

U. Windmüller Innovation GmbH & Co. KG

Entwicklung und Bereitstellung eines neuen Verfahrens
zur Produktion von Polyolen aus nachwachsenden
Rohstoffen, wie Pflanzenölen und pflanzlichen
Fettsäuren

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt
gefördert unter dem AZ 35706/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von Ulrich Windmüller, Dr. Jana Löwe
Schloß Holte-Stukenbrock, Mai 2021

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	35706/01	Referat	Fördersumme	125.000,00
Antragstitel	Entwicklung und Bereitstellung eines neuen Verfahrens zur Produktion von Polyolen aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Pflanzenölen und pflanzlichen Fettsäuren			
Stichworte	Katalyse, Prozessoptimierung, Klebstoff, Marktentwicklung, Produktionsverfahren			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)	
10 Monate	11.05.2020	10.03.2021		
Zwischenberichte				
Bewilligungsempfänger	U. Windmüller Innovation GmbH & Co. KG Ottenheide 60 33758 Schloß Holte-Stukenbrock		Tel	
			Fax	
			Projektleitung	
			Bearbeiter	
Kooperationspartner	Fraunhofer IMM Carl-Zeiss-Str. 18-20 55129 Mainz			

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel dieses Vorhabens ist es, eine Technologie und ein Verfahren zur kontinuierlichen Epoxidierung von Rapsöl zu entwickeln. Hierzu sollen für ein Flowverfahren geeignete mikro- bzw. millistrukturierte Apparate ausgewählt und optimiert werden. Dieses Verfahren soll genutzt werden, um hohe Umsatzzahlen bei minimalem Prozessrisiko der stark exothermen Reaktion zu erreichen. Die Epoxide sind als Zwischenprodukte für die Herstellung von Polyolen für die Polyurethanherstellung vorgesehen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Untersuchungen zur Epoxidierung von Rapsöl im mikro- bzw. millistrukturierten Flowreaktor wurden am Fraunhofer IMM durchgeführt. Die anschließende Prozessierung und Begleitung der Analytik bei der U. Windmüller Innovation. Die Arbeitsschritte zur Erreichung der festgelegten Ziele sind wie folgt aufgliedert:

- Untersuchung Machbarkeit der kontinuierlichen Epoxidierung von Rapsöl unter Nutzung mikro- und milli-strukturierter Reaktoren
- Erreichen einer hohen Oxiranzahl im Bereich 3,5 - 5,0
- Betrachtung von Ablagerungserscheinungen (Fouling) während des Reaktorbetriebs
- Betrachtung des Dispergierverhaltens und der Gasbildung (Exothermie) während der Reaktion
- Etablierung einer gaschromatographischen (U. Windmüller Innovation (UWI)) - und nasschemischen Analytik
- Reaktionsoptimierung: geringe Verweil-/Reaktionszeiten (Kosten- und Abfallreduktionreduktion Flussraten (Gesamtdurchfluss ca. von 100 - 500 ml/h), Temperaturen (ca. 60 - 100 °C), Dosierungsmenge Wasserstoffperoxid (ca. bis 50%)
- Entwicklung und Realisierung eines geeigneten Laborversuchsaufbaus, mit Hilfe von geeigneter Peripherie (Pumpen, Thermostate)

- Testen zweier Reaktionsaufbauten: Reaktionsaufbau 1 - Kontinuierliche Herstellung von Perameisensäure (Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Schwefelsäure) und anschließender Reaktion mit Rapsöl. Reaktionsaufbau 2: - Kontinuierliche Herstellung von Perameisensäure (Wasserstoffperoxid, Ameisensäure, Schwefelsäure) und anschließender Reaktion mit Rapsöl inklusive der Verlängerung der Verweilzeit (V/t) und/oder weitere Zudosierung von weiterem Wasserstoffperoxid
- Stabilisierung von Wasserstoffperoxid
- Nutzung eines sauren Ionenaustauschers zur Abfallreduktion
- Polyolherstellung durch Ringöffnung der Epoxide an der UWI
- PU-Herstellung auf Basis der Polyole an der UWI
- Erarbeitung eines Konzepts für einen Pilotmaßstab auf Basis der Ergebnisse am IMM

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Projekt konnte gezeigt werden, dass Rapsöl erfolgreich im mikrostrukturierten Flowreaktor epoxidiert werden kann. Das Epoxid konnte zum Polyol und anschließend zum gewünschten Polyurethan umgesetzt werden. Die geplanten Arbeitspakete wurden adressiert und daraus die erfolgversprechendste Rezeptur entwickelt. Es wurde ein Laborversuchsaufbau am Fraunhofer IMM inklusive benötigter Peripherie (Pumpen, Thermostate) entwickelt und realisiert. Mit diesem konnte gezeigt werden, dass eine Oxiranzahl im Bereich 3,5 - 5,0 unter Nutzung mikrostrukturierter Flowreaktor erreichbar ist. Dies konnte mittels gaschromatographischer- und nasschemischer Analytik sowie NIR nachgewiesen werden.

Eine erste optimierte Rezeptur für die Herstellung von epoxidiertem Rapsöl im verwendeten Anlagenaufbau ist durch Variation von Flussraten, Temperaturen (ca. 60 – 110 °C) und Dosiermenge von Wasserstoffperoxid (H₂O₂) und Ameisensäure ermittelt worden. Hierbei wird bei 95 °C (Bad 1) / 100 °C (Bad 2), 10 bar, V/t = 4x, 50% H₂O₂ und 1x Säuremenge und eine darauffolgende erneute Dosierung von 50% H₂O₂ und 1x Säuremenge und einer Weiterreaktion in der ¼" Kapillare bei 100 °C ein epoxidiertes Rapsöl mit Oxiranzahlen von 4,1-4,4 erhalten.

Damit ist das Kernziel des Projektes, erfolgreich erreicht. Allerdings müssen die benötigten Rohstoffmengen, insbesondere der hohe molare Überschuss an H₂O₂ noch verringert werden, um eine kosteneffiziente Synthese zu ermöglichen.

Ein kritischer Punkt und somit ein Startpunkt für zukünftige Versuche, liegt in der Stabilisierung der Perameisensäure. Erste Versuche mit Stabilisatoren (EDTA, Gluconsäure, Phosphonsäure) verliefen leider ohne Erfolg. Weitere Optimierungsversuche zur Verringerung der Mineralsäuremenge durch den Einsatz von Ionenaustauscher, waren noch nicht erfolgreich.

Das im mikrostrukturierten Flowreaktor hergestellte Epoxid konnte plangemäß durch Methanolyse in ein Polyol umgewandelt werden, welches wiederum erfolgreich zum Polyurethan umgesetzt wurde.

Erste Konzepte für mikrostrukturierte Flowreaktoren im Technikums-, (ca. 50 kg/h), im Pilotmaßstab (ca. 5000 t/a) und im gewünschten Produktionsmaßstab von > 10.000 t/a wurden erstellt und für Abschätzungen genutzt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Fazit

In Kooperation mit dem IMM Fraunhofer konnte erfolgreich gezeigt werden, dass Rapsöl in einem mikrostrukturierten Flowreaktor epoxidiert werden kann. Zusätzlich konnte die gewünschte Oxiranzahl erreicht werden. Die typischen Vorteile der chemischen Umsetzungen in Flowreaktoren konnten gezeigt werden: so wurde die angestrebte Oxiranzahl bereits nach 4 Minuten erreicht. Die im mikrostrukturierten Flowreaktor hergestellten Epoxide konnten anschließend zum Polyol verarbeitet werden und darauf basierend konnte ein Polyurethan hergestellt werden.

Damit wurde die prinzipielle Eignung von strukturierten Flowreaktoren zur Epoxidierung von Pflanzenölen gezeigt. Allerdings ist der Rohstoffeinsatz in den gefundenen Rezepturen noch zu hoch für einen ökonomischen Prozess. Hier gilt es in einem Folgeprojekt anzusetzen, bevor ein Upscaling der Reaktoren vorgenommen werden kann.

Inhalt

1	Zusammenfassung	5
2	Einleitung	6
3	Hauptteil	8
3.1	Übersicht der Arbeitspakete	8
3.2	Epoxidierung von Rapsöl im mikrostrukturierten Flowreaktor	8
3.3	Epoxidierung von Rapsöl im mikrostrukturierten Flowreaktor unter Zusatz von H ₂ O ₂ -Stabilisatoren	19
3.3.1	Epoxidierung mit kommerziell erhältlicher Peressigsäure	20
3.3.2	Epoxidierung mit <i>in situ</i> hergestellter Peressigsäure	20
3.3.3	Epoxidierung Rapsöl mit <i>in situ</i> generierter Peressigsäure in Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure	20
3.3.4	Epoxidierung Rapsöl mit <i>in situ</i> generierter Perameisensäure in Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure	21
3.3.5	Epoxidierung Rapsöl mit <i>in situ</i> generierter Perameisensäure in Anwesenheit des Stabilisators EDTA und angepasster Säurekonzentration	21
3.4	Epoxidierung von Rapsöl mit saurem Ionenaustauscher (IER)	21
3.5	Polyolherstellung	24
3.6	PU-Herstellung	24
3.7	Überführung des Prozesses in den Pilot-/Produktionsmaßstab	26
4	Fazit	29
5	Literatur	30
6	Anhänge	31

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Nutzung von Polyurethan (PU) in den USA im Jahr 2012. (Somarathna et al., 2018)	6
Abbildung 2: Schema des Laboraufbaus 1 (L1).	9
Abbildung 3: Erster entsprechend des Flowcharts in Abb 2.	10
Abbildung 4: Mikroreaktor-Modul ohne und mit Beschichtung. Bei der Beschichtung handelt es sich um ein teflonartiges Polymer. Ca. 15 ml Innenvolumen auf der Reaktionsseite, Kanäle 2 mm x 2 mm.	10
Abbildung 5: Schema des zweiten Laboraufbaus (L2).	12
Abbildung 6: Schema des Laboraufbaus L3.	17
Abbildung 7: Versuchsaufbau modifiziert um einen großen Minifestbettreaktor (siehe links auch einzeln und vergrößert).	22
Abbildung 8: Konzept für den Pilotreaktor: Zusammenschaltung von vier Modulen zur Erreichung der Kanallänge von 120 cm.	26
Abbildung 9: Konzept für den Pilotreaktor: Konzept für den Ansicht der Modul-Stirnseiten mit den 2 mm x 2 mm Reaktionskanälen. Dimensionsangaben in der Abbildung sind in mm.	27
Abbildung 10: Konzept für den Pilotreaktor (400 t/a) und die beiden Produktionsreaktoren (5000 t/a bzw. 10000 t/a). Reaktorgrößen im Vergleich.	28
Abbildung 11: Grundsätzliches Fließbild für eine Pilotanlage für die Epoxidierung von Rapsöl abgeleitet unter anderem auf Basis der Ergebnisse der Machbarkeitsstudie.	28

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Allgemeine Rezeptur für die Epoxidierung von Rapsöl.	11
Tabelle 2: Rezeptur für die Epoxidierung von Rapsöl.	11
Tabelle 3: Parameter und Ergebnisse (V1) der Epoxidierung von kommerziellen Rapsöl und L1.	11
Tabelle 4: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V2-V4), V4 wurde in L2 durchgeführt.	12
Tabelle 5: Untersuchung der Persäurebildung (V5).	13
Tabelle 6: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V6-V10) in L2.	14
Tabelle 7: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V11-V12) in L2.	15
Tabelle 8: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V13-V16) in L2.	16
Tabelle 9: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Sojaöl (V17-V18) in L2.	16
Tabelle 10: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V19-V21) in L2.	17
Tabelle 11: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V19-V21) in L3.	18
Tabelle 12: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V23-V28) in L3.	18
Tabelle 13: Ergebnisse der kontinuierlichen Perameisensäurebildung im Minifestbetteaktor.	23
Tabelle 14: Ergebnisse der kontinuierlichen Epoxidierung im Minifestbetteaktor.	23
Tabelle 15: Ergebnisse der kontinuierlichen Epoxidierung im Minifestbetteaktor.	24
Tabelle 16: Ergebnisse der Ringöffnung von V19 und V23-28.	24
Tabelle 17: Abgeschätzte charakteristische Daten der Reaktorkonzeptionen und erste Kostenabschätzung für die Reaktorentwicklung/-realisierung.	27

Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Abb.	Abbildung
IER	<i>Ion exchanger resin</i> - Ionenaustauscherharze
COPIRIDE	<i>Combining Process Intensification-driven Manufacture of Microstructured Reactors and Process Design regarding to Industrial Dimensions and Environment</i> - Kombination von prozessintensivierungsgetriebener Herstellung von mikrostrukturierten Reaktoren und Prozessdesign in Bezug auf industrielle Dimensionen und Umwelt
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IZ	Iodzahl
OHZ	Hydroxylzahl
OZ	Oxiranzahl
PAS	Perameisensäure
PU	Polyurethan
RI	<i>Refractive index</i> - Brechungsindex
SLM,	<i>Selective Laser Melting</i> - selektive Laserschmelzen
SZ	Säurezahl
TPUs	Thermoplastische Polyurethane
V	Versuch
V/t	Verweilzeit
V_w	Wassergehalt
VZ	Verseifungszahl

1 Zusammenfassung

Ziel dieses Vorhabens war es, mittels mikro- und milli-strukturierter Flowreaktoren die Epoxidierung von Pflanzenölen zu realisieren. Der Vorteil dieser Technologie zeigt sich in der erhöhten Sicherheit durch kontrollierte Prozessführung und reduziertes Reaktionsvolumen im Vergleich zu konventionellen Batchreaktoren, sowie in neuen, im Batchverfahren unzugänglichen Prozessfenstern zur beschleunigten Umsetzung.

Im Rahmen dieses Projekts konnte erfolgreich ein kontinuierliches Verfahren zur Epoxidierung von Rapsöl im Labormaßstab mit hohen Ausbeuten bzw. hohen Oxiranzahlen im Bereich 3,5 - 5,0 unter Nutzung mikro- und milli-strukturierter Reaktoren etabliert werden. Das Produkt lässt sich erfolgreich im Batchverfahren zum Polyol und anschließend zum PU umsetzen. In dem Projekt wurden folgende Entwicklungsschritte zur Herstellung des Polyols erfolgreich umgesetzt:

- Der Prozess wurde, basierend auf den Arbeiten des EU-Projekts CoPIRIDE zu (semi)-kontinuierlichen Syntheseansätzen für die Epoxidierung von Sojabohnenöl, hier für die kontinuierliche Epoxidierung von Rapsöl weiterentwickelt.
- Nutzung eines mikrostrukturierten Reaktors als zentrales Element für die Epoxidierung
- Umsetzung zu Oxiranzahlen zwischen 3,5 – 5,0
- Validierung der Hauptparameter (Temperatur, Flussraten, Verweilzeit, Stöchiometrie und Systemdruck, Dosierung, Katalysator, Additive zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid).
- Weiterprozessierung des im Flowprozess hergestellten epoxidierten Rapsöls im Batch-Verfahren zur Herstellung des gewünschten Polyols
- Herstellung von Polyurethanmustern aus dem so erzeugten Polyol
- Konzeptionierung von auf den Ergebnissen basierenden größeren Anlagen.

Durch die verbesserte Wärmeabfuhr und höhere Reaktionstemperaturen, bei gleichzeitig deutlich verkürzten Reaktionszeiten des verwendeten Konzeptes der Epoxidierung im Mikromaßstab, kann bei hoher Produktivität eine sichere Reaktionsführung gewährleistet werden. Für die Versuche wurde ein mikrostrukturierter Reaktor mit einem Innenvolumen von 28,8 mL genutzt. Das entspricht bei einem kontinuierlichen Betrieb über 8000 Jahresstunden und einer Minute Verweilzeit im Reaktor einer hypothetischen Jahreskapazität von ca. 10 t/a.

Bei einem Scale-Up des Labormaßstabes zur Epoxidierung von Rapsöl in einen Pilot- bzw. Produktionsmaßstab bleiben die Reaktorkanalabmessungen identisch, was wiederum die Stabilität des Prozesses wie auch die Sicherheit garantiert und eine leichte Maßstabsvergrößerung ermöglicht. Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse kann die Produktionskapazität eines mikrostrukturierter Flowreaktoren mit einem Innenvolumen von lediglich 15 L auf ca. 5000 t/a epoxidiertes Rapsöl hochgerechnet werden.

Das hergestellte epoxidierte Pflanzenöl soll anschließend im Batch-Verfahren weiterprozessiert werden. Durch gezielte Reaktionsführung und/ oder Rohstoffauswahl soll dann gewährleistet werden, dass im anschließendem Reaktionsschritt maßgeschneiderte Polyole mit definierten OH-Zahlen hergestellt werden können, deren Verwendung in einer Vielzahl von Märkten möglich ist.

- PU-Hart- und Weichschäume
- Elastomerschäume
- TPUs (Thermoplastische Polyurethane)
- Klebstoffe
- Bindemittel
- Schmiermittel
- Reaktivverdünner
- Beschichtungen
- Textilhilfsmittel

2 Einleitung

Polyole und dessen Vorstufen finden sich als wichtige Bestandteile in vielerlei Anwendungen und Produkten wieder. Eine wichtige Produktgruppe, die auf Polyolen als Hauptbestandteil basiert, sind Polyurethane. Polyurethane (PU) sind Kunststoffe, die in einer Vielzahl von Anwendungen Einsatz finden:

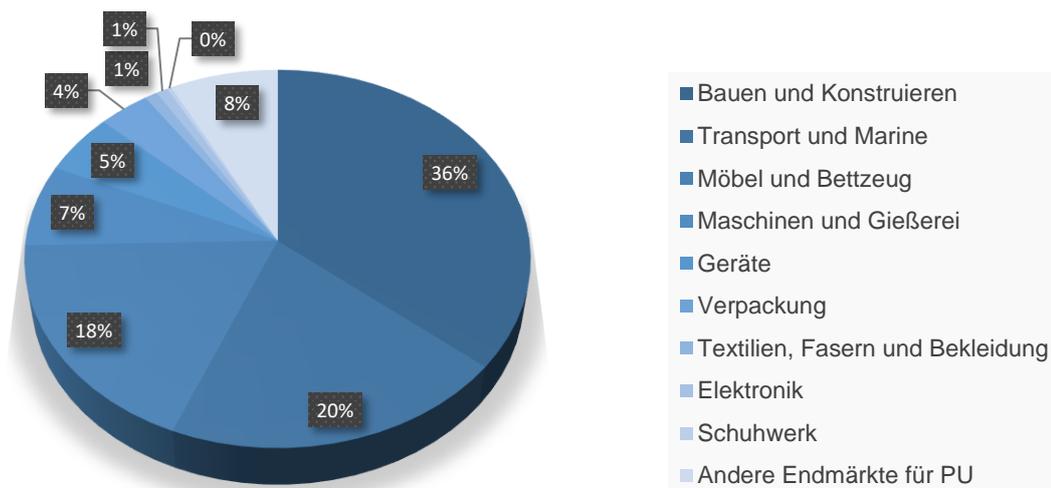


Abbildung 1: Nutzung von Polyurethan (PU) in den USA im Jahr 2012. (Somarathna et al., 2018)

Weltweit wurden im Jahr 2017 16,9 Mio. t/a PU hergestellt. Darüber hinaus verzeichnete die Branche in den letzten Jahren ein kontinuierliches Wachstum. Trotz alledem machten biobasierte Polyole und Polycarbonat-Polyole im Jahr 2015 lediglich 13% des Marktes aus. (Alinejad et al., 2019)

Das stetige Wachstum der PU-Branche macht diesen Markt besonders interessant für den Einsatz neuer Bio-Polyole basierend auf Pflanzen(ölen) als nachwachsende Rohstoffe, welche zudem nachhaltig CO₂ binden.

Für die Herstellung von biobasierte Polyolen sind verschiedenste Wege möglich wie beispielsweise die Oxidation, Ozonolyse und anschließende Reduktion von Pflanzenölen, Umesterung, Hydroformylierung und anschließende Hydrierung, sowie die Epoxidierung mit anschließender Ringöffnung. Die Epoxidierung von Pflanzenölen wurde erstmals im Jahre 1946 beschrieben. (Terry & Wheeler, 1949) Dabei erfolgt der Prozess hauptsächlich durch eine *in situ*-Herstellung einer Percarbonsäure durch die Reaktion von Carbonsäure und Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators. Die *in situ*-Bildung der Percarbonsäure findet in der wässrigen Phase statt, die Percarbonsäure migriert in die organische Phase und reagiert dort mit dem Pflanzenöl in einer PRILESCHAJEW-Reaktion zum Epoxid. Trotz der vielen Vorteile der Epoxidierung mit anschließender Ringöffnung, zeigt sich hier ein erheblicher Nachteil: das Prozessrisiko durch die hohe Exothermie der Reaktion ($\Delta H = -230,3$ kJ/mol für jede Doppelbindung). Auch eine Zersetzung der Percarbonsäure hat eine Erhöhung der Reaktions-temperatur zur Folge. Trotz alledem ist die Epoxidierung von Pflanzenölen eine vielversprechende Alternative zur Herstellung von Polyolen aus Petrochemikalien. (Vianello et al., 2018)

- Geringere Kosten
- Nachwachsender Rohstoff
- Mögliche Bioabbaubarkeit
- Gute thermische und mechanische Eigenschaften
- CO₂-Einsparung (Danov et al., 2017)

Um die Problematiken der Exothermie der Epoxidierung von Pflanzenölen zu vermindern, soll diese in mikro- und milli-strukturierter Flowreaktoren durchgeführt werden, die wesentlich sicherer sind im Vergleich zum Batchverfahren, bei gleichzeitig erhöhter Raum-Zeit-Ausbeute. Die Machbarkeit der kontinuierlichen Epoxidierung von Pflanzenölen wurde bereits im EU-Projekt COPIRIDE unter Beteiligung des Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme (IMM) mit der Epoxidierung von Sojaöl in mikro- und milli-strukturierter Flowreaktoren gezeigt. Doch Flow-Reaktionen haben nicht nur den Vorteil sicherer Reaktionsführung, auch folgende Punkte untermauern die Vorteile (Laurenti & dos Santos Vianna Jr., 2016) dieser Reaktionsführung:

- Erhöhter Massentransfer
- Besser Verteilung der Reaktionswärme
- Hohe Reproduzierbarkeit
- „Numbering-Up“ statt „Up-Scaling“ – Platzeinsparung
- Sicherheit
- Verringerung der Reaktionszeiten
- Automatisierung

Neben diesen Vorteilen, sind ebenfalls die geringen Kosten und Energieeinsparpotenziale dieser Reaktionsführung zu nennen. So kann durch den kontinuierlichen Flow der Energiefluss im Verlauf der Reaktion konstant gehalten, und auf Heiz- und Kühlphasen verzichtet werden. Darüber hinaus ist das Vorwärmern der Reaktanden unter Nutzung der Reaktionswärme möglich. Die

vereinfachte Sicherheits- und Verfahrenstechnik, von der in dem Flowverfahren auszugehen ist, hat ebenfalls einen positiven Einfluss auf Kosten und Energieeinsatz.

Neben dem COPIRIDE-Projekt ist die Epoxidierung im Flow auch an anderer Stelle in der Literatur beschrieben. (Kralisch et al., 2012)(He et al., 2013). Trotz alledem beschränkt sich der aktuelle Kenntnisstand auf Versuche im Labormaßstab, wodurch die technische Machbarkeit zwar gezeigt, die Produktion von epoxidierten Pflanzenölen im hohem Tonnenmaßstab dennoch unerprobt ist.

3 Hauptteil

3.1 Übersicht der Arbeitspakete

Die Untersuchung zur Epoxidierung im Flowverfahren am Fraunhofer IMM und die anschließende Ringöffnung in der UWI und Herstellung von PU wurde in folgenden Arbeitspakete bearbeitet:

- Untersuchung der grundsätzlichen Machbarkeit der kontinuierlichen Epoxidierung von Rapsöl im Labormaßstab mit dem Schwerpunkt des Erreichens eines hohen Umsetzungsgrads bzw. einer Oxiranzahl im Bereich 3,5 - 5,0 unter Nutzung mikro- und milli-strukturierter Reaktoren und der Betrachtung von Ablagerungserscheinungen während des Reaktorbetriebs
- Etablierung der gaschromatographischen- und nasschemischen Analytik
- Reaktionsoptimierung bis hin zu geringen Verweil-/Reaktionszeiten, durch Parametervariation: Flussraten (Gesamtdurchfluss ca. von 100 - 500 ml/h), Temperaturen (ca. 60 - 100 °C) und Dosiermenge Wasserstoffperoxid (ca. bis 50%)
- Entwicklung und Realisierung eines geeigneten Laborversuchsaufbaus, unter Nutzung von vorhandener Peripherie (Pumpen, Thermostate) am Fraunhofer IMM
- Testen zweier Reaktionsaufbauten:
 - Reaktionsaufbau 1: Vorgeschaltete, kontinuierliche Herstellung von Perameisensäure mit Wasserstoffperoxid, Ameisensäure und Schwefelsäure, anschließende Zusammenführung mit Rapsöl
 - Reaktionsaufbau 2: Vorgeschaltete, kontinuierliche Herstellung von Perameisensäure mit Wasserstoffperoxid, Ameisensäure und Schwefelsäure, anschließende Zusammenführung mit Rapsöl, sowie Verlängerung der Verweilzeit (V/t) und/oder weitere Zudosierung von Wasserstoffperoxid
- Untersuchungen zur Evaluierung vom Stabilisatoreinsatz zur Verringerung der Wasserstoffperoxidzersetzung und die Nutzung eines sauren Ionenaustauschers zur Verringerung der im Prozess benötigten Menge an Mineralsäure.
- Polyolherstellung durch Ringöffnung der Epoxide an der UWI
- PU-Herstellung
- Erarbeitung eines Konzepts für einen Pilotmaßstab auf Basis der Ergebnisse am IMM

3.2 Epoxidierung von Rapsöl im mikrostrukturierten Flowreaktor

Für die initialen Versuche wurde zunächst folgender Reaktionsaufbau genutzt:

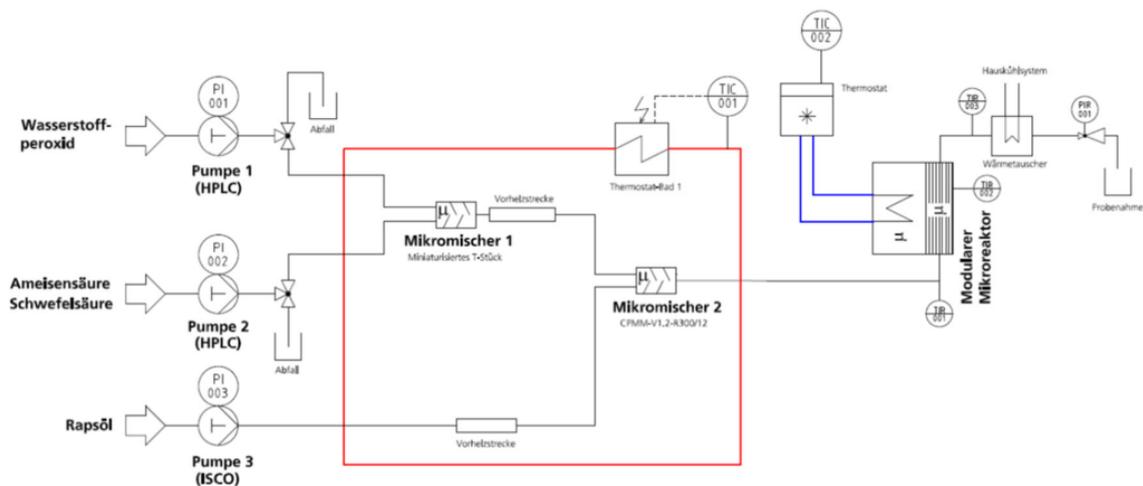


Abbildung 2: Schema des Laboraufbaus 1 (L1).

Der erste Teil der Epoxidierung des Rapsöls durch Perameisensäure erfolgt in einem mikro-/milli-strukturierten Reaktor (**Abb.2**) zur effektiven Abfuhr der Reaktionswärme und damit zur Kontrolle der Prozesstemperatur. Der Reaktor wird durch ein Thermostat temperiert. Der modulare Aufbau erlaubt die Anpassung der Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktor bzw. des zur Verfügung stehenden Reaktionsvolumens im Reaktor durch die Zahl der eingebauten Module. Die Perameisensäure wird vorgeschaltet, kontinuierlich hergestellt durch eine Reaktion von Wasserstoffperoxid mit einer Mischung aus Ameisensäure und Schwefelsäure, wobei hier die Schwefelsäure als Katalysator dient. Ameisensäure und Schwefelsäure werden in Mikromischer 1 (**Abb.2**) vermischt und die Perameisensäurebildung in der nachgeschalteten Vorheizstrecke (Edelstahlkapillarrohrwendel) durchgeführt. Sowohl Mischer als auch Vorheizstrecke werden temperiert durch Einbettung im Thermostat-Bad 1 (**Abb.2**). Das Rapsöl wird ebenfalls in einer Edelstahlkapillarrohrwendel vortemperiert (Thermostat-Bad 1, **Abb.2**). Die kontinuierlich gebildete Perameisensäure wird in Mikromischer 2 (**Abb. 2**) mit dem vortemperierten Rapsöl dispergiert. Die Mischerauswahl erfolgte so, dass eine gute Dispergierleistung im genutzten Volumenstrombereich stattfindet. Die vortemperierte Reaktionsmischung, bestehend aus Rapsöl und Perameisensäure wird anschließend dem Reaktor (Thermostat-Bad 2, **Abb.2 & Abb.3**) zugeführt. Dabei ist es möglich, Thermostat-Bad 1 und Thermostat-Bad 2 bei verschiedenen Temperaturen zu betreiben. Nach der Reaktion wird die Produktmischung aus dem Reaktor durch einen nachgeschalteten Wärmetauscher abgekühlt. Über das Druckventil am Ende des Versuchsaufbaus lässt sich der Systemdruck regeln. Für die Förderung der Edukte wurden pulsationsarme HPLC-Pumpen und Kolbenspritzenpumpen verwendet. Im Folgenden ist der Reaktionsaufbau analog zu **Abb. 2** zu sehen:

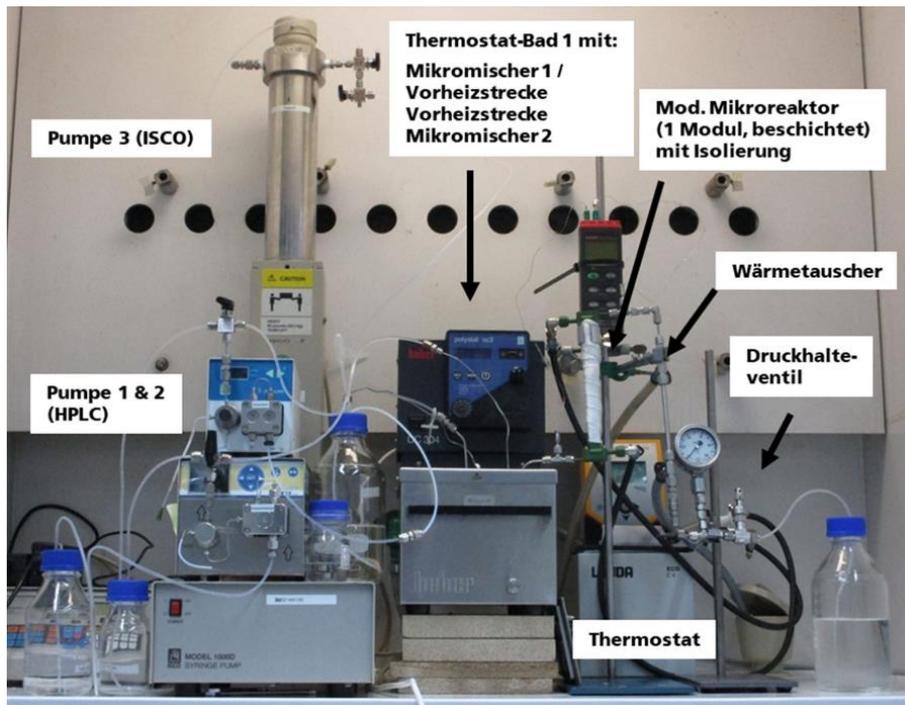


Abbildung 3: Erster entsprechend des Flowcharts in **Abb 2**.

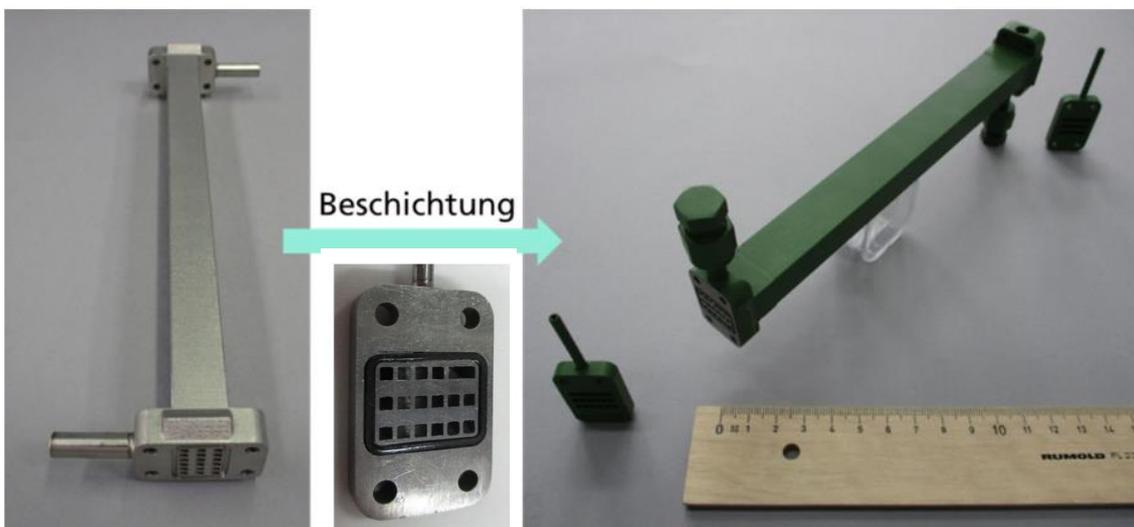


Abbildung 4: Mikroreaktor-Modul ohne und mit Beschichtung. Bei der Beschichtung handelt es sich um ein teflonartiges Polymer. Ca. 15 ml Innenvolumen auf der Reaktionsseite, Kanäle 2 mm x 2 mm.

Die Rezeptur zur Epoxidierung wurde analog zur Literatur (Santacesaria et al., 2011) und den Ergebnissen aus dem COPIRIDE-Projekt gewählt.

Tabelle 1: Allgemeine Rezeptur für die Epoxidierung von Rapsöl.

Komponente	Menge/g	Stoffmenge/mmol
Rapsöl	100	395,0 (bezogen auf Doppelbindungen)
H ₂ O ₂ (50 wt%)	34,84 g	512,0
Ameisensäure (85 wt%)	4,28 g	79,1
Schwefelsäure (98 wt%)	0,51 g	5,1

Für die Gesamtflussrate wurden 7,21 mL/min gewählt, was bei einer Reaktorlänge von 14,4 mL eine Verweilzeit von zwei Minuten entspricht. Bei einer Menge von 50% H₂O₂ ergibt die folgende Zusammensetzung für den Flowprozess:

Tabelle 2: Rezeptur für die Epoxidierung von Rapsöl.

Komponente	Menge/mL min ⁻¹
Rapsöl	6,18
H ₂ O ₂ (50 wt%)	0,81
Ameisensäure (85 wt%)/ Schwefelsäure (98 wt%)	0,22

Die Reaktionen wurden bei einem Systemdruck von 10 bar durchgeführt. Die Temperatur der beiden Thermostatbäder wurde gleich gehalten und schrittweise von 60 °C bis auf 95 °C erhöht.

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zu sehen, dabei ist die Iodzahl (IZ) definiert als Gehalt eines Öls an Doppelbindungen (Menge in g Iod, die an 100 g Öl addieren kann). Dementsprechend zeigt eine Verringerung der Iodzahl eine erfolgreiche Epoxidierung. Die Oxiranzahl (OZ) ist definiert als die Menge Sauerstoff in g, die an 100 g Öl addieren kann, dementsprechend ist hier ein steigender Wert bei erfolgreicher Epoxidierung zu sehen (bei Rapsöl maximal 6,6). Hierbei sind Werte von 3,5 – 5,0 das Ziel. Das Ausgangsmaterial hat eine IZ von 107 und eine OZ von 0.

Tabelle 3: Parameter und Ergebnisse (V1) der Epoxidierung von kommerziellen Rapsöl und L1.

Reaktion	V _{ges} /mL min ⁻¹	T/°C (Setpoint)	T/°C (vor Modul)	T/°C (nach Modul)	IZ	OZ
1	7,2	80	65	73	95	0,5
2	7,2	90	72	80	95	0,7
3	7,2	95	77	84	95	0,7
4	14,4	95	83	90	90	0,9

Die gemessenen Temperaturen nach dem ersten Thermostat-Bad und nach dem zweiten Thermostat-Bad liegen jeweils etwas unterhalb des Setpoints der Thermostatbäder, was sich durch Wärmeverluste erklären lässt. Die Temperatur nach dem Reaktor zeigt aber auch an, dass die exotherme Reaktion im

Reaktor effektiv kontrolliert wird. In einem Versuch wurden zudem die Flussraten verdoppelt. Bei den ersten Versuchen war die Intention, zunächst einen Eindruck von der Dispergierleistung des Mikromischers 2 (**Abb. 2**) zu bekommen. Alle Proben zeigen nach der Probenahme eine gewisse Trübung und noch keine vollständige Phasentrennung, was für eine gute Dispergierung durch den gewählten Mischer unter Prozessbedingungen spricht. Mit zunehmender Temperatur werden die organischen Phasen trüber, gleichzeitig nimmt auch die Gasentwicklung zu. Deutlichen Einfluss auf die Dispergierperformance des Mixers hat die Gesamtflussrate. Die Verdopplung der Gesamtflussrate führt zu einer deutlich feindisperseren Produktlösung. Die Erhöhung der Gesamtflussrate bedingt einen höheren Druckabfall bzw. höheren Energieeintrag im Mischer und damit eine bessere Dispergierung.

Für die weiteren Versuche wurde ein alternatives Rapsöl (Rapsöl Vollraffinat, C. Thywissen) verwendet. Um die Oxiranzahlen zu erhöhen wurde die Thermostattemperatur von 95 °C auf 120 °C erhöht (**V2-V4**). Außerdem wurde die Flussrate auf 14 mL/min und der Druck von 10 auf 20 bar erhöht (**V2-V3**). Des Weiteren wurde der Reaktor um ein weiteres Modul (**Abb. 5, L2**) verlängert (**V4**). Die Erhöhung des Drucks und der Temperatur führt zu einer schlechteren Phasentrennung. Eine schnelle Phasenseparation ist für die spätere Produktaufarbeitung wünschenswert. In einem Nebenversuch wurde deshalb versucht, durch das Durchleiten der Produktmischung durch Glaswolle die Phasenseparation zu beschleunigen. Zusätzlich wurden aufgrund der Beobachtung von Ablösungen der Beschichtung der Reaktormodule passivierte Module verwendet. Der Reaktionsaufbau ist im Folgenden zu sehen:

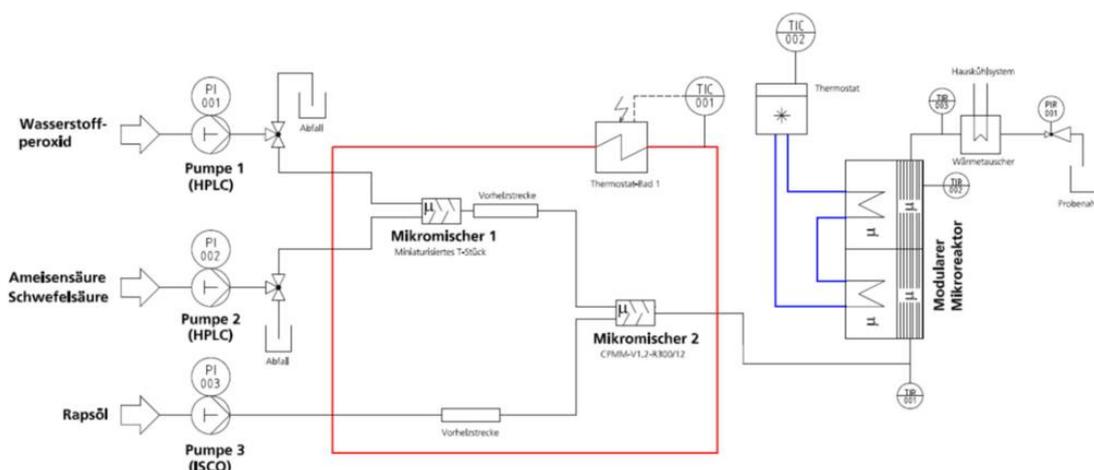


Abbildung 5: Schema des zweiten Laboraufbaus (L2).

Im Folgenden sind die Ergebnisse der angepassten Rezeptur/Reaktor zu sehen.

Tabelle 4: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V2-V4**), **V4** wurde in **L2** durchgeführt.

	Reaktion	$V_{\text{ges}}/\text{mL min}^{-1}$	$T/^{\circ}\text{C}$ (Bad 1)	$T/^{\circ}\text{C}$ (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V2	1	7,2	95	95	10	86	0,7
	2	7,2	95	100	10	88	0,6
	3	7,2	95	110	10	91	0,5

	4	14,4	95	110	10	79	1,1
	5	14,4	95	110	20	91	0,8
V3	1	7,2	95	95	10	86	0,9
	2*	7,2	95	100	10	84	0,7
	3	7,2	95	110	10	84	0,5
	4	14,4	95	110	10	81	1,3
	5	14,4	95	110	20	83	1,1
V4	1 [#]	7,2	95	100	10	85	0,6
	2*	14,4	95	100	10	77	1,4
	3	7,2	95	110	10	91	0,6
	4	14,4	95	110	10	82	1,1
	5	14,4	95	120	10	87	0,8

*2 min Verweilzeit, # 4 min Verweilzeit

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erhöhung der Temperatur von 95 °C auf 120 °C, die Druckerhöhung von 10 auf 20 bar und die Verlängerung der Verweilzeit von 2 auf 4 min nicht zu höheren Oxiranzahlen führt. Wohingegen höhere Flussraten zu höheren Oxiranzahlen führt. Hier zeigt sich, dass die verbesserte Dispergierleistung des Mikromischers und ein damit einhergehender verbesserter Massentransfer einen großen Einfluss auf den Umsatz hat.

Um die Oxiranzahl weiter zu erhöhen, wurden weitere Parameter verändert und mit dem Laboraufbau **L2** weitergearbeitet. Darüber hinaus wurden Untersuchung zu der vorgeschalteten Perameisensäure-Generierung für zwei Flussraten (entsprechend $V/t = 1x$ und $2x$) und drei Temperaturen (RT, 75 °C und 95 °C) jeweils bei 10 bar Systemdruck untersucht (**V5**), hierfür wurde zusätzlich der Wasserstoffperoxidzerfall begutachtet. Der Gehalt an Wasserstoffperoxid und Persäure wurde titrimetrisch bestimmt. (Greenspan & MacKellah, 1948)

Tabelle 5: Untersuchung der Persäurebildung (**V5**).

Reaktion	$V_{ges}/mL \text{ min}^{-1}$	T/°C (Bad 1)	p(bar)	H ₂ O ₂ wt/%	Persäure wt/%
1	7,2	RT	10	26	8,7
2	14,4	RT	10	32	8,5
3	7,2	75	10	27	10,9
4	14,4	75	10	26	8,5
5	7,2	95	10	26	7,7
6	14,4	95	10	26	7,3

Bei der verwendeten Rezeptur in dem Versuch enthält die Ausgangslösung 38,4 wt% Wasserstoffperoxid. Bei vollständigem Umsatz der Ameisensäure zur Perameisensäure (und ohne Nebenreaktionen/Zersetzung) ist ein Restgehalt von noch 25,2 wt% Wasserstoffperoxid und ein Gehalt von 24,1 wt% Perameisensäure zu erwarten. Gefunden wurde Wasserstoffperoxidmengen meist im

Bereich von 26-27 wt%, dies wiederum zeigt einen Wert, der für einen nahezu vollständigen Umsatz der Ameisensäure zur Perameisensäure spricht. Allerdings findet sich nur 7-11 wt% an Perameisensäure über die Titration wieder. Da bei 95 °C die Gasbildung deutlich zunimmt, dem aber keine höhere Perameisensäuremenge gegenübersteht, wurde in den folgenden Versuchen die Temperatur des Thermostat-Bads 1 auf 75 °C reduziert.

In den folgenden Versuchen wurde die Flussrate weiter erhöht ($V/t = 3x$, 21,5 mL/min, **V6**) und die Säuremenge verdoppelt. Die Temperatur der Perameisensäurebildung wurde von 25 °C über 50 °C und 75 °C auf bis zu 95 °C erhöht (**V7**). Zusätzlich wurde für die bisher besten Reaktionsparameter die Temperatur noch einmal auf 90 °C verringert und das bereits epoxidierte Produkt noch einmal weiterprozessiert (**V8**) und die Säuremenge verdoppelt. Es wurde versucht die eingesetzten Wasserstoffperoxidmenge auf 25% zu reduzieren und die Flussrate weiter erhöht ($V/t = 3x$, 21,5 mL/min, **V9**). Zusätzlich wurde das Produkt aus **V9** noch einmal weiterprozessiert **V10**. Die Ergebnisse sind im Folgenden zu sehen:

Tabelle 6: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V6-V10**) in L2.

	Reaktion	$V_{\text{ges}}/\text{mL min}^{-1}$	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V6	1	14,4	95	100	10	85	1,4
	2 [#]	21,6	95	100	10	83	1,5
	3 [*]	14,4	95	110	10	84	1,7
V7	1	14,4	25	100	10	96	0,6
	2	14,4	50	100	10	98	0,6
	3	14,4	75	100	10	97	0,9
	4	14,4	95	100	10	91	0,8
V8	1	14,9	75	90	10	96	0,4
	2	14,9	75	90	10	87	1,1
	3	14,9	75	100	10	82	1,4
	4	14,9	75	100	10	n/a	n/a
	5 ⁺	7,5	75	100	10	53	2,8
	6 ⁺	14,9	75	100	10	51	3,2
V9	1	20,3	75	100	10	103	0,4
	2	20,3	75	100	10	104	0,6
	3	20,3	75	100	10	105	0,5
	4	20,3	75	100	10	103	0,5
V10	1	20,3	75	100	10	95	0,7
	2	20,3	75	100	10	89	0,8
	3	20,3	75	100	10	87	0,6

$V_t = 21,5 \text{ mL/min}$ *doppelte Säuremenge + erneute Prozessierung

V6 zeigt sehr niedrige OZ-Zahl, was für ein Problem bei der Versuchsdurchführung spricht. Weitere Erhöhung der Flussrate auf $V/t = 3x$ liefert trotz reduzierter Verweilzeit zu einer leicht erhöhten OZ-Zahl. Auch die Verdopplung der Säuremenge führt zu einer höheren OZ-Zahl. Die Reduzierung der Wasserstoffperoxidmenge von 50% auf 25% führt zu recht niedrigen OZ-Zahlen im Bereich von 0,4 – 0,6. Bei der erneuten Prozessierung von Material wurde aus den Versuchen **V8(4)** die organische Phase nach Phasentrennung erneut für die Reaktion eingesetzt. Der Ausgangswert nach der ersten Prozessierung sollte theoretisch im Bereich von $OZ = 1,4 - 1,7$ liegen. Es wurde erneut 50% Wasserstoffperoxid und die doppelte Säuremenge zugegeben und zwei Flussraten untersucht ($V/t = 1x$ und $V/t = 2x$). Bei beiden Flussraten ist durch die Reprozessierung eine deutliche Erhöhung der OZ-Zahl zu beobachten. Die einfache Flussrate führt zu einer OZ-Zahl von 2,8, die doppelte Flussrate führt zu $OZ = 3,2$. Hier zeigt sich ein erhöhter Massentransport durch die höhere Flussrate und eine bessere Dispergierung. Fasst man beide Schritte zusammen, ergibt sich, dass eine hohe $OZ = 3,2$ bei Einsatz von 100% Wasserstoffperoxid und der 4-fachen Säuremenge in nur 3,8 Minuten Prozessdauer erzielt werden kann. Ein ähnlicher Versuch (**V10**) allerdings mit weniger Säure und nur 50% Wasserstoffperoxid in Summe liefert dagegen nur OZ-Zahlen bis 0,8.

Zusätzlich wurden noch einmal Versuche mit verbesserter Flüssigkeitsförderung, einer Steigerung der Flussrate auf $V/t = 4x$, einer Änderung der Bad-1 Temperatur auf 95 °C und einfacher (**V11**) und doppelter Säuremenge (**V12**) durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Wasserstoffperoxid-Förderung auf eine Spritzenpumpe (ISCO) umgestellt. Die Ergebnisse sind im Folgenden zu sehen:

Tabelle 7: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V11-V12**) in **L2**.

	Reaktion	$V_{\text{ges}}/\text{mL min}^{-1}$	$T/\text{°C}$ (Bad 1)	$T/\text{°C}$ (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V11	1	28,8	95	100	10	70	2,1
	2	28,8	95	100	10	72	2,3
	3	28,8	95	100	10	72	2,3
V12	4*	29,8	95	100	10	59	2,8
	5*	29,8	95	100	10	65	2,8
	6*	29,8	95	100	10	59	2,8

* Doppelte Säuremenge

Es wurden OZ-Zahlen von 2,3 für die einfache Säuremenge und 2,8 für die doppelte Säuremenge bestimmt.

Anschließend wurde weiterhin mit dem Laboraufbau **L2** und den Parametern $V/t = 4x$, $95 \text{ °C}/100 \text{ °C}$ und 10 bar gearbeitet. Um die Ergebnisse noch einmal zu validieren und Parameter wie erhöhte Flussraten ($V/t = 6x$, **V13** und $V/t = 6x$, **V14**), erhöhten Säureanteil (**V15**) und Prozesstemperatur (**V16**) im Mikroreaktormodul und zu testen, wurden folgende Reaktionen durchgeführt:

Tabelle 8: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (V13-V16) in L2.

	Reaktion	V _{ges} /mL min ⁻¹	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V13	1	43,2	95	100	10		2,5
V14	1	57,6	95	100	10		2,6
V15	1 [#]	30,8	95	100	10		1,6
	2 [#]	30,8	95	100	10		2,2
	3 [#]	30,8	95	100	10	54	2,7
	4 [#]	30,8	95	100	10		2,2
	5 [*]	29,8	95	100	10		2,6
	6 [*]	29,8	95	100	10	56	2,7
	7 [*]	14,9	95	100	10		2,1
	8 [*]	14,9	95	100	10	64	2,2
V16							
	1	28,8	95	100	10	56	2,8
	2	28,8	95	100	10		2,7
	3	28,8	95	100	10	61	2,5
	4	28,8	95	110	10		2,5
	5	28,8	95	110	10		2,5
	6	28,8	95	110	10	64	2,4

*Doppelte Säuremenge #dreifache Säuremenge

Es konnte gezeigt werden, dass mehr Säure, höhere Flussraten bzw. niedrigere Flussraten und höhere Prozesstemperatur im Mikroreaktormodul, nicht zu erhöhten Oxiranzahlen führt.

Zusätzlich wurde noch einmal die Epoxidierung von Sojabohnenöl mit den gleichen Parametern einfacher (V17) und doppelter Säuremenge (V18) getestet. Die Ergebnisse sind im Folgenden zu sehen:

Tabelle 9: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Sojaöl (V17-V18) in L2.

	Reaktion	V _{ges} /mL min ⁻¹	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V17	1	28,8	95	100	10	69	2,6
	2	28,8	95	100	10		2,5
	3	28,8	95	100	10	72	2,5
V18	4	28,8	95	110	10		2,8
	5	28,8	95	110	10		2,8
	6	28,8	95	110	10	65	2,8

Es zeigt sich, dass bei der Epoxidierung von Sojaöl ähnliche Oxiranzahlen (2,5-2,6) wie bei der Epoxidierung von Rapsöl (2,4-2,5) erzielt werden.

In den folgenden Experimenten (**V19**) wurde zum einen eine Großprobe für die Durchführung der Ringöffnung und zum anderen die Reprozessierung von **V12 (V20)** und **V11 (V21)** von epoxidiertem Rapsöl mit bereits hoher Oxiranzahl aus den bisherigen Versuchen durch erneute Passage durch den Reaktor unter Zusatz von neuem Wasserstoffperoxid und Säuremischung getestet.

Tabelle 10: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V19-V21**) in L2.

	Reaktion	$V_{\text{ges}}/\text{mL min}^{-1}$	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V19	1	28,8	95	100	10		2,7
	2	28,8	95	100	10		2,4
	3	28,8	95	100	10		2,4
V20	1	14,1	95	100	10		3,5
	2	28,8	95	100	10		4,2
V21	1	28,8	95	100	10		3,3
	2*	28,8	95	100	10		4,6

* Zweites Mal reprozessiert

Im Versuch **V21** konnte durch doppelte Reprozessierung eine Oxiranzahl von 4,2 erreicht werden. In Summe über die beiden Schritte wurde dafür 100% der Wasserstoffperoxidmenge und die doppelte Säuremenge eingesetzt. Die Oxiranzahl wurde dabei innerhalb von nur zwei Minuten Verweilzeit im Mikroreaktor-Modul erreicht.

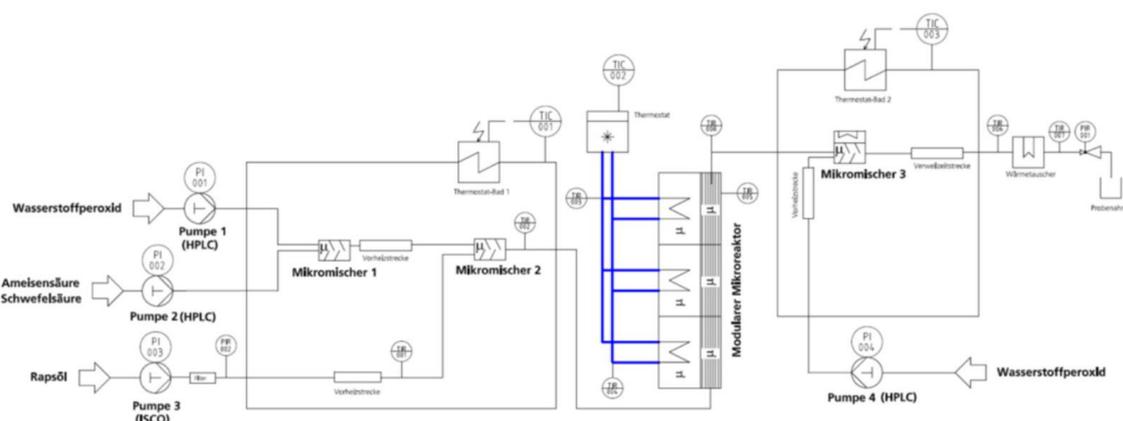


Abbildung 6: Schema des Laboraufbaus L3.

In den folgenden Versuchen wurde folgender Laboraufbau (**L3**) verwendet. In diesem Aufbau wurde eine erneut verlängerte Verweilzeit und eine weitere Dosierung von Wasserstoffperoxid realisiert. In den Versuchen **V22** wurde die doppelte Menge Säure verwendet, in **V23** die einfache Säuremenge.

Tabelle 11: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V19-V21**) in **L3**.

	Reaktion	V _{ges} /mL min ⁻¹	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V22	1	14,9/1,7	75	100/100	10	71	1,9
	2	14,9/1,7	75	100/100	10	65	2,9
	3	14,9/1,7	75	100/100	10	57	2,9
V23	1	14,4/1,7	75	100/100	10	75	1,7
	2	14,4/1,7	75	100/100	10	64	2,2
	3	14,4/1,7	75	100/100	10	66	2,1
	4	14,4/1,7	75	100/100	10	62	2,3

Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch eine Zweitdosierung von Wasserstoffperoxid die OZ-Zahlen erhöhen lassen. Sowohl in **V22** und **V23** sind OZ-Zahlen von rund 1,4 nach dem 1. Reaktionsschritt anzunehmen. Durch die Zweitdosierung und die Verlängerung der Verweilzeit ergeben sich OZ-Zahlen von bis zu 2,3 bei einfacher Säuremenge und von 2,9 bei doppelter Säuremenge.

Mit den optimierten Parametern aus **L2** (Wasserstoffperoxid-Förderung durch eine Spritzenpumpe (ISCO), V/t = 4x, 95 °C/100 °C) wurden weitere Versuche durchgeführt, wobei diese nun aus zwei Schritten bestehen, dem ersten Schritt der beiden Reaktormodule und dem 2. Schritt einer ¼'' Kapillare sowie einer erneuten Zudosierung von 50% Wasserstoffperoxid.

Folgende Reaktionen wurden durchgeführt:

- V23: wie oben aufgeführt
- V24/V25/V27: mit zusätzlicher Zweitdosierung von 1x Säuremenge (Zur Herstellung von größeren Mengen Epoxid)
- V26: mit zusätzlicher Zweitdosierung von 0,5x Säuremenge
- V28: Reprozessierung vom vorher produzierten Material (V24/25) mit Zweitdosierung von 1x Säuremenge

Tabelle 12: Parameter und Ergebnisse der Epoxidierung von Rapsöl (**V23-V28**) in **L3**.

	Reaktion	V _{ges} /mL min ⁻¹	T/°C (Bad 1)	T/°C (Bad 2)	p/bar	IZ	OZ
V23	1	32,2	95	100	10		2,6
	2	32,2	95	100	10		2,3
	3	32,2	95	100	10		2,2
	4	32,2	95	100	10		2,2

	5	32,2	95	100	10		2,1
		32,2	95	100	10		1,9
V24	8	33,2	95	100	10		2,8
		33,2	95	100	10		3,1
V25	11	33,2	95	100	10		3,2
	12	33,2	95	100	10		3,2
		33,2	95	100	10		3,6
V26	13	33,2	95	100	10		4,4
	14	31,0	95	100	10		2,9
V27	1	33,2	95	100	10		4,1
	2	33,2	95	100	10		3,2
V28	1	28,8	95	100	10		4,4
		28,8	95	100	10		4,2

Dem 1. Reaktionsschritt unter „Standardbedingungen“ (95 °C/100 °C/10 bar, V/t = 4x, 50% H₂O₂ und 1x Säuremenge) folgt die erneute Dosierung von 50% H₂O₂ und 1x Säuremenge und einer Weiterreaktion in der ¼ Kapillare bei 100 °C. Es konnten Oxiranzahlen von 4,1-4,4 erreicht werden. Die Werte liegen ebenfalls im Zielbereich. In Summe über die beiden Schritte liegt die Verweilzeit bei 4,0 Minuten und zum Einsatz kamen 100% der Wasserstoffperoxidmenge und die zweifache Säuremenge.

3.3 Epoxidierung von Rapsöl im mikrostrukturierten Flowreaktor unter Zusatz von H₂O₂-Stabilisatoren

Ziel war es, die Reduktion der Zersetzung des Wasserstoffperoxids im Prozess durch Einsatz von Stabilisatoren zu testen.

Bei der Epoxidierung von Rapsöl wurde auch stets abhängig von den Versuchsbedingungen mal weniger starke bis sehr starke Gasentwicklung im Prozess beobachtet, was wiederum als Wasserstoffperoxidzersetzung interpretiert wurde. Eine Zersetzung des Wasserstoffperoxids senkt die Effizienz des Prozesses. Neben der gestuften Dosierung von Wasserstoffperoxid, wie im Projekt bereits verfolgt, wurde deshalb auch der Einsatz von Stabilisatoren getestet. Konkret wurden drei potentielle Stabilisatoren ausgewählt Gluconsäure, EDTA und Phosponat.

3.3.1 Epoxidierung mit kommerziell erhältlicher Peressigsäure

Die Versuchseinstellungen wurden gemäß den optimalen Bedingungen durchgeführt ($V/t = 4x$, 50% Dosierung H_2O_2 , 1x Säuremenge, mod. Mikroreaktor, 1 min Verweilzeit, 10 bar / 95 °C / 100 °C). Damit wurde bei den Perameisenversuchen eine Oxiranzahl von 2,5-2,8 erreicht. Die Reaktion mit der Peressigsäure unter diesen Bedingungen lieferte eine Oxiranzahl von 2,4 (**V29**), das heißt, es konnte in den ersten Versuchen bereits ein guter Wert erreicht werden, der nahe an die Werten für die Epoxidierung mit Perameisensäure heranreicht. Es wurde auch die aktive Sauerstoffmenge in der wässrigen Phase nach der Reaktion bestimmt; diese stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Methode gut mit der Erwartung (stöchiometrische Betrachtung) überein.

3.3.2 Epoxidierung mit *in situ* hergestellter Peressigsäure

Im nächsten Schritt wurde nun die Epoxidierung mit *in situ* generierter Peressigsäure untersucht, also ein analoges Vorgehen zu den Versuchen mit der *in situ* generierten Perameisensäure. Die Reaktion mit der *in situ* generierten Peressigsäure unter diesen Bedingungen lieferte eine Oxiranzahl von lediglich 0,9 (**V30**). Es ist davon auszugehen, dass die Bildung der Peressigsäure langsamer verläuft, als die der Perameisensäure und dies der Grund für die niedrige erreichte Oxiranzahl ist. Es wurde die aktive Sauerstoffmenge in der wässrigen Phase nach der Reaktion bestimmt; diese stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Methode gut mit der Erwartung (stöchiometrische Betrachtung) überein.

Es wurde ergänzend eine Untersuchung zur kontinuierlichen Herstellung der Peressigsäure durchgeführt (**V31**). Unter den obigen Einstellungen wurde ein Gehalt von rund 10,7 wt% an Peressigsäure gefunden, das heißt deutlich weniger als die 23,2 wt%, die bei den Versuchen unter Einsatz der kommerziellen Peressigsäure (40 wt%) vorlagen und auch deutlich weniger als theoretisch möglich (28,6 wt%). Dies untermauert die obige Aussage, dass die Peressigsäurebildung langsamer ist als die der Perameisensäure. Es wurden noch andere Temperaturen (65 °C und 80 °C) und über Variation der Flussraten auch noch verschiedene Verweilzeiten (normale Verweilzeit, doppelt und vierfache Verweilzeit) untersucht. Als bester Wert wurde rund 13,7 wt% an Peressigsäure erreicht.

3.3.3 Epoxidierung Rapsöl mit *in situ* generierter Peressigsäure in Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure

Im Folgenden wurde die Epoxidierung von Rapsöl mit Gluconsäure als Stabilisator von H_2O_2 durchgeführt. Die Reaktion mit der *in situ* generierten Peressigsäure in Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure unter diesen Bedingungen lieferte eine Oxiranzahl von 0,6 (**V32**). Vermutet wird hier, dass der Zusatz der Gluconsäurelösung zur Säurelösung zur Verdünnung der katalytisch aktiven Säure geführt hat und dies zu einer langsameren Epoxidierung führt. Es wurde auch wiederum die aktive Sauerstoffmenge in der wässrigen Phase nach der Reaktion bestimmt; diese stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Methode gut mit der Erwartung (stöchiometrische Betrachtung) überein. Kontrolliert wurde auch die Zusammensetzung der Probe (Verhältnis org. Phase zu wässriger Phase) und der Massenstrom. Beide Werte stimmen mit den Erwartungen (sich ergebend aus den eingestellten Flussraten) überein. Auch hier wurde keine bzw. kaum Gasentwicklung beobachtet.

Im Vorversuch (noch ohne Einsatz des Stabilisators) war bereits zu beobachten, dass anders als in den Versuchen unter Einsatz der Ameisensäure/Perameisensäure keine bzw. kaum Gasentwicklung beobachtet wurde. Dies wiederum zeigt, dass die Gasbildung zumindest in dem kurzen Zeitfenster der Prozessierung im modularen Reaktor nicht auf eine Wasserstoffperoxidzersetzung zurückzuführen ist, sondern vermutlich auf eine Zersetzung der Ameisensäure bzw. der Perameisensäure. Die Essigsäure/Peressigsäure dagegen ist in der Art der Reaktionsführung stabil. Somit ist auch keine bzw. kaum Gasentwicklung im Vorversuch zu beobachten gewesen. Aufgrund dessen wurde die Stabilisierung des Wasserstoffperoxids mit Ameisensäure durchgeführt, wobei bezogen auf die bisherigen Ergebnisse davon auszugehen ist, dass die der Zerfall der Persäure zu beobachten ist.

3.3.4 Epoxidierung Rapsöl mit *in situ* generierter Perameisensäure in Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure

Es wurde ein Versuchsdurchgang mit *in situ* generierter Perameisensäure in Ab- und Anwesenheit des Stabilisators Gluconsäure durchgeführt, um die obigen Ergebnisse nochmals zu überprüfen. Unter Standardbedingungen ohne Stabilisatorzusatz wurde eine Oxiranzahl von 1,9 erreicht mit Stabilisatorzusatz nur von 0,7 (**V33**). Somit wurde auch in diesem Fall eine Verringerung der erreichten Oxiranzahl aufgrund der Verdünnung der Säuremischung durch die Zugabe der Stabilisatorlösung beobachtet, wie zuvor bei dem System Essigsäure/Peressigsäure. Im ersten Versuch wurde deutliche Gasbildung beobachtet (rund 12 ml/min). Diese ist grundsätzlich erwartet worden, aufgrund der Ameisensäure/Perameisensäure-Zersetzung. Im zweiten Versuch (mit Stabilisatorzusatz) wurde wiederum Gasentwicklung und dies im Rahmen der Messgenauigkeit in vergleichbarer Menge (rund 11 ml/min) beobachtet. Es konnte also kein Einfluss des Stabilisators auf die Gasbildung gefunden werden. Dies entspricht aber auch den Erwartungen, da die Gasbildung auf der Ameisensäure/Perameisensäure-Zersetzung und nicht auf der Wasserstoffperoxid-Zersetzung beruht.

3.3.5 Epoxidierung Rapsöl mit *in situ* generierter Perameisensäure in Anwesenheit des Stabilisators EDTA und angepasster Säurekonzentration

Abschließend wurde noch die Auswirkungen des Einsatzes von EDTA geprüft. Hierbei wurde die Verdünnung der Säuremischungslösung durch die Stabilisatorlösung durch Anpassung der Rezeptur ausgeglichen, um eine gleiche Säurekonzentration im Prozess zu haben. Es wurde mit den Standardbedingungen gearbeitet, lediglich die Gesamtflussrate wurde reduziert (2x statt 4x), um höhere Verweilzeiten zu haben. Es konnte wieder kein Einfluss des Stabilisators auf die Gasbildung beobachtet werden. Dagegen blieb diesmal die Oxiranzahl relativ konstant unabhängig davon, ob nun ohne Stabilisator (OZ ca. 1,0-1,2) oder mit Stabilisator (OZ ca. 1,0, **V34**) gearbeitet wurde.

Eine Idee wäre hier, die Menge an EDTA noch einmal zu variieren, um hier vielleicht doch noch einen positiven Einfluss des Stabilisators zu sehen, wie in der Literatur beschrieben. (Danov et al., 2017) (He et al., 2013)

3.4 Epoxidierung von Rapsöl mit saurem Ionenaustauscher (IER)

Untersucht wurde der Einsatz des sauren Ionenaustauschers Dowex Marathon C (IER = *ion exchanger resin*) sowohl für die Bildung der Peressigsäure vor der Kontaktierung mit dem Rapsöl als auch die

Einbettung in den Epoxidierungsschritt selbst. Für die Untersuchungen konnte auf den bisherigen Versuchsaufbau als Ausgangspunkt zurückgegriffen werden. Es wurden dabei zahlreiche Modifikationen vorgenommen und der Versuchsaufbau in unterschiedlichen Varianten betrieben. Die wesentliche Veränderung im Prozess ist, dass der partikulär vorliegende Ionenaustauscher in einen entsprechenden Reaktor eingebracht werden muss. Zum Einsatz kamen zum einen direkt der modulare Mikroreaktor mit seinen 2 mm x 2 mm großen Kanälen und zum anderen Kapillarrohre in unterschiedlichen Größen. Die verschiedenen durchgeführten Versuche zeigten, dass die Ionenaustauscher-Partikel im Prozess aufzuquellen. In Folge konnte keiner der Versuche dauerhaft betrieben werden. Im Rahmen der durchgeführten Versuche wurden verschiedene Ansätze verfolgt, um die Einwirkung des Aufquellens zu vermindern. Dazu gehörten ein Vorquellen des Ionenaustauschers vor der Reaktorbefüllung, die Nutzung größerer Kanal-/Reaktorquerschnitte und das Vermischen der Ionenaustauscher mit Glasperlen zur Auflockerung der Packung. Da keine dieser Veränderungen zu einem vielversprechenden Ergebnis geführt hat, wurde in den darauffolgenden Experimenten ein modularer durch einen Minifestbettreaktor (**Abb. 6**), gefüllt mit einer Mischung aus in Rapsöl vorgequollenen Ionenaustauscher und Glasperlen (Füllung zusammen rund 33 ml) ersetzt. Weiterhin wurde keine Schwefelsäure zudosiert, da der IER die Schwefelsäure als Katalysator ersetzen soll. Die benötigte Ameisensäure wurde untemperiert direkt mit dem vortemperierten Rapsöl kontaktiert. Es wurde mit einfacher Flussrate gearbeitet ($V/t = 1x$). Die anderen Bedingungen entsprechen den Standardbedingungen (50% Dosierung H_2O_2 , 1x Säuremenge, mod. Mikroreaktor, 1 min Verweilzeit, 10 bar / 95 °C / 100 °C). Es wurde eine Oxiranzahl von 0,4 ermittelt (**V35**). Diese belegt grundsätzlich, auch wenn der Umsatz bisher gering ist, dass eine Epoxidierung vermittelt über den Ionenaustauscher in Abwesenheit der Mineralsäure Schwefelsäure möglich ist.

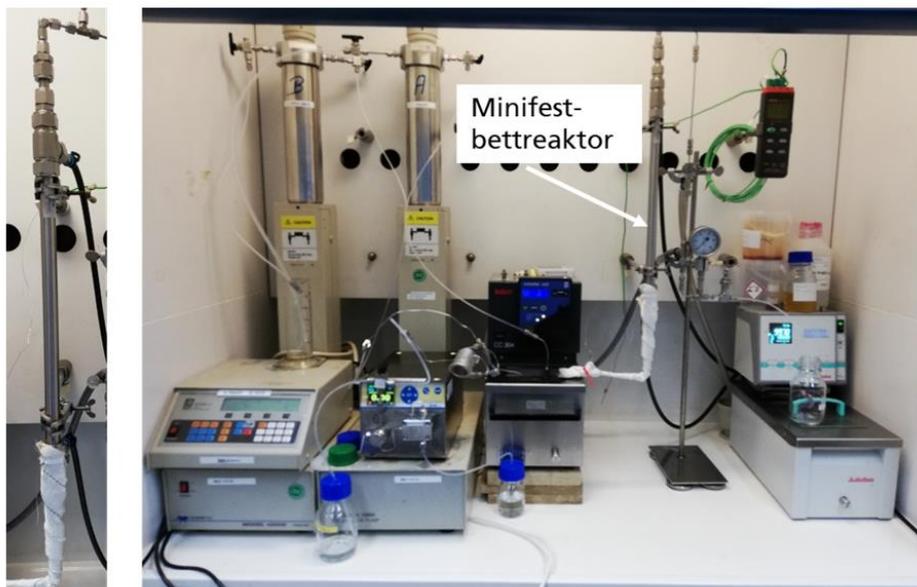


Abbildung 7: Versuchsaufbau modifiziert um einen großen Minifestbettreaktor (siehe links auch einzeln und vergrößert).

Dabei wurde zunächst die Perameisensäure untersucht. Die Reaktion wurde folgendermaßen durchgeführt:

- PAS-Reaktor: Kapillarreaktor $d_i = \text{ca. } 1,02 \text{ cm}$, $l = \text{ca. } 10 \text{ cm}$, $V_{\text{Reaktor}} = \text{ca. } 8,2 \text{ ml}$; eingebettet in Thermostat-Bad 1, gefüllt mit IER (Vorbehandlung: in Wasser über Nacht), Annahme 6 ml belegt durch IER, es verbleibt rund 2 ml für Flüssigkeit
- Mikromischer 1 außerhalb des Bads
- $40 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 0,31 ml/min, AS 0,25 ml/min (stöchiometrisch) – Verweilzeit ca. 3,6 min

Die Ergebnisse zur Perameisensäurebildung (**V36**) im Minifestbettreaktor sind im Folgenden dargestellt:

Tabelle 13: Ergebnisse der kontinuierlichen Perameisensäurebildung im Minifestbettreaktor.

Probe	Zeit/min*	H ₂ O ₂ wt/%	Persäure wt/%
		Start 27,8	Max. möglich 50,7
1	35	21,9	2,8
2	60	22,1	4,7
3	90	20,8	5,4

* Probenentnahme

Es zeigt sich, dass die kontinuierliche Perameisensäurebildung zwar möglich ist, der Anteil aber noch sehr gering ist. Dies wiederum lässt sich durch die schwächere Aktivität des IERs als Katalysators im Vergleich zur Schwefelsäure erklären.

Trotz alledem wurde die vorgeschaltete Persäurebildung mit dem Mikroreaktor gekoppelt (**V37**). Die Versuchsdurchführung ist im Folgenden zu sehen:

- Verweilstrecke zur Vortemperierung und Mikromischer 2 in Thermostat zur Temperierung des modularen Reaktors
- $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 bar, Rapsöl 6,64 ml/min

Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Tabelle 14: Ergebnisse der kontinuierlichen Epoxidierung im Minifestbettreaktor.

Probe	Zeit/min*	OZ
		max. mögliche ON-Zahl 1,46
1	20	0,1
2	50	0,5
3	70	0,5

* Probenentnahme

Es zeigt sich, dass die kontinuierliche Epoxidierung in Kombination mit der kontinuierlichen Perameisensäurebildung im Minifestbettreaktor zwar durchführbar ist, der Anteil an Epoxid aber sehr gering ist. Dies wiederum lässt sich ebenfalls durch die schwächere Aktivität des IERs als Katalysators im Vergleich zur Schwefelsäure erklären, was wiederum die Menge an Perameisensäure und somit die Menge an Epoxid geringhält.

Anschließend wurden noch einige Parameter evaluiert, um die Perameisensäurebildung im Minifestbetteaktor zu optimieren. Zunächst wurde die kontinuierliche Bildung der Perameisensäure im Standardverfahren reproduziert (Rapsöl 6,64 ml/min, H₂O₂ 0,31 ml/min, AS 0,25 ml/min, **V38**). Anschließend wurde die Menge an Wasserstoffperoxid erhöht (2,7x, **V39**), Schwefelsäure hinzugefügt (nur halbe Menge im Vergleich zu Standardversuchen, **V40**) und die Flussrate verdoppelt (14,28 mL/min, **V41**). Die Ergebnisse sind im Folgenden zu sehen:

Tabelle 15: Ergebnisse der kontinuierlichen Epoxidierung im Minifestbetteaktor.

	OZ
V39	0,7
V40	1,0
V41	1,1

Grundsätzlich zeigt sich, dass obwohl die Aktivität niedrig ist, es zum einen möglich ist die Perameisensäure *in situ* durch Katalyse mit dem Ionenaustauscher kontinuierlich herzustellen und zum anderen dieser Prozess direkt gekoppelt werden kann mit der Epoxidierung. Durch erste Parametervariationen (Zugabe von Schwefelsäure, mehr Wasserstoffperoxid, Erhöhung der Flussraten) konnte zudem erstes Verbesserungspotential aufgezeigt werden.

3.5 Polyolherstellung

Die Proben **V19** (OZ-Zahl 2,4-2,7) und **V23-28** (OZ-Zahl 3,95), welche am IMM mittels modularen Mikroflowreaktor hergestellt wurde, wurde anschließend in der UWI weiter zum Polyol umgesetzt. Die Ringöffnung wurde mit Methanol (66 wt%) und Schwefelsäure (0,3 wt%) durchgeführt. Die Ringöffnung war nach 2 h vollständig und das Polyol konnte nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgreich isoliert werden. Die erhaltenden Parameter nach der Ringöffnung sind im Folgenden dargestellt:

Tabelle 16: Ergebnisse der Ringöffnung von **V19** und **V23-28**.

	V _w , %	RI, n _D 20	VZ/ mgKOH/g	SZ/ mgKOH g ⁻¹	IZ/ gJod100 g ⁻¹	OHZ/ mgKOH g ⁻¹	MeOH/ ppm
V42	0,02	1,472	171,0	0,1	65,5	95,9	89
V43	0,02	1,472	163,1	0,7	44,3	141,3	22

Anschließend wurde das Polyol zur PU-Herstellung verwendet.

3.6 PU-Herstellung

Erste Versuche zur Polyurethanherstellung werden mit einem Polymer-MDI (4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat [MDI]) durchgeführt, mittlere Funktionalität: 2,6, Isocyanatgehalt: 32 %

Die oben beschriebenen Polyole V42, V43 werden bei 83 - 85 °C mit dem Polymer-MDI zu einem leicht bräunlichen Polyurethan umgesetzt.

Versuchsdurchführung:

* 6 g Polyol werden in einen Mischbecher eingewogen. Anschließend werden 1,90 g des oben beschriebenen Polyisocyanates hinzugegeben und im Zentrifugalmischer unter Vakuum intensiv mit einem aminischen Gel-Katalysator vermischt.

* Die so erhaltene Mischung wird auf einem Heiztisch mittels eines Rakels zu einem Film ausgestrichen und bei 83-85 °C ausgehärtet. Man erhält ein festes Polymer. Um die Reaktion zu vervollständigen, wird der Film sieben Tage bei 23 °C und 50 %rF gelagert. Die Reaktionsverfolgung erfolgt mittels Infrarotspektroskopie. Hierbei wird die Abnahme des Isocyanatpeaks bei 2265 cm^{-1} betrachtet. Nach vollständiger Durchhärtung können die physikalischen Parameter des erhaltenen Polymers wie bspw. Härte und Zugfestigkeit und Bruchdehnung bestimmt werden.

3.7 Überführung des Prozesses in den Pilot-/Produktionsmaßstab

Auf Basis der beschriebenen experimentellen Ergebnisse erfolgte die Betrachtung ausgewählter Aspekte im Hinblick auf eine zukünftige Überführung des Prozesses in den Pilot- und Produktionsmaßstab. Ausgangspunkt der folgenden Überlegungen bildet die Beobachtung, dass mit Laboraufbau durch zwei Passagen durch den modularen Mikroreaktor innerhalb von zwei Minuten Prozessierdauer eine Oxiranzahl im angestrebten Bereich erreicht werden kann. Im Folgenden liegt der Fokus auf der Betrachtung des 1. Reaktionsschritts, das heißt die erste Reaktionsminute. Die Produktivität des Laboraufbaus unter 1x-Annahme liegt bei rund 1,195 kg epoxidiertem Rapsöl pro Stunde. Hochgerechnet auf ein Produktionsjahr mit 8000 h Betriebsstunden bedeutet dies eine Produktivität von 10 t/a. Das Reaktorvolumen im Labor für den 1. Reaktionsschritt liegt bei 28,8 ml. Die zwei verwendeten Reaktormodule beinhalten jeweils 18 Kanäle a 20 cm Länge und einem Kanalquerschnitt von 2 mm x 2 mm. Durch die Verteilerplatten werden jeweils 6 von diesen nacheinander durchströmt. Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen bilden also sechs Reaktionskanäle mit 2 mm x 2 mm Durchmesser und einer Länge von 120 cm. Diese Kanalabmessungen werden in den folgenden Reaktorkonzeptionen für den Pilot- und Produktionsmaßstab beibehalten. Lediglich die Anzahl der Kanäle, die parallel betrieben werden, erhöht sich.

Konzeption und Abschätzung Reaktoren für die erste Prozessminute

Es wurden drei Szenarien betrachtet: ein Pilotmaßstab mit einer Produktivität von 50 kg/h bzw. 400 t/a, ein niedriger Produktionsmaßstab von 5000 t/a und ein hoher Produktionsmaßstab von 10000 t/a. Mittels COMSOL-Simulation wurde überprüft und bestätigt, dass die Reaktionswärme mit den Reaktoren und den gewählten Kanaldimensionen auch effektiv abgeführt werden kann. Dabei wurde das Erreichen einer Oxiranzahl von 2,8 innerhalb einer Minute angenommen und von einer Reaktionswärme von rund 250 kJ/mol Doppelbindung ausgegangen. So ergibt sich im Labormaßstab eine abzuführende Reaktionswärme von rund 26 W pro Kanal bzw. für den Pilotreaktor von rund 6,5 kW und den kleinen/großen Produktionsreaktor 81 kW/162 kW. Für alle drei Reaktoren wurde aus Fertigungsgründen davon ausgegangen, dass sie jeweils aus 4 zusammengeschalteten Modulen mit je 30 cm Länge bestehen werden. Im Fall Pilotmaßstab liegt die Zahl der Kanäle pro Modul bei rund 250 bzw. beim niedrigen/hohen Produktionsmaßstab bei rund 3125/6250 Kanälen. Die entwickelten bzw. auf die Aufgabenstellung angepassten Reaktorkonzepte sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

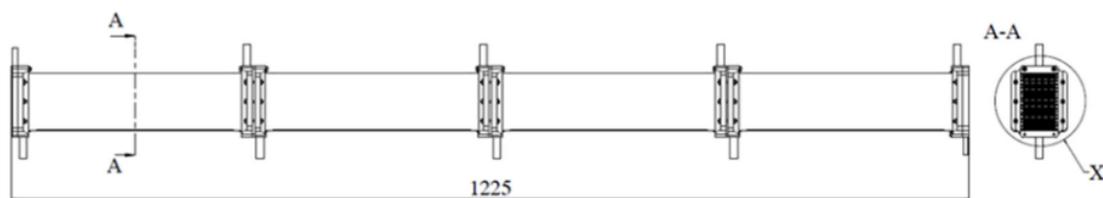


Abbildung 8: Konzept für den Pilotreaktor: Zusammenschaltung von vier Modulen zur Erreichung der Kanallänge von 120 cm.

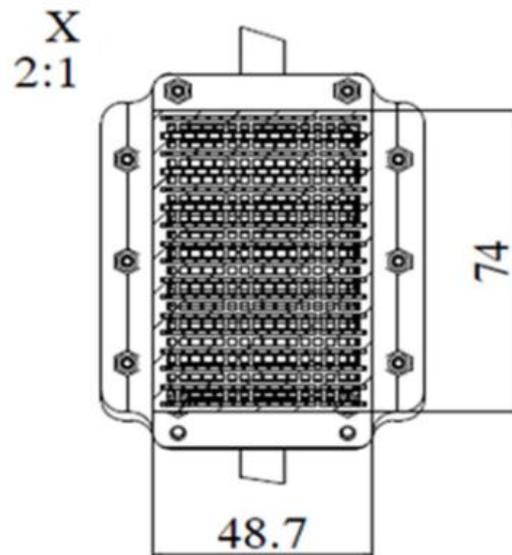


Abbildung 9: Konzept für den Pilotreaktor: Konzept für den Ansicht der Modul-Stirnseiten mit den 2 mm x 2 mm Reaktionskanälen. Dimensionsangaben in der Abbildung sind in mm.

Die Abbildung 6 und 7 geben Details zum Pilotreaktor. Ein Größenvergleich der verschiedenen Reaktoren gibt dagegen Abbildung 8. Aufgrund der Größe der Produktionsreaktoren ist hier aus fertigungstechnischen Gründen vorgesehen, die vier Reaktormodule ebenfalls aus mehreren Teilen zusammensetzen.

Tabelle 17: Abgeschätzte charakteristische Daten der Reaktorkonzeptionen

	Produktivität/ t a ⁻¹	Innenvolumen/L	Gewicht/kg	Abmessung/ mm x mm x mm
Pilotreaktor	400	1,2	22	60 x 90 x 1250
Produktionsreaktor (klein)	5000	15	250	200 x 300 x 1250
Produktionsreaktor (groß)	10000	30	500	260 x 450 x 1250

Für die Realisierung der zentralen (Edelstahl)-Reaktorteile ist ein additives Fertigungsverfahren (SLM, *Selective Laser Melting*) vorgesehen.

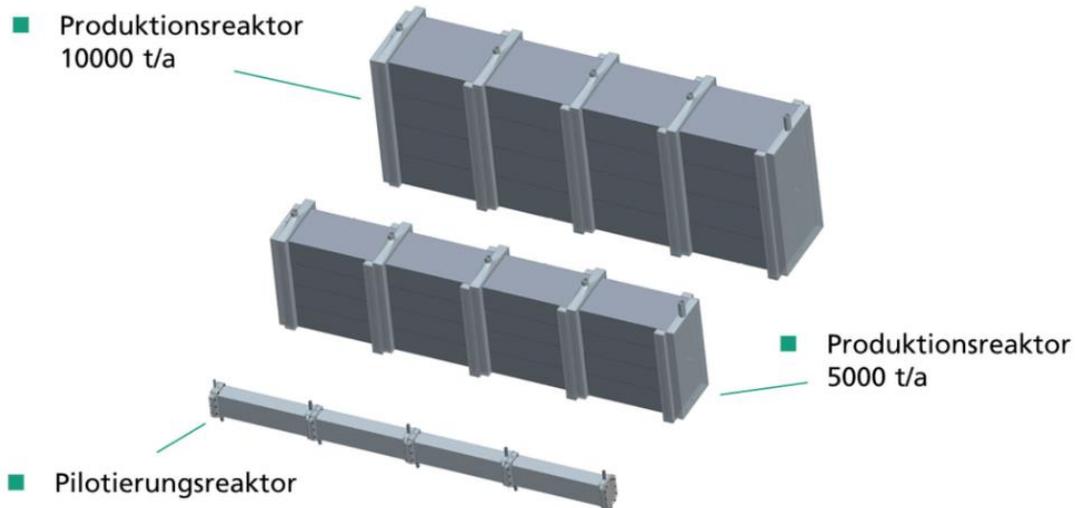


Abbildung 10: Konzept für den Pilotreaktor (400 t/a) und die beiden Produktionsreaktoren (5000 t/a bzw. 10000 t/a). Reaktorgrößen im Vergleich.

Auf der Basis der experimentellen Ergebnisse und Erfahrungen aus dem Labormaßstab wurde auch ein grundsätzliches Fließbild für eine entsprechende Pilotanlage zur Epoxidierung von Rapsöl erarbeitet (**Abb. 9**). Das Fließbild zeigt, dass neben der eigentlichen Reaktion auch die Herstellung der Perameisensäure als Reaktion zu betrachten ist und deshalb auch der Reaktor dafür eine konkrete Auslegung erfordert. Im Fließbild ist noch offengelassen, wie der Reaktor für den 2. Reaktionsreaktor gestaltet ist. Hier ist ein ähnlicher Reaktor wie im 1. Reaktionsschritt denkbar, aber auch ein größer strukturierter Reaktor, wenn mehr Verweilzeit abgedeckt werden muss.

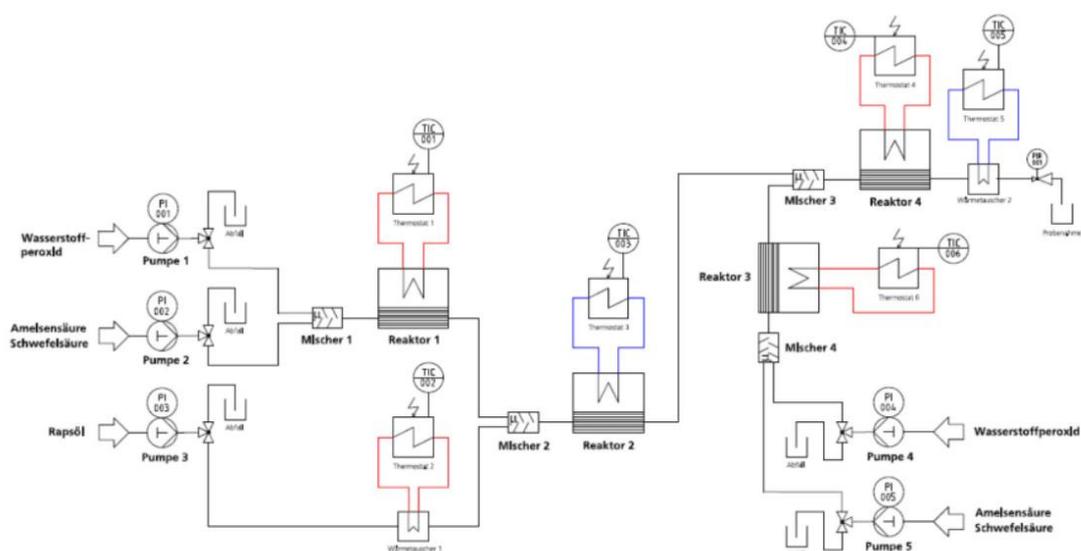


Abbildung 11: Grundsätzliches Fließbild für eine Pilotanlage für die Epoxidierung von Rapsöl abgeleitet unter anderem auf Basis der Ergebnisse der Machbarkeitsstudie.

4 Fazit

In diesem Projekt konnte gezeigt werden, dass Rapsöl erfolgreich im mikrostrukturierten Flowreaktor epoxidiert werden kann. Das Epoxid konnte zum Polyol und anschließend zum PU umgesetzt werden. Im Projektverlauf konnte eine geeignete Rezeptur entwickelt werden. Es wurde ein Laborversuchsaufbau am Fraunhofer IMM inklusive benötigter Peripherie (Pumpen, Thermostate) entwickelt und realisiert. Mit diesem konnte gezeigt werden, dass eine Oxiranzahl im Bereich 3,5 - 5,0 unter Nutzung mikrostrukturierter Flowreaktor reproduzierbar erreicht wird. Die Pflanzenölepoxide konnten erfolgreich mittels gaschromatographischer- und nasschemischer Analytik und Nah-Infrarotspektroskopie bei der UWI analysiert werden.

Durch diese Experimente und Entwicklungen wurde ein Grundstein für die industrielle Herstellung von epoxidiertem Rapsöl im mikrostrukturierter Flowreaktor gelegt.

Rahmenbedingungen für eine wirtschaftliche Herstellung von epoxidierten pflanzlichen Ölen mit Hilfe der Flowtechnik im Rahmen einer Referenzanlage zur Herstellung von ca. 10.000 t/a

Im Rahmen der zuvor beschriebenen Untersuchungsergebnisse haben sich einige wesentliche Aspekte herauskristallisiert, die für eine wirtschaftliche sinnvolle Synthese von epoxidierten Ölen unbedingt optimiert werden müssen.

Die Herstellung von mikro- und millistrukturierte Reaktoren ist erheblich aufwendiger als das Fertigen von Standard-Batchreaktoren und daher mit erheblichen Investitionen verbunden. Daher ist ein zentraler, zu optimierender Parameter die Reaktionszeit. Notwendig ist mindestens eine Halbierung der bisherigen Zeit (4 min.). Daraus ergibt sich dann die Nutzung eines kleineren Reaktors (erhebliche Reaktorkosteneinsparung) oder alternativ ein erhöhter Produktausstoß. Demnach muss gezeigt werden, ob eine solche Verkürzung der Reaktionszeit durch Veränderung der Reaktionsparameter möglich wäre.

Der zweite wichtige Aspekt für die Epoxidierung in mikro- und milli-strukturierten Flowreaktoren ist die benötigte Menge an Wasserstoffperoxid. In der jetzigen Rezeptur wird ein fünffacher molarer Überschuss verwendet. Somit macht das Wasserstoffperoxid etwa 30% des Gesamtpreises der Rezeptur aus. Diese Menge an Wasserstoffperoxid muss drastisch reduziert werden, um hier den Abfall und die Verbrauchskosten möglichst gering zu halten und gleichzeitig die Menge des aktiven Sauerstoffes möglichst vollständig auszunutzen. Hierbei muss der Wasserstoffperoxidgehalt auf mindestens 1,1x molaren Überschuss, ähnlich dem Batchprozess herabgesetzt werden, um eine wirtschaftlich sinnvolle Produktion von epoxidierten Ölen zu gewährleisten. Zusätzlich muss garantiert werden, dass die hierbei zunächst entstehende Persäure stabilisiert werden kann, so dass keine unerwünschte Zersetzung stattfindet, welche die Ausbeute deutlich verringert und die Reaktionszeiten erheblich verlängert.

Es gilt es weiterhin zu untersuchen, welche Strukturgröße und welche Materialien für die Herstellung mikro- und milli-strukturierter Flowreaktoren für die hier betrachtete Epoxidierung möglich sind, um den

hervorragenden Wärmeübergang beizubehalten, gleichzeitig aber die Investitionskosten deutlich zu verringern, um auch niedrigpreisige Bulkchemikalien damit herzustellen.

Zusammenfassend sind die Punkte der Verkürzung der Reaktionszeit, die Verringerung der Wasserstoffperoxidmenge und gleichzeitige Stabilisierung der Persäure sowie die Verringerung der Materialkosten für den Reaktor zu optimieren. Durch weiterführende Forschung und somit Klärung der aufgeführten zu analysierenden Punkte scheint es möglich, eine auch wirtschaftlich sinnvolle Herstellung von epoxidierten pflanzlichen Ölen mithilfe von mikro- und milli-strukturierten Flowreaktoren im großen industriellen Maßstab durchzuführen.

5 Literatur

- Alinejad, M., Nikafshar, S., Gondaliya, A., Bagheri, S., Chen, N., Singh, S. K., Hodge, D. B., & Nejad, M. (2019). Lignin-Based Polyurethanes : Opportunities for and Adhesives. *Polymers*, *11*(7), 1202.
- Danov, S. M., Kazantsev, O. A., Esipovich, A. L., Belousov, A. S., Rogozhin, A. E., & Kanakov, E. A. (2017). Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: A review and perspective. *Catalysis Science and Technology*, *7*(17), 3659–3675. <https://doi.org/10.1039/c7cy00988g>
- Greenspan, F. P., & MacKellah, D. G. (1948). Analysis of Aliphatic Per Acids. *Analytical Chemistry*, *20*(11), 1061–1063. <https://doi.org/10.1021/ac60023a020>
- He, W., Fang, Z., Ji, D., Chen, K., Wan, Z., Li, X., Gan, H., Tang, S., Zhang, K., & Guo, K. (2013). Epoxidation of soybean oil by continuous micro-flow system with continuous separation. *Organic Process Research and Development*, *17*(9), 1137–1141. <https://doi.org/10.1021/op400050n>
- Kralisch, D., Streckmann, I., Ott, D., Krtschil, U., Santacesaria, E., Di Serio, M., Russo, V., De Carlo, L., Linhart, W., Christian, E., Cortese, B., De Croon, M. H. J. M., & Hessel, V. (2012). Transfer of the epoxidation of soybean oil from batch to flow chemistry guided by cost and environmental issues. *ChemSusChem*, *5*(2), 300–311. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100445>
- Laurenti, E., & dos Santos Vianna Jr., A. (2016). Enzymatic microreactors in biocatalysis: history, features, and future perspectives. *Biocatalysis*, *1*(1), 148–165. <https://doi.org/10.1515/boca-2015-0008>
- Santacesaria, E., Tesser, R., Di Serio, M., Turco, V., Russo, V., & Verde, D. (2011). A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H₂O₂ in a fed-batch reactor. *A Biphasic Model Describing Soybean Oil Epoxidation with H₂O₂ in a Fed-Batch Reactor*, *173*(1), 198–209.
- Somarathna, H. M. C. C., Raman, S. N., Mohotti, D., Mutalib, A. A., & Badri, K. H. (2018). The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. *Construction and Building Materials*, *190*, 995–1014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.166>

Terry, D. E., & Wheeler, D. H. (1949). *Process of preparing epoxy derivatives from unsaturated aliphatic compounds.*

Vianello, C., Salzano, E., & Maschio, G. (2018). Thermal behaviour of Peracetic Acid for the epoxydation of vegetable oils in the presence of catalyst. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 718–726. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.03.030>

6 Anhänge

Epoxide											
Reaktionen	Oxiranzahl/IMM	Oxiranzahl UWI/titrimetrisch	Oxiranzahl UWI/NIR	GC Epoxide, %	GC Hydroxide, %	lodgezahl/IMM	lodgezahl UWI/titrimetrisch	Versärfungszahl, mgKOH/g	Wasser gehalt, %	Brechungsindex	Bemerkungen
V8	1	1,4	1,76	2,403	0	82	81				Flüssig
V8	2	2,82	3,16	5,132	0,47	53	53				Flüssig
V8	3	3,21	3,53	58,54	0,31	51	48,25				Flüssig
V15	4	2,8	3,13	49,85	0,12	54	56,77				Flüssig
V15	5	2,7	3,09	48,38	0	56	59,4				Flüssig
V15	6	2,2	2,59	39,38	0	64	67,6				Flüssig
V15	1	1,6	1,67	32,19	0,84	-	65,05				Flüssig
V15	2	2,2	2,61	44,06	0,63	-	54,42				Flüssig
V15	3	2,2	2,84	43,95	0,57	-	56,5				Flüssig
V15	4	2,5	2,82	45,29	0,57	-	59,2				Flüssig
V15	5	2,1	2,1	37,69	0,32	-	66,9				Flüssig
V16	6	2,8	2,73	50,97	0	56	59,7				Flüssig
V16	7	2,7	3,19	51,02	0	-	56,74				Flüssig
V16	8	2,5	2,61	46,09	0	61	61,7				Flüssig
V16	9	2,5	2,57	45,9	0	-	61,3				Flüssig
V16	10	2,5	2,52	45,17	0	-	61,13				Flüssig
V16	11	2,4	2,41	43,46	0	64	63,14				Flüssig
V17	12	2,6	2,56	44,46	0	69	77				Flüssig
V17	13	2,5	2,67	43,92	0	-	77,6				Flüssig
V17	14	2,5	2,44	42,17	0	72	79,2				Flüssig
V18	15	2,8	2,9	50,19	0	-	69,6				Flüssig
V18	16	2,8	2,92	50,37	0	-	69,1				Flüssig
V18	17	2,8	2,98	51,07	0	65	68,6				Flüssig
V19	18	2,4-2,7	2,51	43,96	0	-	64,4	179	0,2843	1,4717	Flüssig
V20	19	3,5	3,66	67,5	0,2	-	39,3				Zwei Phasen, oben flüssigunten fest
V20	20	4,2	4,44	78,6	0	-	28,42				Eine feste Phase, weiß
V21	21	3,3	3,32	60	0	-	47,26				Zwei Phasen, oben flüssigunten fest
V21	22	4,6	4,55	82,7	0	-	22,2				Eine feste Phase, weiß
V13	23	2,5	2,45	45,9	0	-	61,2				Eine Flüssigphase, gelb
V15	24	2,6	2,94	52,5	0	-	56,74				Zwei Phasen, oben flüssigunten fest
V26	25	4,4	4,73	86,2	0,1	-	16,35				Eine feste Phase, weiß
V26	26	2,9	4,1	72,7	0	-	33,7				Eine feste Phase, weiß
V27	27	4,1	4,58	83	0	-	21,9				Eine feste Phase, weiß
V27	28	3,2	3,42	60	0	-	51,28				Zwei Phasen, oben flüssigunten fest
V28	29	4,4	4,54	82,3	0	-	20,5				Eine feste Phase, weiß
V28	30	4,2	4,07	75,3	0	-	30,88				Eine feste Phase, weiß
V?	31	-	2	35,7	0	-	73,09				Eine Flüssigphase, gelb
V28-32	32	-	3,95	68,1	0	-	36,95	168	-	-	Eine feste Phase, weiß
V39	33	0,7	0,07	-	-	-	-				
V39	34	-	0,48	-	-	-	-				
V39	35	-	0,46	-	-	-	-				
V40	36	1	0,23	-	-	-	-				
V40	37	-	0,66	-	-	-	-				
V40	38	-	1	-	-	-	-				
V40	39	-	1,14	-	-	-	-				
V41	40	1,1	1,22	-	-	-	-				
V41	41	-	1,02	-	-	-	-				
V41	42	-	1	-	-	-	-				
V41	43	-	1	-	-	-	-				