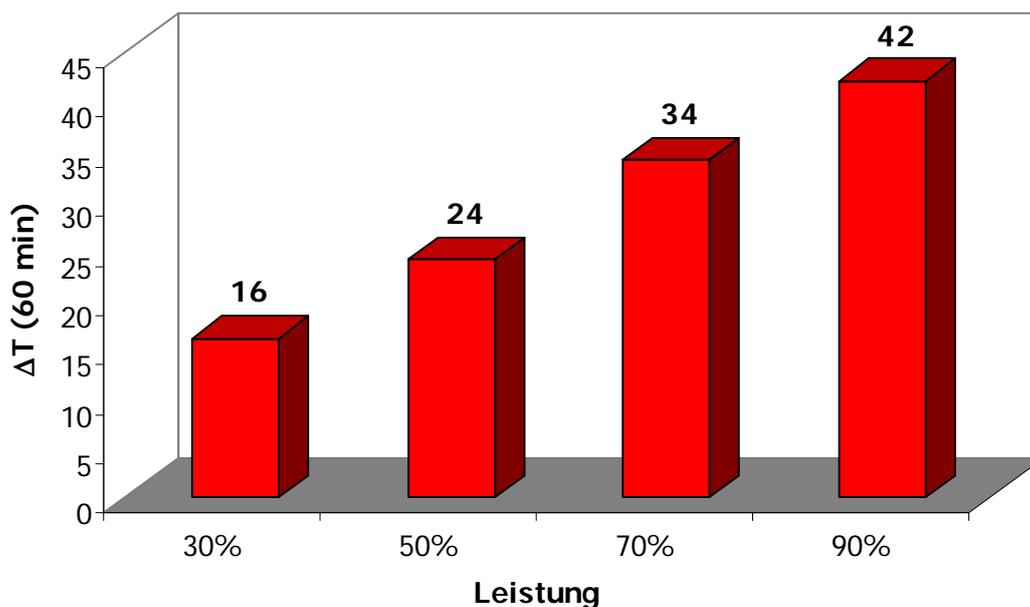


Abbildung 34: Temperaturgradienten bei der Beschallung von 8 l Wasser im Ultraschallreaktor SR 41040 bei unterschiedlichen Leistungsstufen

3.3.4 Versuche zur Fettspaltung

Die industrielle Fettspaltung bei der Baerlocher GmbH erfolgt bei einer Temperatur von 265°C und einem Druck von 50 bar. In Anlehnung an diese Parameter wurden die ersten Versuche zur Spaltung des vorliegenden gehärteten Fettes durchgeführt. Zum Einsatz kam dabei die oben beschriebene Fett-Wasser-Emulsion mit einem Fettgehalt von etwa 10 %. Begonnen wurde mit Versuchen in einem konventionellen Autoklaven (Berghof HR-100) bei unterschiedlichen Temperaturen (150, 170 und 185°C). Bei 185°C war unter den gegebenen technischen Bedingungen die Maximaltemperatur erreicht, wobei sich ein Enddruck von 15 bar einstellte. Die Bestimmung der Neutralisationszahl (Zahl freier Fettsäuren) des erhaltenen Reaktionsgemisches ergab, dass noch keine signifikante Fettspaltung eingetreten ist. Als weiterer Nachteil dieses System zeigte sich darin, dass zum Teil sehr lange Aufheiz- und Abkühlzeiten (ca. 40 min) auftraten, welche auch ein ineffektives Arbeiten bedingten.

Aus den genannten Gründen und der Tatsache, dass die gewünschten Reaktionsparameter noch nicht erreicht werden konnten, wurden die weiteren Versuche in der Mikrowellenapparatur Synthos 3000 durchgeführt. Mit diesem System kann man bei Parallelansätzen mit Temperaturen von bis zu 300°C und mit Drücken bis zu 80 bar arbeiten. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, dass die gewünschte Reaktionstemperatur schon nach 5 min erreicht wird. Die bisherigen Versuche wurden mit 40 ml Fettemulsion bei 260°C und 280°C durchgeführt. Ein Versuch bei 300°C ließ den Schluss zu, dass bei Temperaturen über 290°C Acrolein als Folgeprodukt des Glycerins gebildet wird. Dieses Ergebnis wurde durch Untersuchungen am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal bestätigt.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte durch Zugabe von jeweils 50 ml Methanol und Dichlormethan, wobei das Glycerin in die wässrige Methanolphase überging und sich die gebildeten Fettsäuren und unumgesetztes Fett in der Dichlormethanphase lösten. Eine Trennung erfolgte mittels Scheidetrichter. Die Dichlormethanphase wurde zur Trockne eingengt und vom erhaltenen Feststoff die Neutralisationszahl (NZ) bestimmt. Die Glycerinbestimmung erfolgte direkt aus der wässrigen Methanolphase.

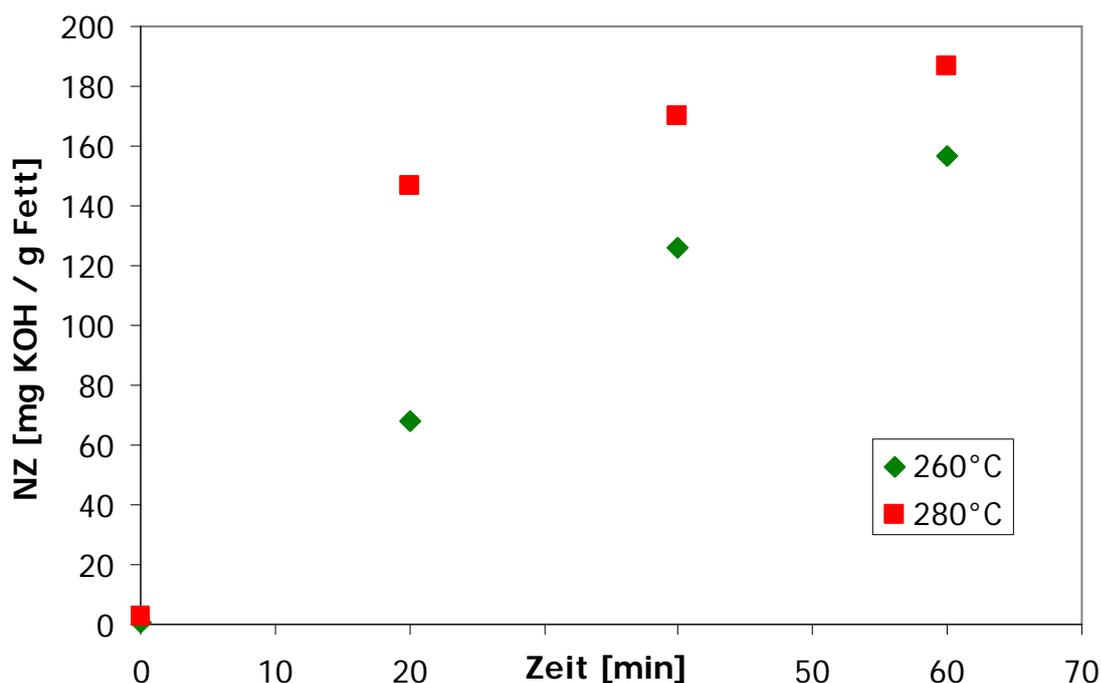


Abbildung 35: Bildung freier Fettsäuren (Bestimmung der Neutralisationszahl) bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett (40 ml Fettemulsion) bei Temperaturen von 260 und 280 °C im Mikrowellensystem Synthos 3000

Die Ergebnisse (NZ) aus den Spaltungsversuchen bei 260°C und 280°C sind in Abbildung 35 dargestellt. Eine deutliche Zunahme der Neutralisationszahl, d.h., die Zahl freier Fettsäuren im Reaktionsgemisch, mit zunehmender Zeit ist bei beiden Reaktionstemperaturen ersichtlich. Unter den gegebenen Bedingungen erfolgt somit eine Spaltung des eingesetzten Fettes.

Bei einer bei den Versuchen eingesetzten Stoffmenge von 4,7 mmol Fett, was einem Molgewicht des Fettes von 841 g/mol entspricht, müssten bei vollständiger Spaltung insgesamt 14,1 mmol freie Fettsäuren entstehen. Eine Umrechnung der NZ in die entsprechenden Stoffmengen an freien Fettsäuren und ein Vergleich mit der maximal gebildeten Stoffmenge bei einer hundertprozentigen Spaltung ist in Abbildung 36 dargestellt. Wie zu sehen, erfolgt bei 280°C nach 60 min eine fast vollständige Spaltung (94 %) des eingesetzten Fettes.

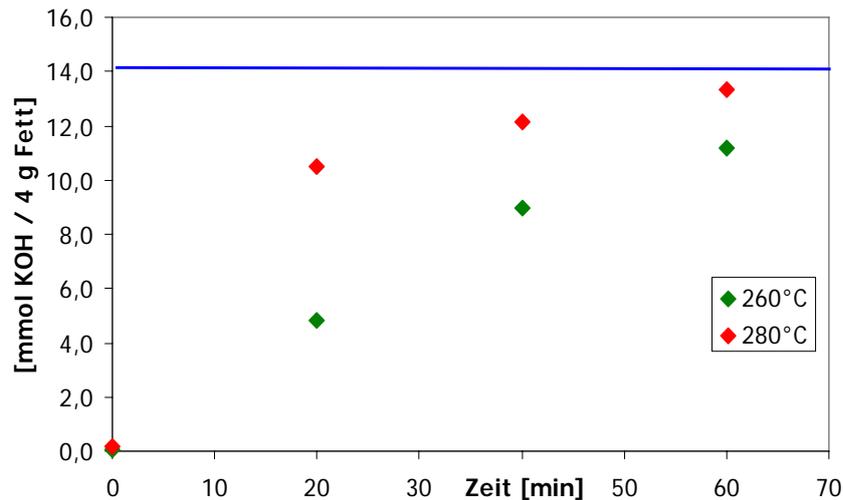


Abbildung 36: Bildung freier Fettsäuren (Vergleich mit Bildung bei 100% Spaltung) bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett (40 ml Fettemulsion) bei Temperaturen von 260 und 280 °C im Mikrowellensystem Synthos 3000

Bei der Bestimmung des Glyceringehaltes traten einige Probleme bei der Wiederfindung auf. Messungen mit bekannten Glycerinkonzentrationen ergaben durchweg zu geringe Werte. Ob hierbei ein Fehler bei der Probenvorbereitung oder im Meßsystem vorliegt, konnte nicht geklärt werden. Die gemessenen Glycerinkonzentrationen korrelieren, trotz der beschriebenen Probleme, gut mit den ermittelten NZ der entsprechenden Reaktionstemperaturen, wie am Beispiel von 260°C in Abbildung 37 dargestellt ist.

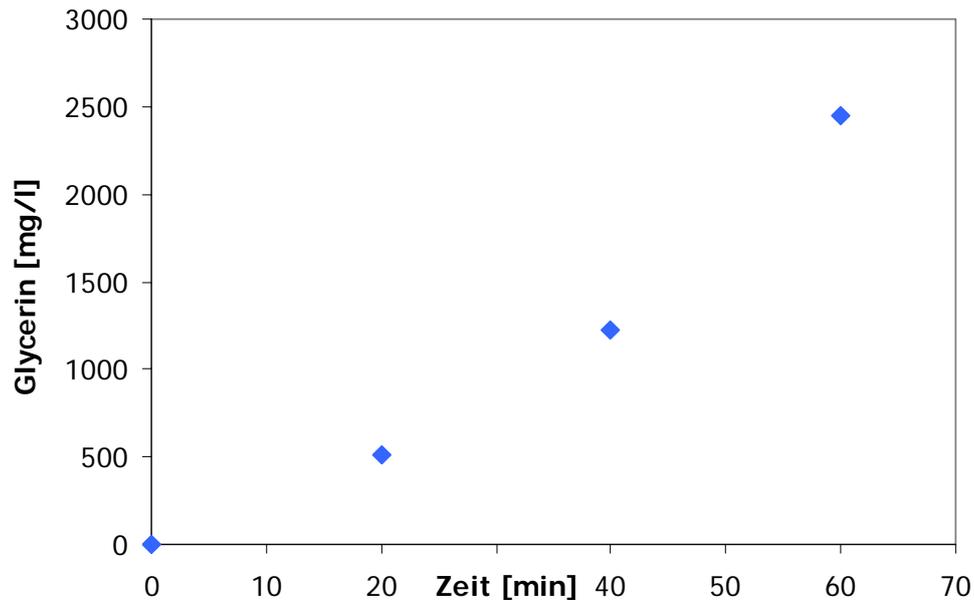


Abbildung 37: Bildung von Glycerin bei der hydrothermalen Spaltung von gehärtetem Fett (40 ml Fettemulsion) bei einer Temperatur von 260°C im Mikrowellensystem Synthos 3000

Zurzeit laufen noch Untersuchungen um den Einfluss der Aufheiz- und Abkühlzeiten auf das Reaktionsgemisch zu ermitteln. Dazu wird die Fettemulsion auf die entsprechende Reaktionstemperatur aufgeheizt (5 min), sofort wieder abgekühlt und dann die Neutralisationszahl bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei den geringen Aufheizzeiten kein signifikanter Anteil an der Fettspaltung bezüglich der eigentlichen Reaktionszeit zu beobachten ist. Die ermittelten Neutralisationszahlen liegen zwischen 8 und 9 (Ausgangswert Emulsion: Neutralisationszahl: 2 – 3). Des Weiteren soll untersucht werden, welchen Einfluss die Emulsion auf die Fettspaltung hat und ob eine Emulgierung überhaupt notwendig ist.

3.3.5 Analytik

Die Analyse von entstandenem Glycerin erfolgt mittels einer spektralphotometrischen Methode nach [Bon05]. Die Messung erfolgt mit einem UV/VIS-Spektrometer (Shimadzu UV 2101) bei einer Wellenlänge von 410 nm. Die dabei bestimmte Kalibrationsgerade ist in Abbildung 38 dargestellt.

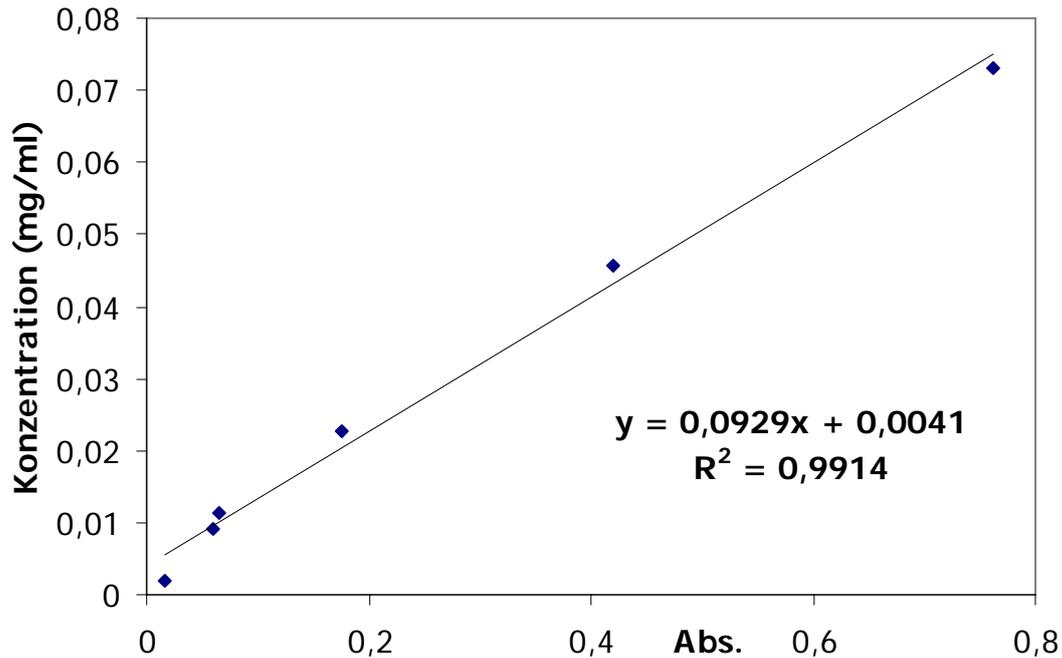


Abbildung 38: UV/VIS-Kalibration von Glycerin im Bereich von 0 bis 0,08 mg/ml

Verluste an Glycerin durch die warme Reaktionslösung oder durch Folgereaktionen (Acrolein) sind allerdings nicht auszuschließen. Deswegen ist diese Methode nur als Vergleichssystem geeignet.

Die Ermittlung der Konzentration an freien Fettsäuren im Reaktionsgemisch erfolgte durch die Bestimmung der Neutralisationszahl. Die Probe wird dazu in einer Toluol/Isopropanol/Wasser-Mischung mittels einer alkoholischer KOH gegen Phenolphthalein titriert.

Geräte:

- 250 ml Erlenmeyerkolben
- 100 ml Messzylinder
- Tropfer
- 10 ml Tropfbürette mit seitlichem Hahn

Chemikalien:

- Titrierlösung (500 ml Toluol + 5 ml Wasser + 495 ml wasserfreies Isopropanol)
- Phenolphthalein-Indikatorlösung
- KOH (0,1 mol/l)

Durchführung:

Eine Probenmenge von 0,2 – 2 g (je nach erwarteter NZ) wird in den Erlenmeyerkolben eingewogen. Anschließend setzt man der Probe 100 ml Titrierlösung zu und schwenkt den Kolben bis die Probe im Lösungsmittel vollständig aufgelöst ist. Bei schlechter Löslichkeit, Kolben etwas im Wasserbad erwärmen und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Nach Zugabe von 0,5 ml Indikatorlösung wird gegen KOH bis zum Endpunkt titriert. Zur Bestimmung des Blindwertes wird nur mit Titrierlösung und Indikator die Bestimmung durchgeführt.

Die Neutralisationszahl NZ wird nach folgender Formel berechnet:

$$NZ = \frac{56,1 * M * (V1 - V2)}{E}$$

M: Molarität der Kalilauge

V1: Verbrauch an Kalilauge Blindwert [ml]

V2: Verbrauch an Kalilauge Probe [ml]

E: Einwaage der Probe [g]

Die Angabe erfolgt als Neutralisationszahl NZ in mg KOH / g Fett.

Eine Analyse von Palmitin- und Stearinsäure mittels GC (CP7420-Säule von Varian) nach vorheriger Derivatisierung (Veresterung - Überführung der Fettsäuren in ihre Methylester mittels Trimethylsulfoniumhydroxid) konnte noch nicht angewendet werden, da mit dem verwendeten Derivatisierungssystem auch eine Umesterung der Triglyceride erfolgte. Eine Methode zur Bestimmung von Fettsäuren mittels HPLC ist in [Nis98] beschrieben und soll auch auf ihre Brauchbarkeit getestet werden.

3.4 Aufbau der Technikumsanlage

Für die Durchführung der Versuche im Technikums-Maßstab wurde im Fraunhofer ICT eine Strömungsrohranlage aufgebaut (siehe Abbildung 41), die es ermöglicht, Hochdruckreaktionen bei Drücken von bis zu 450 bar und Temperaturen bis zu 400 °C im kontinuierlichen Betrieb (Strömungsrohrreaktor) bei Verweilzeiten zwischen 1 Sekunde und 1 Stunde durchzuführen. Die ¼-Zoll Dimensionierung der Reaktorrohre ermöglicht außerdem die Verwendung katalytischer Festbettkatalysatoren, die zuvor in Form sphärischer Partikel im Reaktorrohr positioniert wurden.

3.4.1 Untersuchungen zur Hydrothermolyse von Fructose und Glucose

Für die Versuche zur Synthese von HMF wurde Wasser als Lösungsmittel eingesetzt. Hierzu wird eine Fructose-Lösung mittels einer Spritzenpumpe in die Anlage gefördert. Mit Hilfe einer zweiten Spritzenpumpe wird Wasser zur Einstellung der Gesamtkonzentration zudosiert. Die Spritzenpumpe ist auf einen Constant-Flow-Modus eingestellt, so dass sich bei Öffnen des Dosierventils eine konstante Dosierrate gegen den Betriebsdruck einstellt. Zwei parallel geschaltete Spritzenpumpen im Wasserzweig dienen zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Betriebs über einen langen Zeitraum hinweg. Am Mischpunkt (vgl. Abbildung 39), der sich vor dem Reaktor befindet, wird die Zuckerlösung dem vorgewärmten Wasser zudosiert.



Abbildung 39: Mischpunkt vor dem Reaktor

Nach dem Mischpunkt gelangt das Reaktionsgemisch in den Reaktor. Die Zeit, die das Reaktionsgemisch benötigt, um durch den Reaktor zu gelangen, ist die Verweilzeit. Bei allen Versuchen wurde die jeweilige Verweilzeit vorgegeben und die Massenströme entsprechend berechnet, so dass sich die gewünschte Konzentration der Lösung nach dem Mischpunkt, sowie die Verweilzeit bei vorgegebenem Druck und Temperatur einstellt. Nach dem Reaktor durchströmt das Produktgemisch die Kühler, bevor es entspannt wird. Das abgekühlte und entspannte Reaktionsgemisch kann dann entnommen und analysiert werden.

Der Massenstrom \dot{m} ist wie folgt definiert: $\dot{m} = \frac{A \cdot l \cdot \delta}{t}$

A = Innere Querschnittsfläche des Rohrabschnitts

l = Länge des Rohres in m

δ = Dichte des Mediums in $\frac{kg}{m^3}$ (aufgrund der geringen Konzentration organischer Stoffe kann hier die Wasserdichte zugrunde gelegt werden)

t = Verweilzeit in Sekunden

Die Querschnittsfläche berechnet sich wie folgt:

$$A = \frac{\pi \cdot d^2}{4}$$

daraus ergibt sich:

$$m = \frac{A \cdot l \cdot \delta}{t}$$

Die Werkstoffe des Strömungsrohres (Werkstoff-Nr. 1.4571-SS 316Ti) und die Komponenten sind so gewählt, dass die Parameter Druck und Temperatur in einem großen Bereich variierbar sind. Beim Reaktor handelt es sich um einen ¼-Zoll-Strömungsrohrreaktor, der je nach gewünschter Verweilzeit in unterschiedlichen Längen eingesetzt wird.

Im Folgenden werden die wichtigsten Merkmale der Anlage erläutert:

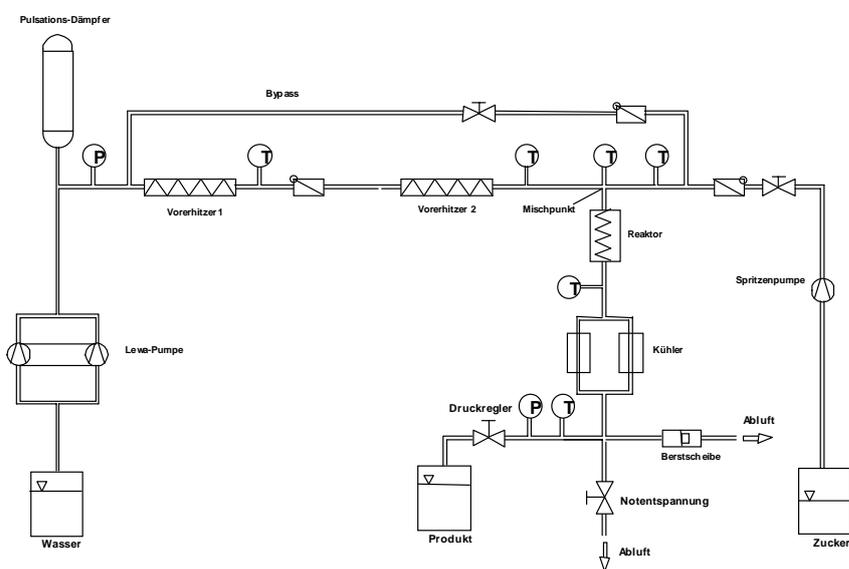
- **Druckerzeugung:**
Die Druckerzeugung sowie die Förderung der Zucker/Wasser-Lösung erfolgt mit einer Spritzenpumpe (Typ ISCO, 260 D, $p_{\max} = 550$ bar). Das Wasser zur Einstellung der Gesamtkonzentration wird ebenfalls mit einer Spritzenpumpe in die Anlage gepumpt.
- **Messung und Regelung:**
Die Anlagenstränge für die Zucker/Wasser-Lösung und das Wasser sind getrennt voneinander mess- und regelbar. Der Druck wird in allen Zuläufen sowie im Reaktor gemessen. Ein handregelbares Überströmventil am Ausgang der Anlage erlaubt eine genaue Steuerung des Prozessdruckes.
- **Charakterisierung der Reaktionsprodukte:**
Die Reaktionsprodukte werden im Labor mittels einer HPLC-Anlage analysiert.
- **Kühler:**
Für die Kühlung des Reaktionsgemisches stehen mehrere parallel geschaltete Schlangenkühler zur Verfügung. Die Temperatur des Kühlmediums beträgt 15°C.
- **Wasservorwärmer:**
Der Vorwärmer (vgl. Abbildung 40) erwärmt das Wasser vor dem Mischpunkt, da der Hauptwärmeeintrag über das Reaktionsmedium Wasser erfolgt. Der Erhitzer kann bis zu einer Temperatur von 400°C eingestellt werden. Der Grundkörper des Erhitzers besteht aus einem zylindrischen Kupferblock (vernickelt) mit eingelassenen Heizpatronen und aufgewickeltem Strömungsrohr.



Abbildung 40: Wasservorwärmer

- Probennahme:
Die flüssigen Produkte durchlaufen nach der Kühlung die Druckentspannung (Überströmventil) und können anschließend entnommen werden.
- Sicherheitstechnik:
Rückschlagklappen und Berstscheiben gewährleisten den sicheren Betrieb.

Das Fließbild der eingesetzten Versuchsanlage zeigt Abbildung 41.



Kenndaten der Anlage:

- Kompressorleistung: max. 450 bar
- Heizung: 9 kW
- Spritzenpumpe: max. 510 bar
- Flussrate:
 - Wasser: max. 5 kg/h
 - Fett/Zucker-Lsg.: max 6 L/h
- Rohrleitung: ¼-Zoll-Hochdruck, Edelstahl
- Reaktorlängen: 18 cm bis 18 m
- Wärmetauscher: Widerstandsheizung, PID geregelt

Abbildung 41: Fließbild der Versuchsanlage zur kontinuierlichen Hydrothermolyse

Analyse der Proben:

Die Proben wurden mittels HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) der Firma Agilent (Typ 1050) analysiert. Von den Edukten und den Produkten wurden jeweils Lösungen ange-setzt und als Standard vermessen. Zur quantitativen Auswertung wurden die Integrale des RI-Signals (Refraktion-Index) mit Kalibrierstandards verglichen (vgl. Abbildung 42).

Die HPLC-Anlage arbeitete mit einer Durchflussrate von 0,7 ml/min. Als Säule wurde eine Aminex HPX 87C column (300*7,8 mm) bei 80°C verwendet. Als mobile Phase diente entio-nisiertes Wasser. Die Laufzeit betrug 30 min und die Detektion erfolgte mit einem Waters Brechungsindex-Detektor. Je nach Ausgangskonzentration der Proben lag das Einspritzvo-lumen bei 2-10 µl.

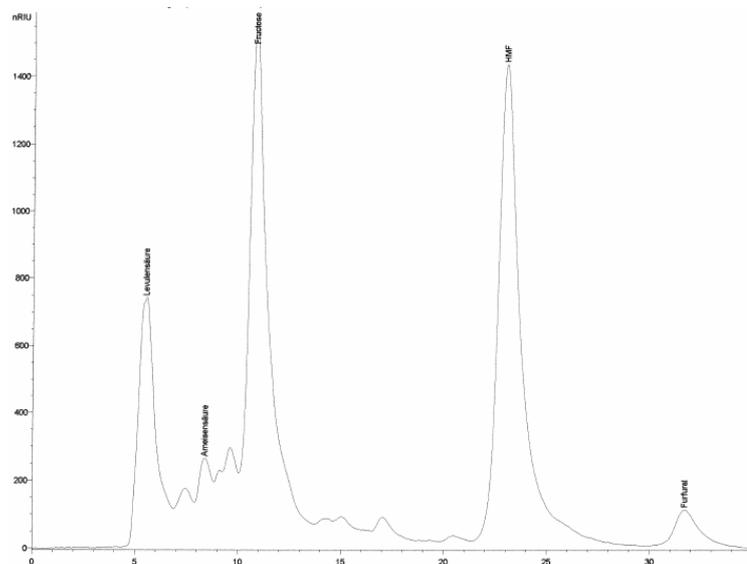
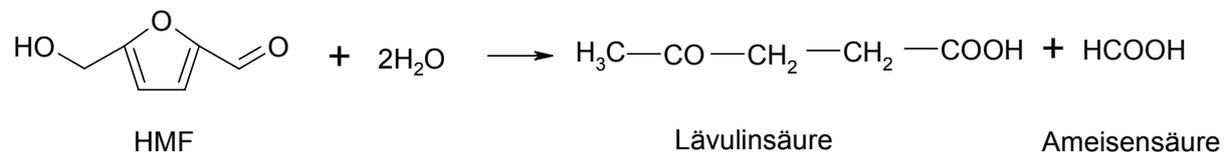


Abbildung 42: HPLC-Chromatogramm einer Produktprobe

Für die Berechnung der Ausbeuten und der Umsätze wurden folgenden Definitionen zugrun-de gelegt:

Reaktionsgleichung für die Folgereaktion:

Definition der **Ausbeute** $A_{P,Gl}$:

$$A_{P,Gl} = \frac{n_{P,Gl} - n_P^0}{n_K^0} \cdot \frac{|\gamma_K|}{\gamma_P}$$

Definition des **Umsatzes** U_K :

$$U_K = \frac{n_K^0 - n_{K,Gl}}{n_K^0}$$

 P = Index für Produkt K = Index für Edukt γ_K, γ_P = stöchiometrische Verhältniszahlen der Reaktionsgleichung Gl = Index für Gleichgewichtszustand n^0 = Molmenge zu Beginn $n_{K,Gl}$ = Mole Edukt im Gleichgewichtszustand $n_{P,Gl}$ = Mole Produkt im Gleichgewichtszustand**Tabelle 7:** Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Synthese von 5-HMF aus Fructose

Parameter	Einheit	Versuch-Nr.											
		Fru-1	Fru-2	Fru-3	Fru-10	Fru-4	Fru-5	Fru-6	Fru-11	Fru-7	Fru-8	Fru-9	Fru-12
Temperatur	[°C]	150	200	250	300	150	200	250	300	150	200	250	300
Zuckerkonzentration	[mol/l]	0,1											
Zudosierte Fructosekonz.	[Gew%]	10											
Verweilzeit	[s]	10				100				300			
Reaktorlänge	[cm]	150											
Massenstrom, gesamt	kg/h	3,67	3,477	3,239	2,931	0,367	0,348	0,324	0,293	0,122	0,116	0,108	0,098
H ₂ O	ml/min	50,2	47,6	44,3	40,1	5,0	4,8	4,4	4,01	1,673	1,587	1,466	1,30
Zucker	ml/min	9,928	9,405	8,761	7,929	0,993	0,941	0,876	0,793	0,331	0,314	0,292	0,264
Ausbeute													
Fructose-Umsatz	[%]	1,8	14,9	30,9	97,2	41,6	24,3	71,4	99,5	76,9	89,9	83,0	99,9
HMF	[%]	0	0	0,7	15,3	0	0,6	22,4	22,0	0	13,9	32,3	21,7
Furfural	[%]	0	0	0	2,8	0	0	2,1	4,2	0	0,8	3,0	4,7
Ameisensäure	[%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Lävulinsäure	[%]	0	0	0,9	5,2	0,1	0,3	4,1	9,7	0,2	3,0	6,0	12,9

Tabelle 8: Fortgesetzte Versuchsserie zur Synthese von 5-HMF aus Fructose

Parameter	Einheit	Versuch-Nr.									
		Fru-13	Fru-14	Fru-15	Fru-16	Fru-17	Fru-18	Fru-19	Fru-20	Fru-21	
Temperatur	[°C]	225			250			300			
Zuckerkonzentration	[mol/l]	0,1									
Zudosierte Fructosekonz.	[Gew%]	10									
Verweilzeit	[s]	300	600	1800	300	600	1800	300	600	1800	
Reaktorlänge	[cm]	600									
Massenstrom, gesamt	kg/h	3,893	1,947	0,649	3,760	1,880	0,627	3,582	1,791	0,597	
H ₂ O	ml/min	52,60	26,3	8,80	50,80	25,40	8,50	48,40	24,20	8,10	
Zucker	ml/min	11,116	5,558	1,853	10,736	5,368	1,789	10,227	5,114	1,705	
Ausbeute											
Fructose Umsatz	[%]	33,0	79,2	99,7	98,6	98,9	100	100	100	100	
HMF	[%]	4,8	11,6	34,2	11,7	38,1	7,3	20,8	21,1	1,5	
Furfural	[%]	0	0	4,1	1,1	4,0	2,8	3,6	3,5	1,2	
Ameisensäure	[%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Lävulinsäure	[%]	0,5	0,3	2,0	0,4	1,5	3,2	2,7	3,5	3,5	

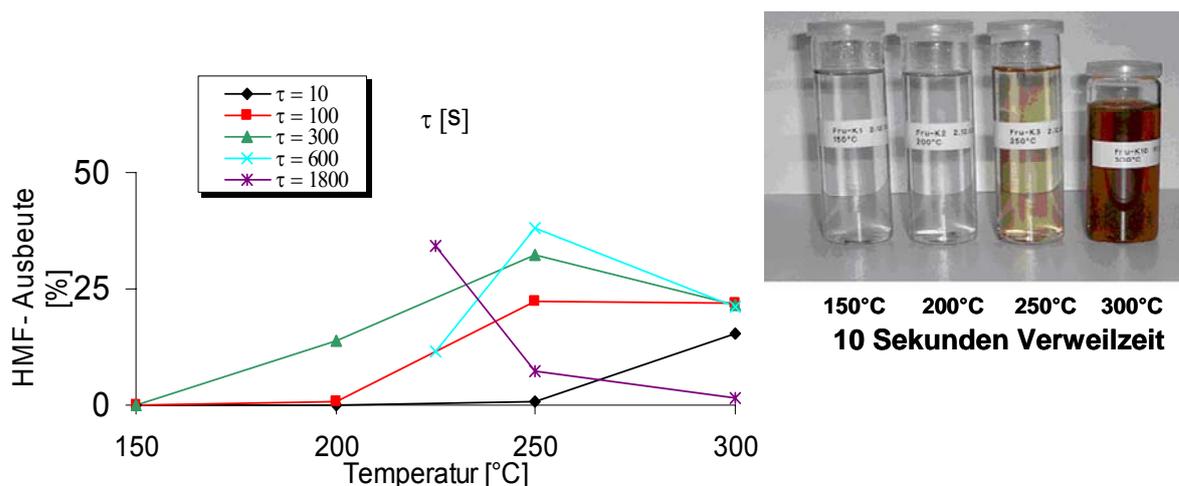


Abbildung 43: 5-HMF-Ausbeute als Funktion der Versuchstemperatur

Die Versuche zur Synthese von 5-Hydroxymethylfurfural in der Technikumsanlage verliefen mit bis zu 38 % Ausbeute (Selektivität: 38,5 %) sehr erfolgreich, Abbildung 43. Im Vergleich zu den Versuchen der Universität Jena wird deutlich, dass durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten (als alternatives Lösungsmittel und Reaktionsmedium) noch ein erhebliches Optimierungspotenzial besteht. Die Transformation der Strömungsrohrexperimente in einen kontinuierlich durchströmten Mikrowellenreaktor steht noch aus, da aufgrund des eng gefassten Zeitplanes keine weiteren Experimente möglich waren. Im Hinblick auf eine kostengünstige und wirtschaftliche Realisierung der HMF-Synthese sind diese Experimente jedoch von entscheidender Wichtigkeit, da bei dem momentanen HMF-Preis von mehreren tausend Euro je Kilogramm keine Marktchancen für das Produkt bestehen. Die begonnenen Versuche zeigen die prinzipielle Machbarkeit. Eine Optimierung der Synthesen steht noch aus.

3.4.2 Untersuchungen zur Hydrothermolysen von Pflanzenfetten

Die Fettspaltung der Fa. Baerlocher (vgl. 3.3.4) basierend auf ungehärteten Pflanzenfetten beginnt zunächst mit der Hydrierung (über Raney-Nickel) zu gehärtetem Fett, bevor der eigentliche Fettspaltungsprozess bei 265 °C in Glycerin und Fettsäure durchgeführt werden kann. Die Grundidee einer Verfahrensverbesserung innerhalb des laufenden Projekts war die Untersuchung der Kombination beider Verfahrensschritte in einem einzigen Prozessschritt, d.h., die hydrierende Spaltung innerhalb eines Reaktors. Als Lösungsmittel sollte Wasser eingesetzt und die Prozessparameter der Hydrothermolysen (Hochdruckwasser-Spaltung) sowie der reduktiven Hydrothermolysen (in Anwesenheit von Wasserstoff und ei-

nem Katalysator) ermittelt werden. Als Reaktoren sollten sowohl das klassische Strömungsrohr als auch ein neu zu entwickelnder kontinuierlich betriebener Mikrowellendurchflussreaktor zum Einsatz kommen.

Die folgende Abbildung 44 zeigt Proben der untersuchten Fette der Firma Baerlocher.



Abbildung 44: Fettproben der Firma Baerlocher (links: gehärtetes Fett; rechts: ungehärtetes Fett)

Für den Einsatz des Fettes in der bestehenden Strömungsrohranlage mussten einige Änderungen innerhalb der Anlage realisiert werden, da es aufgrund der Konsistenz des Fettes innerhalb der Förderpumpen zu Verstopfungen kam. Für die Eindosierung wurde dazu ein beheizter Zwischenbehälter angefertigt, der es ermöglichte, mittels Spritzenpumpen ein exaktes Volumen bei Druck und Temperatur einzudosieren. Die Spritzenpumpen für die Eindosierung wurden dabei mit Wasser betrieben, welches seinerseits im Zwischenbehälter eine entsprechende Menge Fett in den Reaktor beförderte (vgl. Abbildung 45).



Abbildung 45: Förderkonzept zur Einspeisung von Pflanzenfett in die kontinuierliche Technikumsanlage

Die folgenden Tabellen 9 bis 10 und die Abbildungen 46 bis 47 geben die Versuchsbedingungen sowie die erhaltenen Versuchsergebnisse wieder. Zunächst wurden für gehärtetes Fett die optimalen Parameter für die Spaltungsreaktion ermittelt.

Tabelle 9: Hydrothermale Spaltung von gehärtetem Fett

	T (°C)	t (s)	p (bar)	c (%)	Proben- nahme [min]	Proben- menge [g]	Glycerin [mg/L]	Umsatz Glycerin [%]	Acrolein [mg/L]	Acrylsäure [mg/L]
F 1-1	350	900	250	10	20	89,88	9546	92	245	< 6
F 1-2	350	900	250	10	20	89,33	8469	81	211	
F 2-1	350	1200	250	10	20	67,5	9189	91	351	8,1
F 2-2	350	1200	250	10	20	78,78	8124	94	310	
F 3-1	350	1500	250	10	20	68,78	10387	124	477	15,5
F 3-2	350	1500	250	10	20	72,86	7713	98	261	
F 4-1	350	900	200	10	20	81,75	10162	92	267	6,3
F 4-2	350	900	200	10	20	79,07	6297	55	176	
F 5-1	350	900	250	5	20	84,07	1848	33	41	< 6
F 5-2	350	900	250	5	20	85,54	2563	47	107	
F 6-1	350	900	250	20	20	88,16	12759	60	363	7,7
F 6-2	350	900	250	20	20	87,18	12644	59	343	

Die „Umsatzwerte Glycerin“ beziehen sich auf die maximal erzielbare Glycerinausbeute und stellen somit den maximal möglichen Fettumsatz dar. Der Versuch F 3-1 mit einem Umsatz über 100 % musste aufgrund einer Störung im Regelventil wiederholt werden. Diese Störung führte zu falschen Messwerten.

	t (s)	Glycerin [mg/L]	Umsatz Glycerin [%]	Acrolein [mg/L]	Acryl- säure [mg/L]
F 1-1	900	9546	92	245	< 6
F 1-2	900	8469	81	211	
F 2-1	1200	9189	91	351	8,1
F 2-2	1200	8124	94	310	
F 3-1	1500	10387	124	477	15,5
F 3-2	1500	7713	98	261	

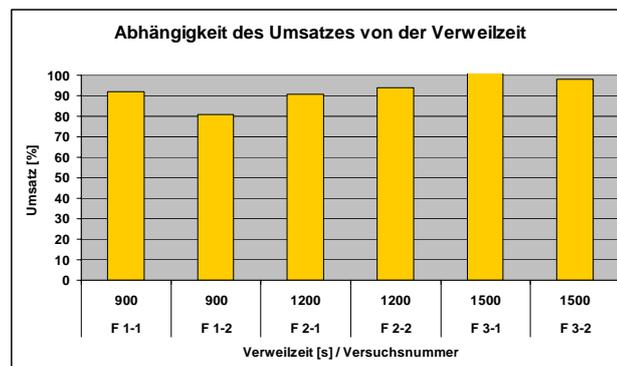


Abbildung 46: Ergebnisse der Fettsplaltung von gehärtetem Fett bei 350°C, 250 bar im Verweilzeitbereich zwischen 900 und 1500 Sekunden

Die Versuche (siehe Tabelle 8) verdeutlichen, dass eine vollständige Fettsplaltung mit Wasser Bedingungen im Bereich von 350°C und 200 bar bei einer Verweilzeit von 15 Minuten benötigen. Längere Verweilzeiten führen aufgrund zunehmender Glycerinzersetzung zu erhöhten Acrolein- bzw. Acrylsäure-Gehalten (siehe Abbildung 46). Im Vergleich zum industriellen Fettsplaltungsprozess werden zwar höhere Temperaturen benötigt; dafür jedoch kann bei einer stark reduzierten Verweilzeit eine höhere Raum-Zeitenausbeute erzielt werden.

	c (%)	Glycerin [mg/L]	Acrolein [mg/L]	Acrylsäure [mg/L]
F 5-1	5	1848	41	< 6
F 5-2	5	2563	107	
F 1-1	10	9546	245	< 6
F 1-2	10	8469	211	
F 6-1	20	12759	363	7,7
F 6-2	20	12644	343	
FU 1	10	12949	253	10,2
FU 2	20	27320	663	17,1

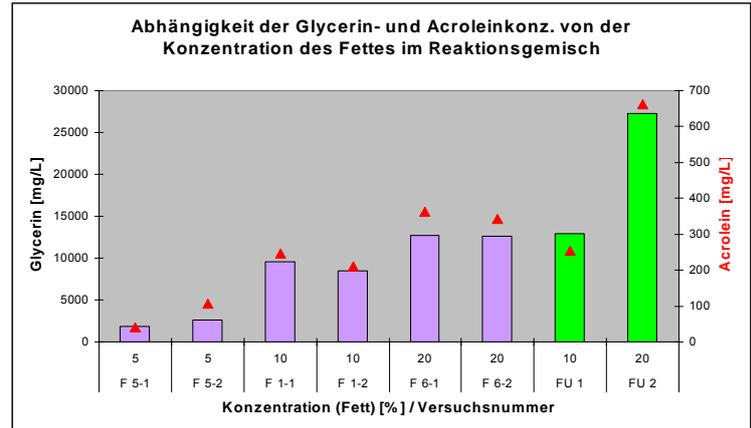


Abbildung 47: Ergebnisse der Fettsplaltung von gehärtetem Fett und ungehärtetem Fett (FU) bei 350°C, 250 bar im Verweilzeitbereich zwischen 900 und 1500 Sekunden

Die Versuche FU1 bzw. FU2 wurden mit ungehärtetem Fett durchgeführt (vgl. Abbildung 47 und 48). Im Vergleich zu Experimenten mit gehärtetem Fett (Versuche F1 (10%) und F6 (20%)) zeigt sich deutlich die geringere Stabilität der ungehärteten Fette infolge stark gesteigerter Glyceringehalte bei ansonsten gleichen Spaltbedingungen.

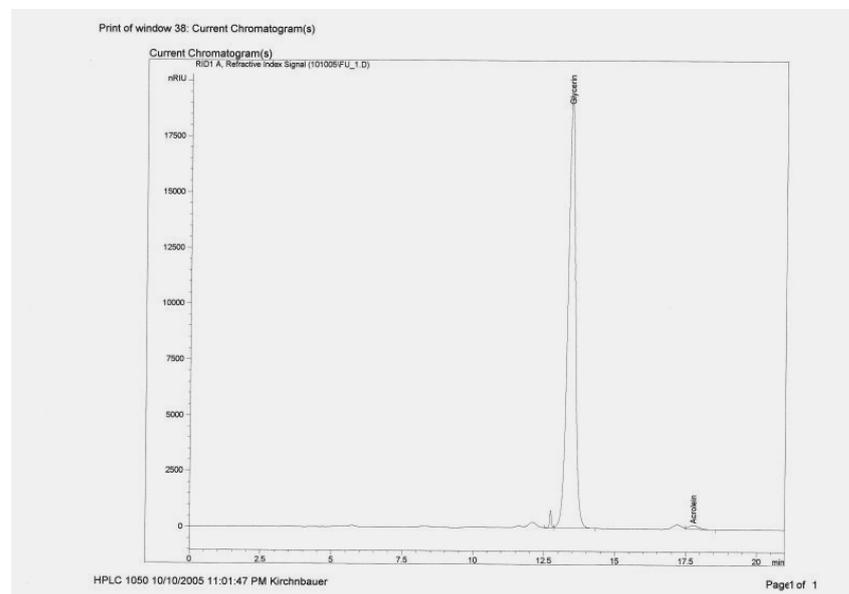


Abbildung 48: HPLC-Chromatogramm einer Fettsplaltungsprobe FU-1 (ungehärtetes Fett)

Tabelle 10: Übersicht der durchgeführten Versuche zur Fettspaltung im klassischen Strömungsrohrreaktor:

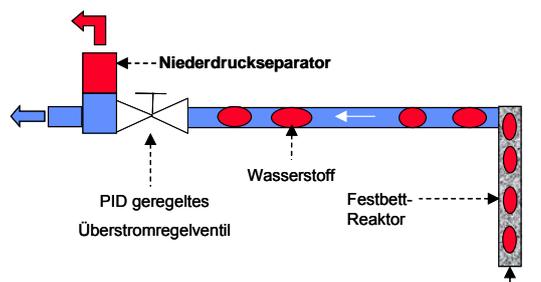
Versuche F1 bis F6 mit gehärtetem Fett;

Versuche FU mit ungehärtetem Fett

Versuch FHU: Hydrierende Spaltung von ungehärtetem Fett

	T (°C)	τ (s)	p (bar)	c (%)	Probennahme [min]	Probenmenge [g]	Glycerin [mg/L]	Umsatz Glycerin [%]	Acrolein [mg/L]	Acrylsäure [mg/L]
F 1-1	350	900	250	10	20	89,88	9546	92	245	< 6
F 1-2	350	900	250	10	20	89,33	8469	81	211	
F 2-1	350	1200	250	10	20	67,5	9189	91	351	8
F 2-2	350	1200	250	10	20	78,78	8124	94	310	
F 3-1	350	1500	250	10	20	68,78	10387	124	477	16
F 3-2	350	1500	250	10	20	72,86	7713	98	261	
F 4-1	350	900	200	10	20	81,75	10162	92	267	6
F 4-2	350	900	200	10	20	79,07	6297	55	176	
F 5-1	350	900	250	5	20	84,07	1848	33	41	< 6
F 5-2	350	900	250	5	20	85,54	2563	47	107	
F 6-1	350	900	250	20	20	88,16	12759	60	363	8
F 6-2	350	900	250	20	20	87,18	12644	59	343	
FHU 1	350	900	250	10	60	92,01	502	4	< NWG	
FU 1	350	900	250	10	20	87,8	12949	121	253	10,2
FU 2	350	900	250	20	20	87,6	27320	128	663	17,1

Der Versuch F-HU 1 (vgl. Tabelle 10) mit dem Ziel der hydrierenden Spaltung wurde mit ungehärtetem Fett durchgeführt. Dazu wurde ein Festbettreaktor mit Ruthenium (2-3 mm Durchmesser auf Al_2O_3 geträgert) gefüllt und das Fett zusammen mit Wasserstoff und Wasser im Durchfluss hydriert. Bei der Reaktion zeigten sich verfahrenstechnische Probleme, die regelungstechnisch bedingt waren. Eine Erklärung ist in der folgenden Abbildung 49 dargestellt.



- ⇒ Gas/Flüssig-Gemisch führt bei der Entspannung zu starken Druckeinbrüchen, ausgelöst durch die Wasserstoffblasen.
- ⇒ Druckeinbrüche schlagen bis in den Reaktor zurück und führen zu mechanischem Katalysator-Abrieb.
- ⇒ Da sich die Massenströme verändern, stimmt die resultierende Verweilzeit nicht mehr mit der eingestellten Verweilzeit überein.
- ⇒ Keine Übertragbarkeit der optimalen Hydrolysebedingungen auf die hydrierende Spaltung möglich.

Abbildung 49: Probleme bei der hydrierenden Fettspaltung in Wasser

Die Lösung dieses Problems zeigt die folgende Abbildung 50. Bedingt durch den engen Zeit- und Kostenplan konnte das Problem im Rahmen der Machbarkeitsstudie noch nicht gelöst werden. Die technische Realisierung ist deshalb Gegenstand des Folgeprojekts (vgl. Abbildung 50).

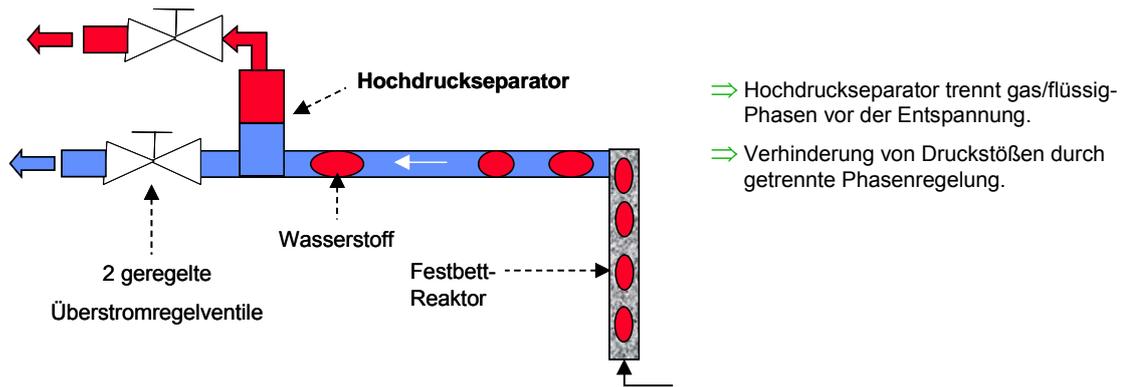


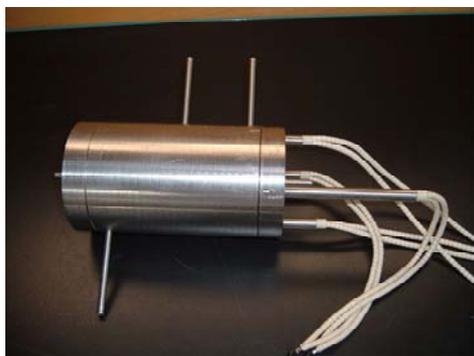
Abbildung 50: Technischer Lösungsansatz für weitere Versuche zur hydrierenden Fettspaltung

Fazit der bisherigen Versuche zur hydrothermalen und hydrierenden Spaltung des Pflanzenfetts:

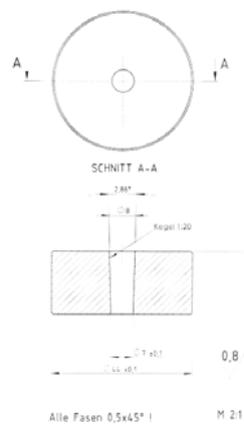
- Die Spaltung und Fetthärtung ist in einem Verfahrensschritt möglich. Das bisherige, zweistufige Verfahren könnte durch einen einstufigen Prozess ersetzt werden.
- Technische Probleme, wie z.B. Druckschläge, führten zu einer Zerstörung des Katalysatormaterials (-> Abrieb des Ruthenium-Katalysators im Festbett), da der Separator sich auf der Niederdruckseite befindet → Einsatz eines Hochdruckseparators.
- Eine Spaltung des ungehärteten und gehärteten Fettes ist bei 350°C, einer Verweilzeit von 900 sek. und einem Prozessdruck von 250 bar in sehr hoher Ausbeute und Selektivität durchführbar.
- Eine kontinuierliche Hydrierung ist erst nach verfahrenstechnischen Umbauten möglich.

3.4.3 Aufbau und Integration eines kontinuierlichen Mikrowellenreaktors

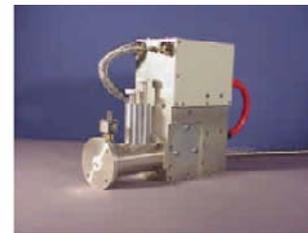
Für die Realisierung eines neuen Reaktorkonzepts wurde ein kontinuierlich durchströmter Mikrowellenreaktor konstruiert, der in den folgenden Abbildungen 51 und 52 dargestellt ist. Im Vordergrund stand dabei insbesondere die Gewährleistung der Druckfestigkeit für Versuche bis zu 250°C. Dieser Reaktor sollte es ermöglichen, sehr schnell und effektiv die vorgegebenen Reaktionstemperaturen zu erreichen. Durch den Einsatz einer gepulsten Mikrowelle (max. 4 Kilowatt im Sekundenbereich) sollte eine schonende, aber dennoch effektive Spaltung des Fettes bei einer hohen Energieeffizienz erzielt werden.



**kontinuierlich durchströmter
Mikrowellen-Reaktor**
(Volumen: ca. 100 ml)



Bornitrid-Dichtung



Magnetron

Abbildung 51: Kontinuierlich durchströmter Mikrowellen-Reaktor, Abdichtung und Magnetron

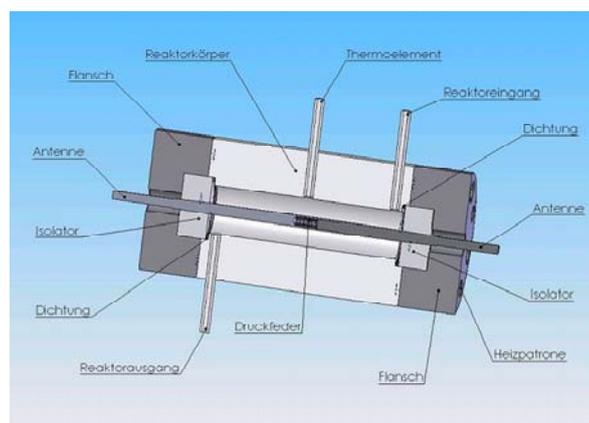


Abbildung 52: Aufbau des kontinuierlich durchströmten Mikrowellenreaktors

Besonderes Augenmerk wurde bei der Konstruktion des Reaktors auf die innen liegende Mikrowellenantenne gelegt. Dadurch konnte ein hochdruckfester Außenkörper aus Edelstahl (Werkstoff 1.4980) verwendet werden. Als kritisches Bauteil erwiesen sich hierbei die Hochdruckdichtungen aus Bornitrid, die aufgrund der Antennenkonstruktion sowohl als elektrischer Isolator als auch Hochdruckabdichtung fungieren mussten.

3.4.3.1 Versuche mit dem Mikrowellenreaktor

Die folgenden Bilder zeigen den eingebauten Mikrowellenreaktor (vgl. Abbildung 53). In Abbildung 54 ist das Fließbild der Versuchsanlage inklusive Mikrowellenreaktor dargestellt.



Abbildung 53: Mikrowellenreaktor im eingebauten Zustand, sowie Peripheriegeräte (rechts oben + links unten: Magnetronansteuerung:

Bei der Durchführung der Versuche (vgl. Abbildung 53 und 55) wurde zunächst ungehärtetes Fett eingesetzt, welches im Gemisch mit Wasser bei einer Eingangstemperatur von 100 °C in den Mikrowellenreaktor dosiert wurde. Die Massenströme wurden zuvor derartig eingeregelt, dass eine mittlere Verweilzeit von ca. 300 Sekunden erreicht wurde. Die zugeführte, gepulste Mikrowellenleistung wurde bei drei aufeinander folgenden Versuchen zunächst gesteigert, um einen Einfluss hinsichtlich der Spaltung zu erkennen. Abbildung 56 zeigt die Versuchsproben nach der Behandlung.

Bereits ab Versuch MFU-4 traten erste Undichtigkeiten auf, die auf Überbelastungen der Bornitrid-Dichtungen hindeuteten (siehe Abbildung 57).

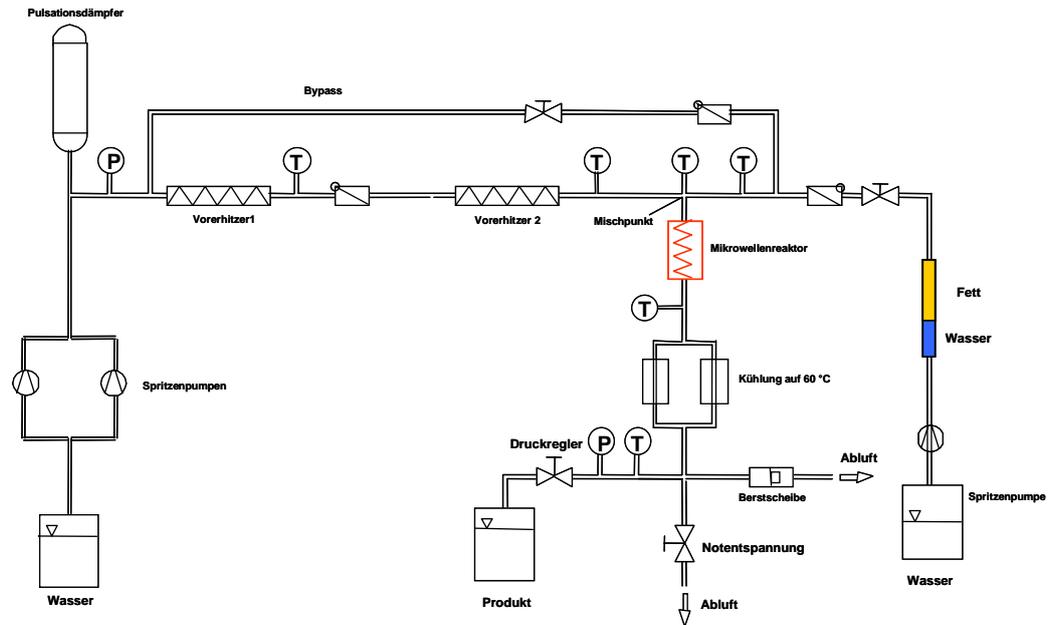
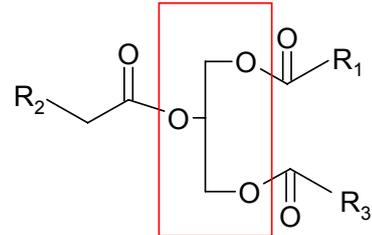


Abbildung 54: Versuchsanlage für die hydrothermale Fettsplaltung im kontinuierlich betriebenen Mikrowellenreaktor

Einsatzstoffe: Ungehärtetes Fett/Wasser
 Reaktoreingangstemperatur: 100 °C
 Eingangsdruck: 20 bar
 Fett-Konzentration: 5 %
 Reaktorvolumen: 110 mL
 Verweilzeit: 300 sek
 Massenflüsse:
 H₂O: 8,6 ml/min
 Fett: 0,46 ml/min



	MFU-1	MFU-2	MFU-3	MFU-4	MFU-5
gepulste MW-Leistung	450 W	1000 W	3500 W	2000 W	1300 W
Δ T (Reaktor)	19 °C	30 °C	135 °C	115	101 °C

Abbildung 55: Versuchsbedingungen für die Mikrowellen gesteuerte Fettsplaltung von ungehärtetem Fett in der Technikumsanlage



Abbildung 56: Produktproben der Mikrowellen gesteuerten Fettsplaltungen



Abbildung 57: Undichtigkeitsstellen des Mikrowellenreaktors (links Bornitrid-Abdichtung; rechts: Magnetronankoppelung)

Aufgrund auftretender Undichtigkeiten konnten bisher nur fünf Versuche realisiert werden. Hierbei war die Reproduzierbarkeit noch unbefriedigend, da vermutlich innere „Überschläge“ zum permanenten Ausschalten der Magnetronsteuerung führten. Die Chromatogramme der Versuchsproben zeigen Produkte in sehr geringen Konzentrationen, weitere Versuchen sind deshalb erforderlich.

Fazit der bisherigen Versuche mit dem integrierten Mikrowellenreaktor:

- Der Reaktor muss überarbeitet werden (Abbildung 58 und 59)
- Reduzierung der Druckdichtung auf kleinere Flächen und Ausfüllung der Zwischenräume mit keramischem Material (Vermeidung von Übersschlägen); eventuell Quarzglasumhüllung für die Antenne
- Strömungseigenschaften des Reaktors sind noch nicht optimal

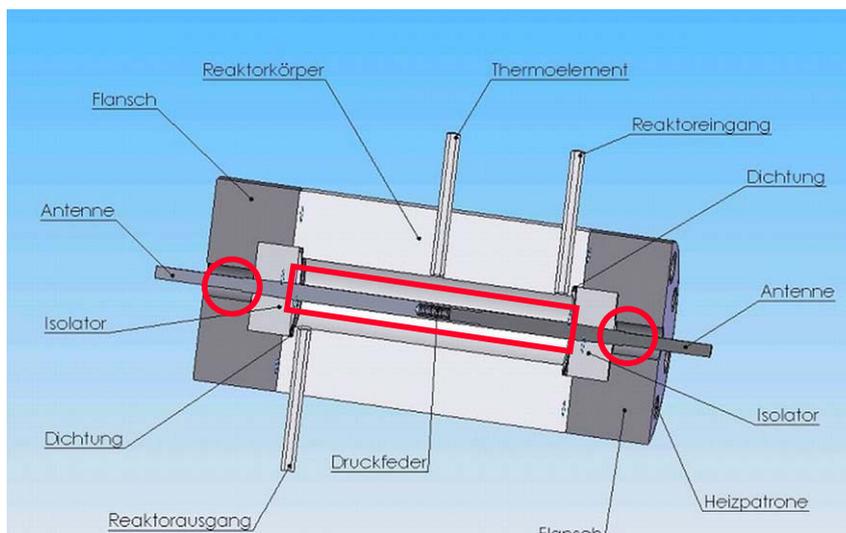


Abbildung 58: Problembereiche des Mikrowellenreaktors

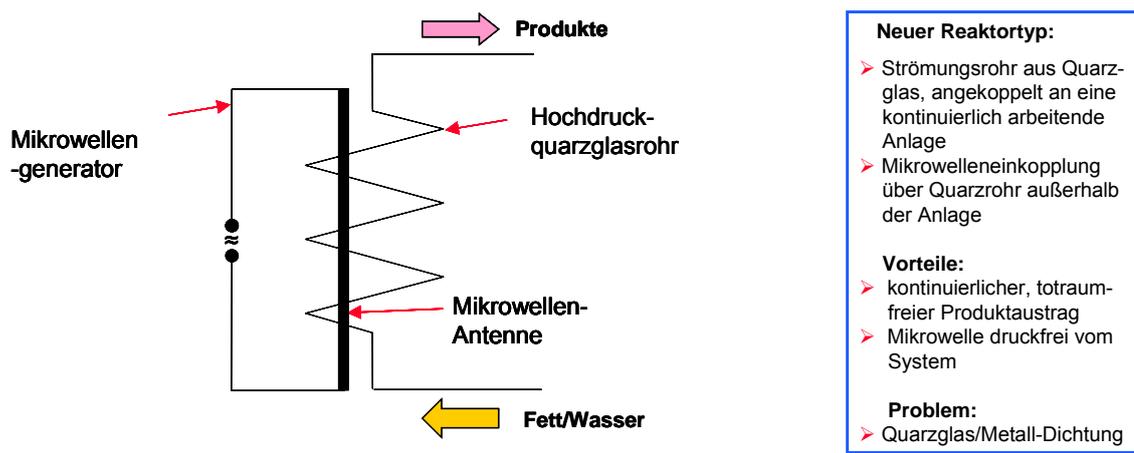


Abbildung 59: Ansätze für ein neues mikrowellenbasiertes Strömungsrohr-Reaktorkonzept

4. FAZIT, AUSBLICK UND AUSSAGEN ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT BEIDER PROZESSE

Die Machbarkeitsstudie zum Thema „Mikrowellen- und ultraschallassistierten hydrothermolytischen Spaltung nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von organischen Zwischenprodukten und Feinchemikalien“ hatte sich zum Ziel gesetzt, Pflanzenfett und auch Zucker mit Hilfe von Wasser hydrothermal in chemisch wichtige Zwischenprodukte zu spalten und aufzutrennen. Hierzu wurde ein alternativer Energieeintrag in Form eines neu entwickelten Hochdruckmikrowellenreaktors entwickelt, der eine kontinuierliche Umsetzung der Edukte bei der Produktsynthese ermöglicht.

Die dielektrischen Funktionen der Eduktmischungen konnten sowohl für die Zucker als auch die Fette bestimmt werden. Erwartungsgemäß konnte gezeigt werden, dass Fructose den Realteil der dielektrischen Funktion reduziert und den Imaginärteil erhöht. Durch Temperatur- und Druckerhöhung wird die Polarität von Wasser reduziert. Bei etwa 250°C hat Wasser einen Realteil von 30 und einen Imaginärteil von etwa 2. Dies genügt, damit Wasser sehr gut Mikrowellen absorbiert. Im Falle des Pflanzenfettes zeigte sich, dass kaum Mikrowellen absorbiert werden und nur durch die Zugabe von Wasser eine ausreichende Absorption auftritt. Der Wasseranteil sollte deshalb bei mindestens 25% liegen. Dadurch hat der dielektrische Verlust noch etwa den Wert 2 und ist für eine Mikrowellenerwärmung ausreichend. Die dielektrische Funktion von Wasser/Fett-Mischungen ist für höhere Fettanteile (>75%) unabhängig von der Temperatur.

Die Batch-Versuche zur Herstellung von Hydroxymethylfurfural (5-HMF) aus Fructose haben gezeigt, dass es durch den Einsatz von stark sauren Ionenaustauschern möglich ist, diese Reaktion bei akzeptablen bzw. optimierbaren Ausbeuten an HMF auch unter nicht überkritischen Bedingungen durchzuführen. Die so erhaltenen Erkenntnisse fließen in die angestrebten kontinuierlichen Versuche im Rahmen des geplanten Folgeprojekts ein. Dabei stehen insbesondere Versuche zur Optimierung der Menge des Ionenaustauschers, der Reaktionstemperatur und –zeit und des Volumenstroms im Vordergrund. Möglich ist außerdem eine Maßstabsvergrößerung bei einer Überführung in das ETHOS Pilot 4000 System und eine Reaktionsführung unter erhöhtem Druck (ca. 10 bar) bei Verwendung eines Teflonreaktors und einer entsprechenden Pumpe.

Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten führte zu ersten viel versprechenden Ergebnissen bezüglich der HMF-Ausbeute. Weiterführende Untersuchungen müssen klären, ob ein weiterer Einsatz vorteilhaft ist.

Im Technikumsmaßstab konnten bei kontinuierlicher Reaktionsführung im beheizten Strömungsrohr HMF-Ausbeuten von über 38 % erzielt werden.

Die Laborversuche zur Emulgierung von Fett verliefen äußerst erfolgreich. Mit der entwickelten Ultraschallapparatur für den Labormaßstab (US-Reaktor) war es möglich, kontinuierlich Fett-Wasser-Emulsionen zu erzeugen, um diese einer weiteren Reaktion in der Mikrowelle zuzuführen. Dazu sind allerdings noch weiterführende Optimierungen notwendig. Erste Ergebnisse zur hydrothermalen Spaltung dieser Emulsion deuten auf einen vollständigen Umsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen hin, wobei noch einige analytische Fragestellungen eingehender untersucht werden müssen.

Im Technikumsmaßstab konnte bei klassischer Rohreaktor-Fahrweise als optimaler Bereich für die Fettspaltung eine Temperatur von 350 °C bei einer Verweilzeit von 900 Sekunden identifiziert werden. Hierbei erreicht die Glycerinausbeute bei hoher Selektivität ihr Maximum. Die hydrierende Spaltung, d.h., die gleichzeitige Spaltung und Hydrierung ungesättigter Fettsäuren, konnte aufgrund begrenzter Ressourcen bisher noch nicht optimiert werden. Erste Versuche zeigen die Machbarkeit, allerdings müssen aufgrund der Komplexität technische Veränderungen an der Anlage vorgenommen werden.

Ein neues Reaktorsystem eines hochdruckbetriebenen, kontinuierlichen Mikrowellendurchflussreaktors mit einer Pulsleistung von 3500 Watt konnte erfolgreich in Betrieb genommen werden, allerdings nur mit einer begrenzten Standzeit aufgrund von Dichtigkeitsproblemen der Bornitrid-Abdichtung.

Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zeigen, dass sowohl im Labor- als auch Technikumsmaßstab bereits sehr viel versprechende Ergebnisse zur mikrowellen- und ultraschall-assistierten Umsetzung von Zuckern und Fetten in neue Produkte erzielt werden konnten. Es wurden Lösungen und auch neue Ideen hinsichtlich der Synthesestrategien und Reaktorsys-

teme entwickelt, die es weiter zu optimieren gilt. Technische Umsetzungen können erst nach erfolgreichen Tests im Technikumsmaßstab erfolgen. Die Weiterentwicklung dieser neuartigen zucker- bzw. fettbasierten Synthesen und die Fertigstellung der dazugehörigen Reaktorsysteme ist das Ziel des beantragten Folgevorhabens.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung beider Prozesse

1. Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für die Herstellung von HMF

5-Hydroxymethylfurfuran kann durch sauer katalysierte, dreifach intramolekulare Dehydratisierung (Wasserabspaltung) aus Hexosen hergestellt werden. Da die Fructose über Isomerisierung auch mit Glucose im Gleichgewicht steht, können auch glucosehaltige Rohstoffe zur HMF-Produktion herangezogen werden.

Viele in der Literatur beschriebene Verfahren zeichnen sich durch geringe Ausbeuten bzw. Selektivitäten, eine diskontinuierliche Betriebsweise und hohe Verweilzeiten aus. Vor diesem Hintergrund kommt der Entwicklung kontinuierlicher Verfahren, die bei geringen Verweilzeiten arbeiten besondere Bedeutung zu. Eine interessante Alternative könnte hierbei das erarbeitete Verfahren der Hydrothermolysen darstellen, das bei erhöhten Temperaturen und Drücken arbeitet und bei geringen Verweilzeiten und ohne organische Lösungsmittel bereits hohe Umsätze erzielt.

Die folgenden Berechnungen beziehen sich ausschließlich auf die Synthese von HMF und beinhalten nicht die Aufarbeitung der erhaltenen HMF-Lösungen zum trockenen Reinstoff. Die Aufarbeitung der Produktlösungen erfordert spezielle Techniken (MIBK-Extraktion, Säulenchromatographie etc.), die aufgrund des begrenzten zeitlichen Rahmens und begrenzter finanzieller Ressourcen im Rahmen der Machbarkeitsstudie nicht eingehender untersucht werden konnten. Die Aufarbeitung der Produktlösungen soll im Rahmen des Folgeprojekts untersucht werden.

Der Vergleich der vier verschiedenen Verfahren zur Herstellung von aufgearbeitetem reinem 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) in Tabelle 11 verdeutlicht die wesentlichen Verfahrensunterschiede. Anhand der in der Literatur gegebenen Prozessdaten sowie der durch eigene Untersuchungen ermittelten Daten erfolgte eine Gegenüberstellung der Verfahren durch rechnerische Normierung der Reaktorvolumina auf jeweils 1 Liter und eine Prozessdauer von 1 Stunde bei einer eingesetzten Menge an Fructose von 1 Kilogramm. Keine Beachtung fand dabei die Aufarbeitung der erhaltenen HMF-Lösungen, da hierzu in der Literatur nur wenige Informationen zu finden sind und im Rahmen des abgeschlossenen DBU-Verfahrens keine ausreichenden Ressourcen mehr zur Verfügung standen. Diese Arbeitsschritte müssen bei

jedem Verfahren in unterschiedlicher Weise angewendet werden, um das HMF in Reinstform zu gewinnen.

Die diskontinuierlichen Verfahren zeigen erwartungsgemäß eine geringere Reaktorleistung (kg erzeugtes HMF pro Stunde) als die kontinuierlich geführten Prozesse. Das diskontinuierliche Verfahren der TU Jena (Prof. Ondruschka) ist in seiner Reaktorleistung jedoch um fast 59 % besser als das Verfahren der Firma Südzucker, ohne eine eingehende Optimierung erfahren zu haben.

Das kontinuierliche Verfahren der TU Darmstadt (Prof. Vogel) weist die höchste Menge produziertes HMF pro Stunde und Menge eingesetzte Fructose auf. Jedoch ist der verwendete Reaktor im Vergleich zu dem am Fraunhofer ICT eingesetzten Strömungsrohr in seiner Reaktorkapazität um 60 % geringer. Normiert auf das Reaktorvolumen ist der ICT-Reaktor erheblich effektiver. Das Verfahren der Firma Südzucker ist, bei Zugrundelegung der angegebenen Verfahrenparameter, sowohl hinsichtlich seiner Reaktorleistung als auch seiner Reaktorkapazität am niedrigsten.

Führt man eine Massenbilanz der verschiedenen Verfahren zur Berechnung der benötigten Energien bei der Synthese eines Kilogramms HMF in einer Stunde durch, verändern sich die Ergebnisse teilweise drastisch (siehe Tabelle 12). Als Berechnungsgrundlage wurde hier lediglich die Energie zur Erwärmung und Abkühlung der kalkulierten Massenströme errechnet. Als weitere Vereinfachung wurde die Annahme gemacht, dass die benötigten Energien sowohl zur Erwärmung als auch zur Abkühlung des Produktstroms jeweils gleich sind. Energien zur Rührung der Gemische fanden hierbei keine Berücksichtigung.

Das kontinuierliche Verfahren der TU Darmstadt (Prof. Vogel) zeigt den höchsten Energiebedarf, obwohl es den geringsten Fructoseeinsatz benötigt. Sicherlich ist hierbei zu beachten, dass bisher lediglich 1 %ige Fructose-Lösungen bei diesem Prozess umgesetzt wurden, so dass hier erwartungsgemäß noch ein hohes Maß an Optimierung notwendig ist. Dennoch ist der Energieverbrauch bei diesem Verfahren unter den gegebenen Bedingungen enorm (ca. 40 kW h pro kg HMF), bedingt durch die großen Mengen Aceton, die erwärmt werden müssen. Das ICT-Strömungsrohr schneidet mit 10,4 kW h im Vergleich aller Verfahren am Besten ab, gefolgt vom Verfahren der Firma Südzucker (11,6 kW h).

Sicherlich geben diese Werte nur Anhaltswerte wieder, da Größen wie Rührarbeit ebenso wenig berücksichtigt wurden wie Aspekte der Sicherheit beim Anlagenbetrieb (Umgang mit Aceton) oder Potentiale der Energierückgewinnung durch eine geeignete Prozessführung.

Tabelle 11: Gegenüberstellung reaktionstechnischer Kenndaten verschiedener HMF-Syntheseverfahren

	Fa. Südzucker	Fraunhofer ICT	Universität Jena	TU Darmstadt
Literaturquelle:	Patent DE 3601281 (1986)	DBU-Projekt		Journal of Supercritical Fluids, 36 (2005)118-126
Fahrweise	diskontinuierlich	kontinuierlich	diskontinuierlich	kontinuierlich
Lösungsmittel:	Wasser	Wasser	Ionische Flüssigkeit: 1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumsulfonat	Aceton/Wasser (9:1)
Temperatur:	140 °C	250 °C	80 °C	180 °C
Druck:	4 bar	250 bar	-	200 bar
Reaktorbetriebszeit/Verweilzeit:	145 min	10 min	180 min	2 min
Gesamtmasse bzw. -massenstrom:	Ansatz: 41,0 kg	1,88 kg/h	Ansatz: 5,4 g	0,06693 kg/h
Hilfsstoffe/Katalysatoren:	0,3 % Oxalsäure	-	Amberlyst 16 wet (Ionen-tauscher)	H ₂ SO ₄ (10 mmol/L)
Reaktorvolumen:	50 Liter Batch	0,382 L kont.	5 ml Batch	0,00223 L kont.
Fructosekonzentration im Eingang	33,3 %	20 %	5 %	1 %
Ausbeute:	34 %	38 %	66 %	75 %
Selektivität:	61 %	39 %	67 %	77 %
Umsatz:	55 %	99 %	99 %	99 %
Nebenprodukte:	Glucose, Oligo-saccharide, Poly-HMF	Furfural (4 %), Lävulin-säure (1,5 %)	keine Angaben	keine Angaben
Reaktorleistung: kg HMF _{rein} pro Stunde und Kilogramm eingesetzte Fructose [kg/(h kg)]	0,097	0,266	0,154	0,525
Reaktorkapazität: kg HMF _{rein} pro Stunde und Liter Reaktorvolumen [kg/(h L)]	0,021	0,262	0,0066	0,158

Tabelle 12: Energieverbrauch für die Synthese von 1 kg HMF_(rein) in 1 Stunde (rechnet auf der Basis der verfahrensspezifischen Reaktionsdaten)

	Fa. Südzucker	Fraunhofer ICT	Universität Jena	TU Darmstadt
Masse der Reaktionsmischung:	41,2 kg ≅ 10,3 kg Fructose + 30,9 kg Wasser	18,8 kg ≅ 3,8 kg Fructose + 15 kg Wasser	182,2 kg ≅ 6,5 kg Fructose + 17,3 kg Ionentauscher + 144 Liter ionische Fl.	190,5 kg ≅ 1,9 kg Fructose + 23,3 kg Wasser + 165,3 kg Aceton
Fructose-Konzentration:	33,3 %	20 %	5 %	1 %
Temperatur:	140 °C	250 °C	80 °C	180 °C
⇒ Δ T	122 °	232 °	62 °	162 °
Druckbereich:	4 bar	250 bar	< 1 bar	200 bar
Reaktormaße:	Batch-Reaktor 50 Liter	Strömungsrohr 0,38 Liter 6 m 9 mm 12 mm	10 ml Batch-Reaktor	Strömungsrohr 0,0022 Liter 0,7 m 2 mm 3,2 mm
Energiebedarf:				
Aufheizung	5,81 kW h	5,05 kW h	7,96 kW h	19,86 kW h
Wärmeverluste	keine Angaben mögl.	0,29 kW h	keine Angaben mögl.	0,012 kW h
Abkühlung	5,81 kW h	5,05 kW h	7,96 kW h	19,86 kW h
Rührleistung	keine Angaben mögl.	-	keine Angaben mögl.	-
Kompressionsarbeit	-	8,16 · 10 ⁻⁴ kW h	-	151 · 10 ⁻⁴ kW h
Gesamtenergiebedarf:	11,62 kW h	10,39 kW h	15,92 kW h	39,7 kW h

Betrachtungen zum Up-Scaling in den Produktionsmaßstab

Im Folgenden wird eine vergleichende Abschätzung der Reaktordimensionen für 2 Produktionsanlagen im industriellen Maßstab durchgeführt. Als Randbedingung wurde eine HMF-Produktionsleistung von 10.000 Tonnen im Jahr zugrunde gelegt. Dies ergibt bei 250 Arbeitstagen eine Produktionsleistung von 40 Tonnen am Tag bzw. 1,67 Tonnen pro Stunde (bei 24-Stunden-Schichten).

Verfahren 1 (Südzucker, diskontinuierlich)

Ein Batch-Ansatz mit 33 %iger Fructoselösung bei 34 % Ausbeute über 145 Minuten Verweilzeit ergibt eine Ansatzmenge von 51 t, die zu insgesamt 4,036 t HMF_{rein} bzw. 1,67 t/h HMF_{rein} führen würde.

- ⇒ Einsatzstoffe: 17,0 t Fructose
34,0 t Wasser
- ⇒ Reaktionsbedingungen: 140 °C, 4 bar, 145 min
- ⇒ Up-Scaling-Faktor: ≈ 1020
- ⇒ 55 m³-Batch-Reaktor; $\varnothing_{\text{innen}}$: 3 m, Wandstärke 10 mm; Höhe: 7,8 m;
Wärmeisolierung: 100 mm,

- ⇒ Anlagenkosten: (nach Aussagen der Fa. Uhde/Thyssen-Krupp)
 - 300 000 € Batch-Reaktor
 - 300 000 € Rührung, Pumpen, Heizung, Kühlung und Steuerung
-
- Σ: 600 000 € Anlagenkosten

- ⇒ laufende Energiekosten¹ (ohne Rührenergie):
 - 1152 €/h (für 14395 kW h Heiz- und Kühlenergie incl. Wärmeverlusten
von $1,4 \cdot 10^{-3}$ kW h)
-
- Σ: 1152 €/h Energiekosten pro Stunde

Unter der Annahme einer Energierückgewinnungsquote von ca. 2/3 (66 %) ergibt dies laufende Energiekosten von 384 €/h.

Da im Batch-Betrieb Ausfall- bzw. Rüstzeiten durch Befüllung, Entleerung, Aufheizung und Kühlung der Mischung anfallen, muss mit Rüstzeiten von ca. 5 Stunden (geschätzter Erfahrungswert bei dieser Größenordnung von 55m³) gerechnet werden. Daraus ergibt sich, dass ein Ansatz über 7,4 Stunden läuft (5 Stunden Rüstzeit +145 Minuten Verweilzeit), der letztendlich 4,04 Tonnen HMF produziert. Um die geforderten 1,67 Tonnen HMF je Stunde zu erhalten, müsste der Ansatz in seiner bisherigen Größenordnung mindestens verdoppelt werden. Das bedeutet, dass mindes-

¹ Bei einem Strompreis von 0,08 € je kW h

tens 2 Reaktoren mit je 51 m³ Inhalt parallel gefahren werden müssten, um die geforderte Menge von 1,67 Tonnen je Stunde annähernd zu erreichen.

⇒ **Anlagenkosten:** (nach Aussagen der Fa. Uhde/Thyssen-Krupp)

- 600 000 € 2 Batch-Reaktoren à 55m³
 - 600 000 € Rührung, Pumpen, Heizung, Kühlung und Steuerung
-

⇒ **Σ: 1.200 000 € Anlagenkosten**

⇒ **laufende Energiekosten** (ohne Rührenergie):

- 768 €/h (für 2 Batch-Reaktoren unter der Annahme einer 66%igen Energierückgewinnung)
-

⇒ **Σ: 768 €/h Energiekosten**

Verfahren 2 (ICT, kontinuierlich)

Eine 20%ige Zuckerlösung bei 38% Ausbeute ergibt 31,4 t/h Zuckerlösung, die zu 1,67 t/h HMF_{rein} führen würde.

⇒ Einsatzstoffe: 6,3 t/h Fructose
25,1 t/h Wasser

⇒ Reaktionsbedingungen: 250 °C, 250 bar, 10 min

⇒ Up-Scaling-Faktor: 16702

⇒ Upscaling-Faktor für das Strömungsrohr: $\sqrt[3]{16702} \approx 25,6$

⇒ Gesamtlänge: 154 m in gebündelter, parallel geschalteter Fahrweise;

⇒ $\varnothing_{\text{innen}}$: 23 cm, $\varnothing_{\text{außen}}$: 31 cm ⇒ Volumen = 6,4 m³; Wärmeisolierung: 100 mm

⇒ **Anlagenkosten:** (nach Aussagen der Fa. Uhde/Thyssen-Krupp)

- 230 000 € Rohrreaktor
 - 300 000 € Rührung, Kompressoren, Pumpen, Heizung, Kühlung, Steuerung
-

⇒ **Σ: 530 000 € Anlagenkosten**

⇒ **laufende Energiekosten:**

- 1348 €/h (für 16854 kW h Heiz- und Kühlenergie, incl. Wärmeverlusten von 1,7·10⁻³ kW h)
 - 109 €/h (für 1363 kW h Kompressionsarbeit)
-

⇒ **Σ: 1457 €/h Energiekosten**

Unter der Annahme einer Energierückgewinnungsquote von ca. 2/3 (66 %) ergibt dies laufende **Energiekosten von 486 €/h.**

Tabelle 13: Kostenabschätzung für die Herstellung von 10.000 t HMF/a

	Fa. Südzucker		Fraunhofer ICT	
	200 €/t	500 €/t	200 €/t	500 €/t
Rohstoffkosten Fructose	200 €/t	500 €/t	200 €/t	500 €/t
Rohstoffbedarf	42.205 t/a		37.800 t/a	
Gesamtrohstoffkosten	8.441.030 €/a	21.102.500 €/a	7.560.000 €/a	18.900.000 €/a
Anlagenkosten (10 Jahre Afa)	120.000 €/a		53.000 €/a	
Energiekosten	4.608.000 €/a		2.916.000 €/a	
Personalkosten (4 Schichten à 3 Mitarbeiter)	432.000 €/a			
Gesamtkosten pro Jahr	13.601.031 €/a	26.262.000 €/a	10.961.000 €/a	22.301.000 €/a
⇒ Kosten pro Tonne HMF	1357 €/t	2621 €/t	1094 €/t	2226 €/t

Die Herstellungskosten für HMF werden im Wesentlichen durch die Rohstoffkosten (Zuckerpreis) und die Energiekosten bestimmt (siehe Tabelle 13). Für die Herstellung von HMF (ohne Aufreinigung) ist das kontinuierliche Verfahren etwa 20 % günstiger.

Bei einem langfristig zu erwartenden Zuckerpreis von 200 €/t und kostengünstigen Aufbereitungsmethoden wäre somit ein Herstellungspreis im Bereich <1,5 Euro je Kilogramm erreichbar.

2. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen bei der hydrierenden Fettspaltung

Die industrielle Fettspaltung erfolgt in einem zweistufigen Prozess. In einem ersten Schritt erfolgt die Hydrierung des Fett-Gemisches zu gesättigten Fetten, während die zweite Prozessstufe die Spaltung in Fettsäuren und Glycerin bewirkt. Das Ziel des DBU-Vorhabens war das Aufzeigen der Machbarkeit eines einstufigen Prozesses in wässriger Phase, der gleichzeitig das Fett/Wasser-Gemisch hydriert und spaltet. Zum Einsatz kam dabei ein neu entwickeltes kontinuierlich betriebenes Mikrowellenreaktorsystem, das es ermöglicht bei höheren Fett-Konzentrationen (\cong abnehmenden Wassergehalten) effizienter die Wärme für die Spaltung einzukoppeln, um damit den ganzen Prozess energieeffizienter fahren zu können. Die ersten experimentellen Ergebnisse der Machbarkeitsstudie zur reduktiven Hydrothermolysen von Fetten zeigen, dass der industriell eingesetzte Prozess als kombinierter einstufiger Prozess betrieben werden könnte. Allerdings sind noch weiterführende Untersuchungen nötig, um einerseits genaue Energiebilanzen bezüglich der einge-

koppelten Mikrowellenenergie zu erhalten und um den Grad der Dispergierung des Fettes im Wasser durch Integration von Ultraschall in den Reaktor noch weiter zu verbessern (Aufgaben im Rahmen des beantragten Folgeprojekts). Versuche mit Ultraschall im Labormaßstab bestätigten dies bereits.

Um Aussagen zur Wirtschaftlichkeit treffen zu können, erfolgt im Folgenden ein Vergleich des industriellen Prozesses mit dem neu entwickelten Verfahren hinsichtlich der verfahrenstechnischen Parameter sowie möglicher Kosteneinsparpotenziale.

Tabelle 14 zeigt die wichtigsten Prozessdaten für die einstufige hydrierende Fett-Spaltung nach dem Verfahren des Fraunhofer ICT. In Tabelle 15 wurde die Technikumsanlage auf eine Produktionsleistung von 1,16 t/h hoch skaliert und der Energieverbrauch bilanziert. Dabei zeigt sich, dass das einstufige Verfahren deutlich weniger Energie benötigen würde und um den Faktor 5-10 in den Dimensionen kleiner wäre (höhere Raum-Zeit-Ausbeute). Die Energieeinsparungen im Vergleich zu industriellen Fettspaltungsprozessen liegen im Bereich von 50 %.

Dadurch ist auch mit geringeren Produktionskosten zu rechnen, da die anderen Kostenpositionen wie Wasserstoff-, Katalysator-, Anlagen- und Personalkosten beim einstufigen Verfahren in keinem Fall höher wären. Detaillierte Angaben sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht möglich, da im Folgeprojekt noch einige Fragestellungen wie z.B. Reduzierung des Wassergehalts zu untersuchen sind. Eine Reduzierung des Wassergehalts beispielsweise würde die Effektivität der Mikrowelle nochmals steigern, da die Mikrowelleneinkopplung mit zunehmendem Fettgehalt sehr viel ökonomischer einsetzbar wäre als eine herkömmliche Dampfheizung beispielsweise.

Tabelle 14: Energieverbrauch für die Fettspaltung im Technikum

	Technikumsanlage ICT
Prozessschritte	<u>Einstufig</u> : Hydrierende Spaltung
Fahrweise	kontinuierlich
Durchsatz der Anlage	6 kg/h (50 %Fett/Wasser)
Prozesswasser je Kilogramm Fett	0,5 kg
Reaktionstemperatur:	350 °C
Reaktionsdruck:	250 bar
Verweilzeit:	30 min
Wasserstoffverbrauch je kg Fett	43,7 L
Katalysatormenge je kg Fett:	keine Angabe möglich, da noch keine Untersuchung zur Lebensdauer des Katalysators durchgeführt wurde.
Hilfsstoffe je Tonne Fett	0,5 kg Wasser / kg Fett
Energieverbrauch	5,2 kW h

Tabelle 15: Upscaling der ICT-Technikumsanlage auf industrielle Durchsatzgröße

	Upscaling in Industriegröße auf Basis der ICT-Technikumsanlage
Prozessschritte	<u>Einstufig</u> : Hydrierende Spaltung
Fahrweise	kontinuierlich
Angenommener mittlerer Durchsatz	1,16 t/h
Prozesswasser je Kilogramm Fett	0,5 kg
Reaktionstemperatur:	350 °C
Verweilzeit:	30 min für 0,58 t
Wasserstoffverbrauch je kg Fett	43,7 L
Katalysatormenge je kg Fett:	keine Angaben möglich
Hilfsstoffe je Tonne Fett	0,5 kg Wasser / kg Fett
Energieverbrauch ²	336 kW/h ³

² In erster Näherung kann die Kompressionsenergie für Wasser/Fett-Gemisch und Wasserstoff gegenüber dem Energiebedarf für die Erwärmung und Kühlung vernachlässigt werden.

³ Unter der Voraussetzung einer Wärmerückgewinnungsquote von 66 % und einer spezifischen Wärmekapazität C_{Fett} von 1670 kJ/kg°K.

5. Anhang

5.1 Literaturrecherche:

Tabelle 16: Zusammenfassung einer Literaturrecherche zu den bearbeiteten Themen

<p>Fettspaltung in Wasser</p>	<ul style="list-style-type: none"> - bekannt, aber meistens alkalisch oder sauer - industriell umgesetzt, aber überwiegend diskontinuierliche Fahrweise - im Hochdruckbereich ohne Zusatzstoffe (Alkali/Säure) bei kontinuierlicher Fahrweise und gleichzeitiger Hydrierung bisher nicht bekannt
<p>Zuckerspaltung in Wasser</p>	<ul style="list-style-type: none"> - bekannt, industriell aber meistens stark saure Fahrweise im Batch - HMF-Synthese im Hochdruckbereich in Wasser bisher nicht kontinuierlich, sondern nur diskontinuierlich aus Saccharose oder Cellulose realisiert - keine vergleichbar hohen Ausbeuten bisher in der Literatur gefunden
<p>Mikrowellenreaktor in kontinuierlicher Betriebsweise</p>	<ul style="list-style-type: none"> - kontinuierliche Fahrweise bekannt, kein Hinweis auf industriellen Einsatz gefunden - Hochdruckreaktor für den Einsatz von Wasser bisher nur angedacht, keine Literaturhinweise gefunden

Die detaillierte Literaturrecherche in der Datenbank „Chemical abstracts“ (STN) vom 11.7.2005, liegt im Fraunhofer ICT vor (Recherchethema: Mikrowelleneinsatz bei nachwachsenden Rohstoffen) Umfang: 26 Seiten

5.2 Literaturübersicht:

- Arm00 T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana; *Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde*; J. Mol. Catal. A: Chemical, 151, (2000), 233-243
- Ben00 F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, A. Massucci, P. Galli; *Heterogeneous zirconium and titanium catalyst for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates*; Appl. Catal. A: General, 193, (2000), 147-153
- Bon05 P. Bondioli, L.D. Bella; *An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel*; Eur. J. Lipid Sci. Technol., 107, (2005), 153-157
- Bor95 U.T. Bornscheuer; *Lipase-catalyzed syntheses of monoacylglycerols*; Enzyme Microb. Tech., 17, (1995), 578-86
- Bro82 D.W. Brown, A.J. Floyd, R.G. Kinsmann, Y. Roshan-Ali; *Dehydration Reactions of Fructose in Non-aqueous Media*; J. Chem. Technol. Biotechnol., 32, (1982), 920-924
- Car99 C. Carlini, M. Giuttari, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli, G. Busca; *Selective saccharides dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde by heterogeneous niobium catalysts*; Appl. Catal. A: General, 183, (1999), 295-302
- Car04 C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana; *Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde*; Appl. Catal. A: General, 275, (2004), 111-118
- Cop59 A.C. Cope; *Production and Recovery of Furans*; U. S. patent 2,917,520, (1959)
- Dam86 H.E. Van Dam, A.P.G. Kieboom, H. Van Bekkum; *The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural*, Starch/Stärke, 38, (1986), 95-101
- Dei92 M.C. Deibert; *Non-catalytic steam hydrolysis of fats: final report*, Energy Res. Abstr., 18, (1993), Abstr. No. 3541
- Fra02 Zwischenbericht zum Verbundprojekt *Nachhaltige stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe durch reduktive Hydrothermolyse von Zuckern*, Förderzeichen 00NR242 und 00NR156, (2002)
- Hal03 G.A. Halliday, R.J. Young, V.V. Grushin; *One-pot, two-step, practical catalytic synthesis of 2,5-diformylfuran from fructose*; Org. Lett., 5, (2003), 2003-2005.
- Hor86 J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Sunjic; *Mechanism of Levulinic Acid Formation in Acid Catalyzed Hydrolysis of 2-Hydroxymethylfurane and 5-Hydroxymethyl-furane-2-carbaldehyd*; Croat. Chem. Acta, 59, (1986), 429-438

- Kei01 Kei-ichi Seri, Yoshihisa Inoue, Hitoshi Ishida; *Catalytic activity of lanthanide(III) ions for the dehydration of hexose to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde in water*; Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, (2001), 1145-1150
- Kus75 B.F.M. Kuster; *The degradation of D-Fructose*; Dissertation, TU Eindhoven, Eindhoven (1975)
- Kus77 B.F.M. Kuster, L.M. Tebbens; *Analytical procedure for studying the dehydration of D-fructose*; Carbohydr. Res., 54, (1977), 159
- Krö00 M. Kröger, U. Prüße, K.-D. Vorlop; *A new approach for the production of 2,5-furandicarboxylic acid by in situ oxidation of 5-hydroxy-methylfurfural starting from fructose*; Top. Catal., 13, (2000), 237-242
- Krö02 M. Kröger; *Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural aus D-Fructose und In-situ-Oxidation von 5-Hydroxymethylfurfural zu 2,5-Furandicarbonsäure ausgehend von D-Fructose; Entwicklung neuartiger Verfahren auf Basis von Membranen und immobilisierten Katalysatoren*; Dissertation, TU Braunschweig, Braunschweig (2002)
- Lan03 C. Lansalot-Matras, C. Morau; *Dehydration of fructose into 5-hydroxy-methylfurfural in the presence of ionic liquids*; Catal. Comm., 4, (2003), 517-520
- Moe97 P. Moeller; *Hydrolysis of fats and other esters with water at near critical temperatures and supercritical pressures*; Patent WO 97/07187, (1997)
- Mor96 C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon; *Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over Hmordenites*; Appl. Catal. A: General, 145, (1996), 211-224
- Mor97 C. Moreau, R. Durand, J. Duhamet, P. Rivalier; *Hydrolysis of Fructose and Glucose Precursors in the presence of H-form zeolites*; J. Carbohydr. Chem., 16, (1997), 709-714
- Mus87 R.M. Musau, R.M. Munavu; *The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from D-fructose in the presence of DMSO*; Biomass, 13, (1987), 67-74
- Nis98 A. Nishiyama-Naruke, J.A. Souza, M. Carnelos, R. Curi; *HPLC determination of underivatized fatty acids saponified at 37°C analysis of fatty acids in oils and tissues*; Anal. Lett., 31, (1998), 2565-2576
- Pan93 A.B. Pandit, J.B. Joshi; *Hydrolysis of fatty oils: effect of cavitation*; Chem. Eng. Sci., 48, (1993), 3440-3442
- Par01 W. Partenheimer, V.V. Grushin; *Synthesis of 2,5-diformylfuran and furan-2,5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural. Unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal/bromide catalysts*; Adv. Synth. Catal., 343, (2001), 102-111

- Pro92 W. Pronk, G. Boswinkel, K. Vant't Riet; *The influence of fatty acid and glycerol on the kinetics of fat hydrolysis by Candida rugosa lipase in a membrane reactor*, Biocatal., 5, (1992), 305-23
- Rap92 K.M. Rapp; *Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural einschließlich eines kristallinen Produktes unter ausschließlicher Verwendung von Wasser als Lösungsmittel*, Europäische Patentschrift, Veröffentl.-Nr. 0 230 250, (1992)
- Rap93 K.M. Rapp, J. Daub; *Herstellung und Derivatisierung von 5-Hydroxymethylfurfural in Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie* (Hrsg. M. Eggersdorfer, S. Warwell, G. Wulff), VCH, Weinheim/New York, (1993), 183-196
- Rig81 L. Rigal, A. Gaset, J.-P. Gorrichon; *Selective Conversion of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde Using a Water-Solvent-Ion-Exchange Resin Triphasic System*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, (1981), 719-721
- Sch75 R.A. Schraufnagel, H.F. Rase; *Levulinic acid from Sucrose using acidic ion-exchange resins*; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 14, (1975), 40-44
- Wei02 T.H. Weisser; *Enzymic hydrolysis of fat in the wastewater treatment*, Lebensmittelindustrie und Milchwirtschaft, 123, (2002), 38-41
- Zec68 J.D. Zech, R.H. Hunter); *Aldehyde Terminated Urethanes*; U. S. patent 3,392,148, (1968)