

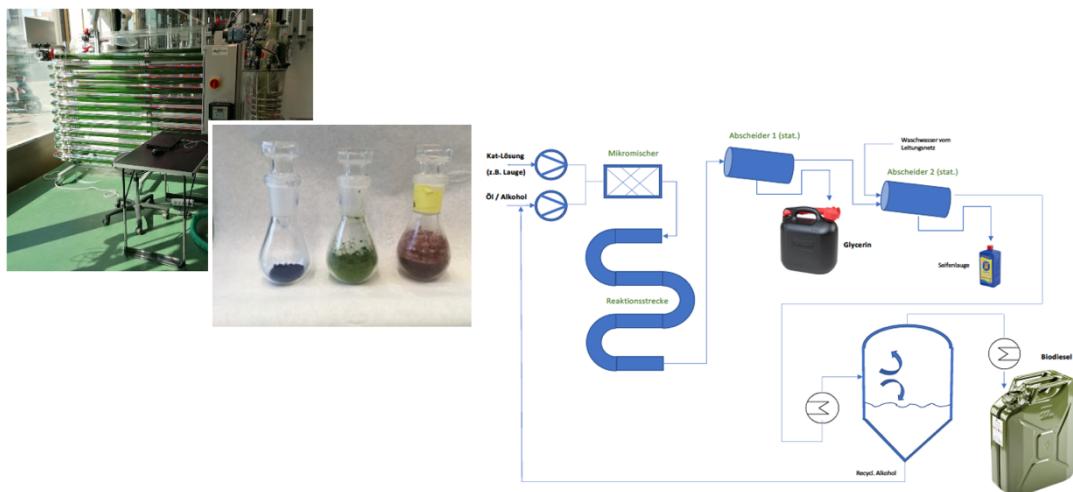


Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech

Schlussbericht vom 25.11.2023

GREAT : Dezentrale Herstellung von grünem Treibstoff aus Überschussalgenöl





Datum: 25.11.2023

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Ko-Finanzierung: keine

n.a. / FHNW

Subventionsempfänger/innen:

Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences
Hofackerstrasse 30, CH-4132 Muttenz
<https://www.fhnw.ch/de/die-fhnw/hochschulen/lifesciences/institut-fuer-chemie-und-bioanalytik>

Autor/in:

Prof. Dr.-Ing. Riedl, Wolfgang, Fachhochschule Nordwestschweiz, Hochschule für Life Sciences,
Institut für Chemie und Bioanalytik, Hofackerstrasse 30, 4132 Muttenz – verantwortlich für Inhalt und
Schlussfolgerungen, wolfgang.riedl@fhnw.ch

sowie

Dr. Perez, Alan, -wie oben-
MSc Pesen, Pelin, -wie oben-

BFE-Projektbegleitung:

Dr. Sandra Hermle, sandra.hermle@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/502131-01

**Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts
verantwortlich.**



Zusammenfassung

Das Projekt « GREAT » - GReen Energy from Algae with microreactor Technology beschäftigte sich mit der Fragestellung, ob ethanolische Ölextrakte, die bei der Gewinnung von hochwertigen Fettsäuren aus Mikroalgen zurückbleiben (« Omega-3 » - Docosahexaensäure (DHA) und Eicosapentaensäure (EPA)) mittels kompakten, kontinuierlich betriebenen verfahrenstechnischen Anlagendesign und des chemischen Prozesses der «Alkoholyse» zu speicherbarer Energie in Form von Biodiesel umgewandelt werden können. Damit könnten diese anfallenden Stoffströme direkt vor Ort in der Mikroalgenfarm weiterverarbeitet und der gewonnene Biodiesel z.B. für den Betrieb von landwirtschaftlichem Gerät verwendet werden.

Dazu wurde zunächst in Batch-Laborversuchen die prinzipielle Machbarkeit bestätigt, dass sich die aus Mikroalgen gewonnenen Öle (Basis: käuflich erwerbbare Öle) ähnlich gut (Ausbeute >80%) wie andere untersuchte Öle (z.B. Sonnenblumenöl) zu Biodiesel und Glycerin umsetzen lassen.

Im nächsten Schritt wurde dann versucht, die aus den Batch-Versuchen gewonnenen Erkenntnisse zu nutzen, um damit einen kontinuierlichen Prozess zu entwickeln. Dies geschah aufgrund der Überlegung, dass eine batchweise Verarbeitung des Mikroalgenölabfalls zwar möglich, jedoch zu grösseren Reaktoren und Trennapparaten führen würde. Damit würden einerseits die mit der Beschaffung verbundenen Kosten steigen und der Betrieb dieser Anlagen erhöhten Betreiberaufwand erfordern, was insbesondere einer angedachten Installation des Gesamtprozesses – Mikroalgenkultivierung/Ölgewinnung/ Abfallverwertung – in landwirtschaftlichen Betrieben widersprechen würden, da dort die Erfahrung mit der Durchführung von chemischen Reaktionen wenig bis gar nicht vorhanden ist. Eine kompakte, weil kontinuierliche und idealerweise auch selbstregelnde Anlage hingegen erfordert diese speziellen Kenntnisse eher nicht.

Mit der Verwendung von sog. Mikroreaktoren – meist nicht viel grösser als eine Zigarettenzschachtel – als kompakte Chemiereaktoren für den kontinuierlichen Betrieb und mit geringen, zu dieser Fragestellung optimal passenden Durchsatzleistungen sowie hervorragenden Mischeigenschaften, waren die idealen strömungs- und reaktionstechnischen Reaktormodelle schnell gefunden.

Von der Alkoholyse ist bekannt, dass aufgrund der schlechten bis gar nicht vorhandenen Mischbarkeit der Alkohole mit den (Pflanzen-)Ölen eine überstöchiometrische Zugabe der Alkohole (bis 30:1 mol/mol) erforderlich ist, um durch diesen Überschuss zumindest eine teilweise Vermischung der Reaktionspartner zu erzielen und so die chemische Reaktion doch noch und mit ausreichender Ausbeute durchführen zu können. Selbstverständlich muss der überschüssige Alkohol danach wieder entfernt werden, was mittels eines destillativen Prozesses gut möglich ist. Jedoch muss hierfür (zusätzliche) thermische Energie aufgewendet werden -was den Energieertrag aus der Biodieselbildung schmälert und zudem einen negativen CO₂-Fussabdruck aufweist, da sowohl der verwendete Alkohol wie auch die erforderliche thermische Energie derzeit noch überwiegend aus fossilen Quellen stammt.

Dieser Effort kann wesentlich reduziert werden, wenn es gelingt, die unmischbaren Reaktionspartner durch effiziente Mischtechnik, wie sie u.a. Mikroreaktoren ermöglichen, dennoch in intensiven Kontakt zu bringen. Die diesbezüglichen Versuche zeigten dann, dass dieser Ansatz erfolgreich ist: So konnten selbst mit einem molaren Verhältnis von nur noch 10:1 (Alkohol:Öl) identische Umsatzgrade erzielt werden, wie im batch-Laborversuch bei 40:1. Gleichzeitig, und das war überraschend aber für den Transfer des Prozesses von der batch- in die kontinuierliche Fahrweise umso bedeutender, konnte die dafür erforderliche Reaktionszeit von 60 Minuten beim Batch-Betrieb auf unter 6 Minuten reduziert werden (<1/10 der sonst üblichen Verweilzeit).

Mit Inline-Messgeräten wie der Dichtemessung (Coriolis-Messprinzip) konnte dieser Konti-Prozess zudem ausreichend kontrolliert und überwacht werden – ein weiterer Baustein im Hinblick auf eine Umsetzung im Rahmen eines kompakten, einfach zu bedienenden Prozesses.

Eine ökonomische Abschätzung des Gesamtprozesses zeigte zudem auf, dass der Prozess auch wirtschaftlich betrieben werden kann – und gegenüber einem Mikroalgenkultivierungsprozesses ohne die Gewinnung hochwertiger Öle und der Biodieselgewinnung Vorteile besitzt.



Résumé

Le projet " GREAT " - GReen Energy from Algae with microreactor Technology s'est penché sur la question de savoir si les extraits d'huile éthanolique qui restent après l'extraction d'acides gras de haute qualité (" oméga-3 " - acide docosahexaénoïque (DHA) et acide eicosapentaénoïque (EPA)) à partir de microalgues pouvaient être transformés en énergie stockable sous forme de biodiesel au moyen d'une conception d'installation compacte et fonctionnant en continu et du processus chimique d'" alcoolysse ". Ainsi, ces flux de matières pourraient être transformés directement sur place dans la ferme de microalgues et le biodiesel obtenu pourrait être utilisé, par exemple, pour faire fonctionner des outils agricoles.

Pour ce faire, des essais en laboratoire par lots ont d'abord confirmé la faisabilité de principe, à savoir que les huiles obtenues à partir de microalgues (base : huiles disponibles à la vente) peuvent être transformées en biodiesel et en glycérine aussi bien (rendement >80%) que d'autres huiles étudiées (p. ex. huile de tournesol).

L'étape suivante a consisté à utiliser les connaissances acquises lors des essais par lots pour développer un processus continu. Cela s'est fait sur la base de la réflexion qu'un traitement par lots des déchets d'huile de microalgues était certes possible, mais qu'il nécessiterait des réacteurs et des appareils de séparation plus grands. D'une part, les coûts liés à l'acquisition augmenteraient et l'exploitation de ces installations nécessiterait des charges d'exploitation accrues, ce qui irait notamment à l'encontre d'une installation envisagée de l'ensemble du processus - culture de microalgues/extraction d'huile/valorisation des déchets - dans des exploitations agricoles, où l'expérience de la réalisation de réactions chimiques est faible, voire inexistante. En revanche, une installation compacte, car continue et, dans l'idéal, également autorégulée, ne nécessite plutôt pas ces connaissances spécifiques.

L'utilisation de microréacteurs - généralement pas beaucoup plus grands qu'un paquet de cigarettes - comme réacteurs chimiques compacts pour le fonctionnement en continu, avec des débits faibles et parfaitement adaptés à cette problématique ainsi que d'excellentes propriétés de mélange, a permis de trouver rapidement les modèles de réacteurs idéaux en termes de flux et de réaction.

En ce qui concerne l'alcoolysse, on sait qu'en raison de la miscibilité médiocre, voire inexistante, des alcools avec les huiles (végétales), il est nécessaire d'ajouter les alcools en quantités supérieures à la stoechiométrie (jusqu'à 30:1 mol/mol) afin d'obtenir, grâce à cet excédent, un mélange au moins partiel des partenaires de réaction et de pouvoir ainsi réaliser la réaction chimique avec un rendement suffisant. Bien entendu, l'alcool en excès doit ensuite être éliminé, ce qui est tout à fait possible par un processus de distillation. Cependant, il faut pour cela utiliser de l'énergie thermique (supplémentaire), ce qui réduit le rendement énergétique de la formation de biodiesel et présente en outre une empreinte carbone négative, car tant l'alcool utilisé que l'énergie thermique nécessaire proviennent actuellement encore principalement de sources fossiles.

Cet effort peut être considérablement réduit si l'on parvient à mettre en contact intensif les partenaires de réaction non miscibles grâce à une technique de mélange efficace, comme le permettent entre autres les microcréateurs. Les essais réalisés à cet égard ont montré que cette approche était efficace : ainsi, même avec un rapport molaire de seulement 10:1 (alcool:huile), il a été possible d'obtenir des taux de conversion identiques à ceux obtenus en laboratoire avec un rapport de 40:1. En même temps, et c'était surprenant mais d'autant plus important pour le transfert du processus du mode batch au mode continu, le temps de réaction nécessaire a pu être réduit de 60 minutes du mode batch à moins de 6 minutes (=1/10 du temps de séjour habituel).

Avec des appareils de mesure en ligne tels que la mesure de la densité (principe de mesure Coriolis), ce processus de conti a en outre pu être suffisamment contrôlé et surveillé - un élément supplémentaire en vue d'une mise en œuvre dans le cadre d'un processus compact et facile à utiliser.

Une estimation économique de l'ensemble du processus a en outre montré que le processus pouvait également être exploité de manière économique - et qu'il présentait des avantages par rapport à un processus de culture de microalgues sans obtention d'huiles de haute qualité et à la production de biodiesel.



Summary

The "GREAT" project – "GReen Energy from Algae with microreactor Technology" – analysed ethanolic oil residues after extraction of high-quality "omega-3" fatty acids from microalgae (docosahexaenoic acid (DHA) and eicosapentaenoic acid (EPA)). The project investigated whether these residues can be converted into storable energy in the form of biodiesel, using a compact continuous process engineering system and the chemical process of "alcoholysis". This solution would enable on-site material flow processing in the microalgae farm and the resulting biodiesel could be used, for example, to power agricultural equipment.

Batch laboratory tests using commercially available oils were conducted first to confirm the feasibility of converting oils from microalgae into biodiesel and glycerine with a yield of >80%, similar to that of other oils investigated (e.g. sunflower oil). The knowledge gained from the batch tests was then used to develop a continuous process. Although batch processing of microalgae oil waste is possible, it would lead to larger reactors and separation equipment, thus increasing procurement and operation costs. It would also be in conflict with the planned installation of the microalgae cultivation/oil extraction/waste utilization process on farms, as they often have little or no experience carrying out chemical reactions. A compact, continuous and ideally self-regulating plant, on the other hand, would not require such specialised knowledge.

Microreactors were found to be the ideal flow and reaction technology solution. Not much larger than a pack of cards, they are compact continuous operation chemical reactors with low throughput rates and excellent mixing properties. It is known from alcoholysis that, given the poor to non-existent miscibility of alcohols with (vegetable) oils, an over-stoichiometric addition of alcohol (up to 30:1 mol/mol) is necessary to achieve at least partial mixing of the reaction partners and thus obtain a sufficient yield. Of course the excess alcohol must then be removed, easily possible by means of distillation. However, additional thermal energy is needed for this removal, reducing the biodiesel production yield and increasing the CO₂ footprint, since both the alcohol used and the thermal energy required currently still come mainly from fossil sources. This energy input can be significantly reduced if the immiscible reaction partners can be brought into intensive contact using efficient mixing technology, such as that provided by microreactors. Tests demonstrated the success of this approach: even with an alcohol:oil molar ratio of only 10:1, identical conversion rates could be achieved to those in the 40:1 laboratory batch test. Simultaneously, the reaction time required could be reduced by 90%, from 60 minutes in batch operation to less than 6 minutes with the continuous process. While surprising, this is critical for the process transfer from batch to continuous operation. With inline analysis devices such as density measurement (Coriolis measuring principle), the continuous process could also be effectively controlled and monitored – another key step for implementation in a compact, easy-to-operate process.

Financial assessment of the overall process showed that it can be operated economically, and has advantages over a microalgae cultivation process lacking extraction of high-quality oils and biodiesel production.



Take-home messages

- Die Kultivierung von Mikroalgen bietet sich im Bereich der landwirtschaftlichen Nutzung als interessante Futter-/Proteinquelle an – da damit Transportkosten für Futtermittel (z.B. Sojaprotein aus Lateinamerika) eingespart werden können – auch in der Schweiz [1,2]. Finanziell attraktiver ist jedoch die Gewinnung hochwertiger Inhaltsstoffe wie z.B. «Omega-3-Fettsäuren» aus der Algenbiomasse [3]. Dabei entstehen jedoch alkoholhaltige Abfallströme, die bisher lediglich thermisch und zentral von Spezialbetrieben entsorgt werden müssen. Gelingt es, für diese Abfallströme eine dezentrale Entsorgung oder gar Weiterverwendung zu generieren, die zudem auch einfach zu bedienen ist [4], könnten damit Bedenken gegen den Einsatz der Mikroalgen abgeschwächt werden. Mit der Verwendung von Mikroreaktoren und der Überführung der Abfallströme in vor Ort verwendbaren Biodiesel mittels des chemischen Prozesses der «Alkoholyse» ist eine diesbezügliche Lösung gefunden worden.
- Mit diesem Verfahren Biodiesel (oder gar Kerosin) für einen grösseren Markt (Personenkraftverkehr / Flugverkehr) bereitzustellen, ist aufgrund der eher geringen Produktionsmengen (derzeit) keine Option. Selbst das in diesem Projekt entworfene Konzept kann den üblichen Bedarf an fossilen Brennstoffen eines landwirtschaftlichen Betriebs nicht decken. In Kombination mit der Gewinnung hochwertiger Algeninhaltsstoffe einerseits und der anschliessenden Herstellung von Biodiesel aus einer gemeinsamen Mikroalgenkultivierung andererseits erhöht sich jedoch die (finanzielle) Attraktivität des Gesamtprozesses und liefert damit eine wesentliche Entscheidungsgrundlage für eine dementsprechende Investition.
- Die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Erkenntnisse rund um die Mikroreaktionstechnik zur Gewinnung von Biodiesel aus Pflanzenölen lassen sich auch auf andere native Öle übertragen – und leisten damit einen Beitrag zur Erforschung und Entwicklung von zuverlässigen Verfahren zur Gewinnung von Energie aus nachwachsenden Rohstoffen.



Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Zusammenfassung | 3 |
| Résumé | 4 |
| Summary | 5 |
| Take-home messages | 6 |
| Inhaltsverzeichnis..... | 7 |
| Abkürzungsverzeichnis | 8 |
| 1 Einleitung..... | 8 |
| 1.1 Ausgangslage und Hintergrund..... | 8 |
| 1.2 Motivation des Projektes | 9 |
| 1.3 Projektziele..... | 11 |
| 2 Anlagenbeschrieb..... | 11 |
| 3 Vorgehen und Methode | 14 |
| 3.1 Verwendete Öle: | 15 |
| 3.2 Verwendeter Alkohol | 16 |
| 3.3 Katalysator | 16 |
| 3.4 Versuchsdurchführung | 18 |
| 3.5 Aufarbeitung..... | 18 |
| 3.6 Statistische Versuchsplanung..... | 19 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion..... | 20 |
| 4.1 Ökonomische Abschätzung | 32 |
| 5 Schlussfolgerungen und Fazit..... | 38 |
| 6 Ausblick und zukünftige Umsetzung | 38 |
| 7 Nationale und internationale Zusammenarbeit | 39 |
| 8 Publikationen..... | 39 |
| 9 Literaturverzeichnis..... | 39 |



Abkürzungsverzeichnis

Sämtliche Abkürzungen sind im Text erwähnt. Es wurde so weit wie möglich auf Abkürzungen verzichtet.

1 Einleitung

1.1 Ausgangslage und Hintergrund

Mikroalgen und Cyanobakterien (im Folgenden immer zusammengefasst als «Mikroalgen») wird nachgesagt, dass erst durch sie das Leben auf unserer Erde, so wie wir es heute kennen, möglich geworden ist, da sie erstmals Photosynthese betrieben und damit Sauerstoff in die Atmosphäre freigesetzt und einfache Zuckerstrukturen erzeugt hatten und noch erzeugen.

Erst seit wenigen Jahren wird die Kultivierung von Mikroalgen und Cyanobakterien auch kontrolliert durchgeführt: In entweder so genannten «open ponds», also offenen Becken, oder, besser geschützt vor störenden Umwelteinflüssen, in Rohr- oder Plattenreaktoren. In der EU nimmt die Bedeutung der Algenkultivierung (Makro- und Mikroalgen) stetig zu [4].

Als Produkte stehen dabei neben der Biomasse selbst auch die Gewinnung von Inhaltsstoffen der Algen im Vordergrund – z.B. Proteine, wertvolle Fettsäuren (DHA/EPA), Farbstoffe oder sogar pharmazeutisch wirksame Inhaltsstoffe wie Astaxanthin – in aufsteigender Reihenfolge der Wertschöpfungskette.

Häufig geht die Gewinnung dieser Inhaltsstoffe aber mit dem Einsatz von Lösemitteln einher – was wiederum zu einem Abfallproblem führt, da dieses Stoffströme gegenüber den sonst anfallenden, wässrigen Seitenströmen aus der Mikroalgenkultivierung meist nur thermisch entsorgt werden können.

Dies stellt insbesondere für geplante Neuinstalltionen eine grosse Hürde dar: Ohne sinnvollen Entsorgungsweg ist eine Mikroalgenkultivierung meist nicht attraktiv – zumindest nicht für mögliche Betreiber, die mit dem Umgang von Lösemitteln wenig bis gar nicht vertraut sind, wie z.B. landwirtschaftliche Betriebe.

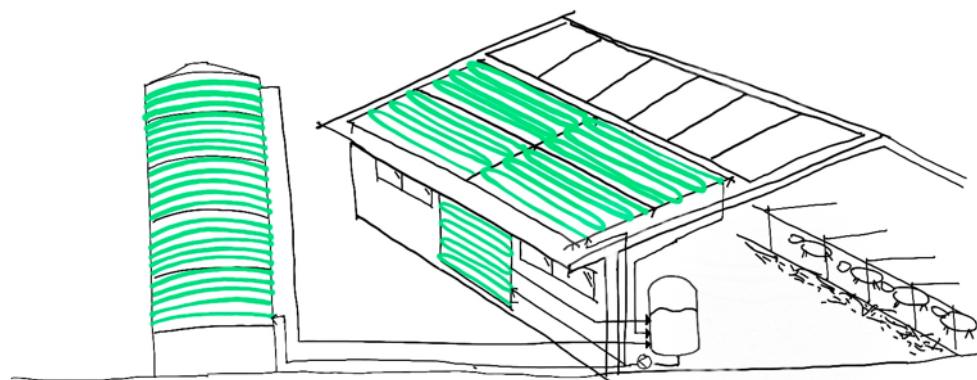


Abbildung 1 Mögliche Installation von Mikroalgenreaktoren bei landwirtschaftlichen Betrieben



Gerade aber in der Landwirtschaft wäre die Mikroalgenkultivierung gleich aus mehreren Gründen attraktiv

- Bestehende Erfahrung mit der Kultivierung von Pflanzen kann leicht auf die Kultivierung von Mikroalgen übertragen werden (Rohstoffversorgung, Licht, Medien etc. ist bekannt)
- Genügend Fläche vorhanden für ausreichende Versorgung mit Licht und «kritischer Masse» an Anlagenfläche, um entsprechende Erträge generieren zu können
- Direkte Verwendung der Mikroalgen als Futtermittel vor Ort [6]
- Durch zusätzliche Verarbeitungsschritte – z.B. zu Omega-3-Fettsäuren- weitere Steigerung des Ertrags möglich

Im Rahmen dieses Projektes soll daher eine Lösung für die Entsorgungsproblematik bei dem Einsatz von Lösemitteln für die Gewinnung weiterer Inhaltsstoffe aus Mikroalgen gefunden werden – und zwar in Form eines kompakten, einfach zu bedienenden, dezentralen «Plug-and-play»-Verfahrens.

1.2 Motivation des Projektes

Die Motivation dieses Projektes steht im engen Zusammenhang mit der Steigerung der Attraktivität von Mikroalgenkultivierungen insbesondere für landwirtschaftliche Betriebe. Durch die Kultivierung von Mikroalgen kann beispielsweise auf den Import von Soja als Futtermittel verzichtet werden – was zu Einsparung in den Transportkosten, dem CO₂-Footprint und mittelfristig auch zur Reduzierung der Abholzung von Regenwäldern für den Futtermittelanbau führen könnte. Werden zudem z.B. Mikroalgen mit einem hohen Anteil essentieller Fettsäuren («Omega-3») kultiviert, kann der Betreiber dieser Anlagen neben dem Futtermittel noch weiter entlang der Wertschöpfungskette voranschreiten und durch den Verkauf dieser Produkte die Wirtschaftlichkeit der Mikroalgenkultivierung weiter gesteigert werden (vgl. Abbildung 2 – Scenario 1 + 4 und Abbildung 3 für den Projektscope):

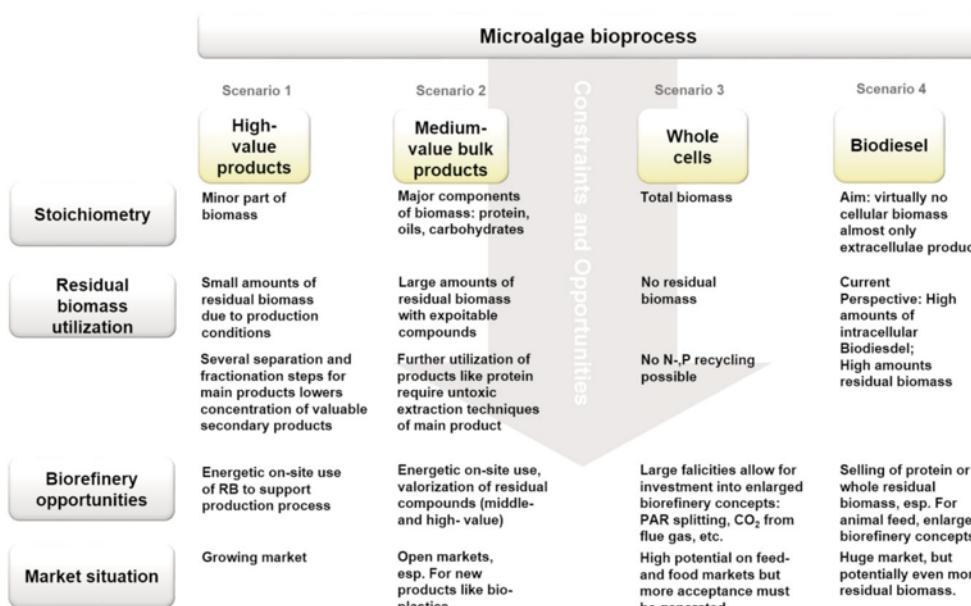


Abbildung 2 Verwertungswege für Produkte aus Mikroalgen nach [7]

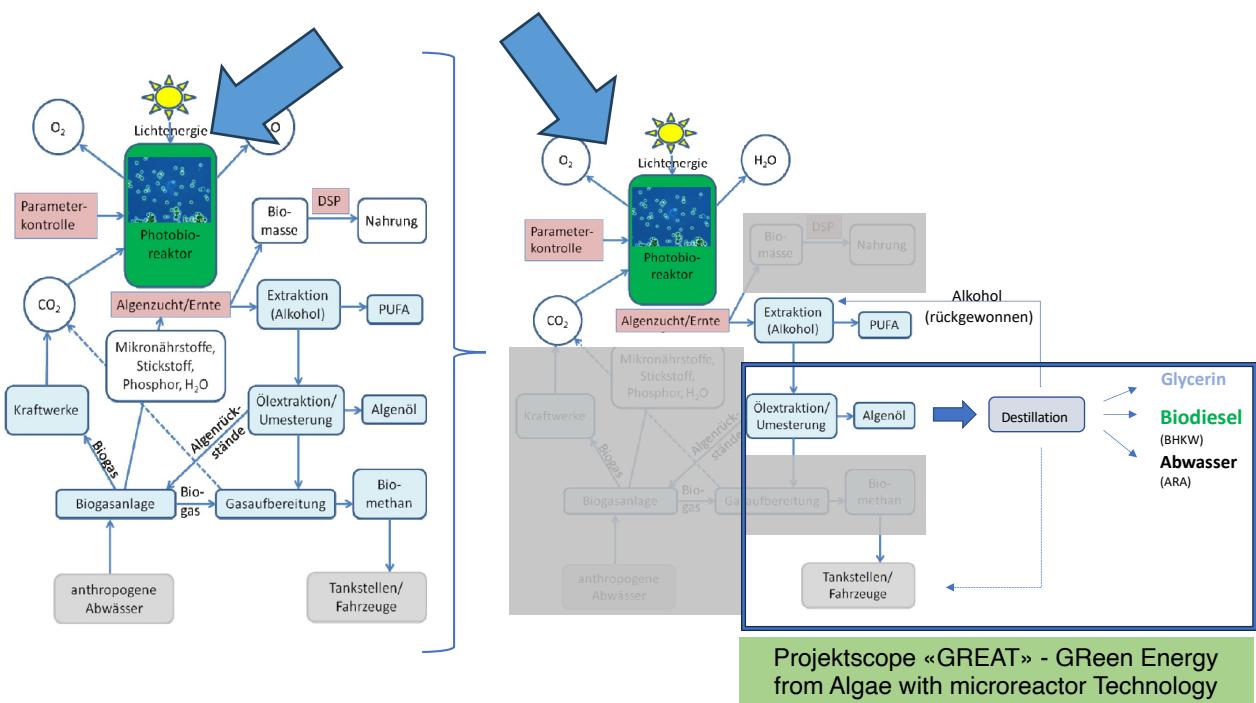
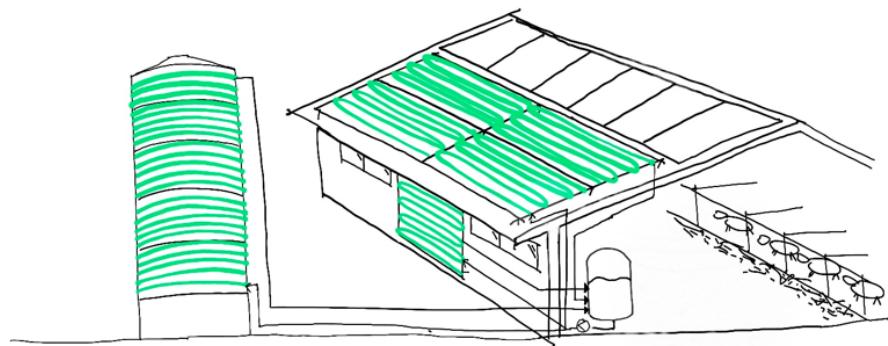


Abbildung 3 Projektscope im Kontext mit der Mikroalgenkultivierung und den sich daraus ergebenden Verwertungswegen

Gelingt es, erste derartige Anlagen erfolgreich zu etablieren, ist zu erwarten, dass durch Skaleneffekte weitere Installationen hinsichtlich ihrer Anschaffungskosten günstiger werden und somit noch weitere Referenzen entstehen- ähnlich wie dies bei den Biogas- und Photovoltaikanlagen der Fall ist/war.

Gerade aber im Hinblick auf die zusätzliche Verwertungsstrategie zu hochwertigen Fettsäuren muss auch klar erwähnt werden, dass dies (derzeit) nur durch alkoholische Extraktion möglich ist -bei der auch lösemittelfeuchte Abfallströme entstehen, mit deren Umgang landwirtschaftliche Betriebe üblicherweise wenig bis gar keine Erfahrung haben.

Kleine, kompakte Anlagen zur Umwandlung dieser Abfallströme in speicherbare Energie in Form von Biodiesel, der vor Ort in landwirtschaftlichen Maschinen klimaneutral oder als Beimischung in Heizöl verwendet werden kann, würden, so die Annahme, die Akzeptanz des Gesamtverfahrens «Mikroalgenkultivierung» erhöhen und somit schlussendlich durch eine entsprechende Anzahl von realisierten Anlagen die multiplen Vorteile dieses Verfahrens zum Tragen kommen lassen – für den Anwender wie die Allgemeinheit gleichermaßen.



Aus Abfall Energie erzeugen – dieses Konzept ist zwar nicht neu – im Kontext mit der Verwendung von Ölen aus der Mikroalgenkultivierung und des Einsatzes von kontinuierliche arbeitenden, kompakten Mikroreaktoren in dieser Form bisher aber noch nicht untersucht worden.

1.3 Projektziele

Dieses Projekt soll Antworten darauf liefern, ob es technisch wie ökonomisch sinnvoll ist, die bei Mikroalgenkultivierungen mit dem Wertprodukt Fettsäuren («Omega-3») anfallenden alkoholischen Abfallströme mittels eines kompakte Verfahrens in speicherbarer Energie in Form von Biodiesel zu überführen. Als Bezugsgroesse dient hierzu ein Mikroalgenreaktor von mindestens 10.000 l Kultivierungsvolumen mit einem Platzbedarf von rund 120 m², der in der Zeit von Mai bis Oktober (=180 Tage) betrieben wird und dabei 30 «Ernten» durchgeführt werden können.

Dazu muss zunächst die grundlegende chemische Reaktion der «Alkoholyse» von Algenölen + Alkohol + Katalysator im Labormassstab untersucht, beschrieben und optimiert werden (AP1).

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll dann versucht werden, die Reaktion von einem «batch»-Verfahren in ein kontinuierliches Verfahren zu überführen. Gerade im Hinblick auf die nicht allzu grossen Produktmengen, die üblicherweise bei Mikroalgenkultivierungen anfallen, ist hier der Einsatz von Mikroreaktoren, die in der Regel zu einer Prozessintensivierung bei gleichzeitig kompakten baulichen Abmassen führen, prädestiniert. Die Auslegung und der Aufbau eines entsprechenden Mikroreaktor-Setups sowie die Durchführung von Alkoholyse-Reaktionen gemäss AP1 mit (mind.) gleichen Ausbeuten sowie in kontinuierlicher Fahrweise und mit Möglichkeiten der Prozesskontrolle sind die Ziele dieses Arbeitspaket (AP2).

Da natürliche Ausgangsmaterialien wie Mikroalgen Schwankungen unterliegen und zudem der Aufwand für Betrieb der Konti-Anlagen gering gehalten werden soll um diese Systeme einem breitem Anwenderbereich (mit teilweise überschaubaren Erfahrungen) zugänglich zu machen ist es notwendig, (prinzipiell) geeignete Messtechnik auszuwählen und zu untersuchen, die eine spätere hochautomatisierte Inprozesskontrolle erlaubt (AP3).

Schliesslich muss sich das entwickelte Verfahren in einer ökonomischen Abschätzung als interessant und für weiterführende Forschung- und vor allem Entwicklungsaufgaben geeignet herausstellen (AP4).

2 Anlagenbeschrieb

Für die Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Set-ups verwendet (Abbildung 4 - Abbildung 6)

- a) Ein typischer (batch-) Laborreaktor– in zweifacher Ausführung, um Reaktionen parallel führen zu können und
- b) Ein Mikroreaktor-Setup

Die für die spätere Inline-Messtechnik vorgesehenen Messprinzipien stand für den Mikroreaktor nicht in geeigneter Grösse zur Verfügung. Die Messungen wurden daher offline durchgeführt.



Ad a) *Abbildung 4* zeigt den Versuchsaufbau der Laborreaktoren:



Abbildung 4 Versuchsaufbau für die Untersuchung der Alkoholyse im Batch-Verfahren (Labormassstab)

Wie *Abbildung 4* zeigt, wurden – nach Möglichkeit – jeweils zwei Reaktoren installiert – und betrieben. Diese bestanden je aus einem Ölbad zur Temperierung, einem 4-Halssulfierkolben mit 350 ml Reaktionsvolumen, einem aufgesetzten Rückflusskühler, einem Thermometer und einem Schrägbattarrührer (mit oben liegendem Antrieb und frequenzgeregeltem Rührermotor). Dieser Set-up wurde in einem Abzug installiert.

Ad b)

Abbildung 5 und *Abbildung 6* zeigen den prinzipiellen Aufbau und die tatsächliche Installation für die Durchführung der kontinuierlichen Reaktionen mittels Mikroreaktoren.

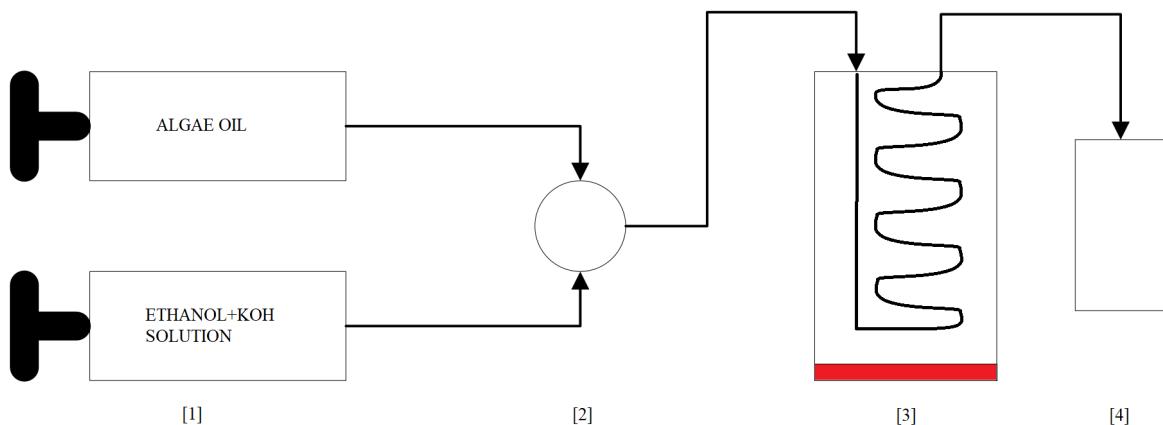


Abbildung 5 prinzipieller Aufbau des Mikroreaktor-set-ups mit den beiden Zuführorganen (Mikrospritzen (1)), einem Vormischer (2), dem eigentlichen Reaktor (3) – im temperierten Wasserbad – und dem Produktsammler (4).

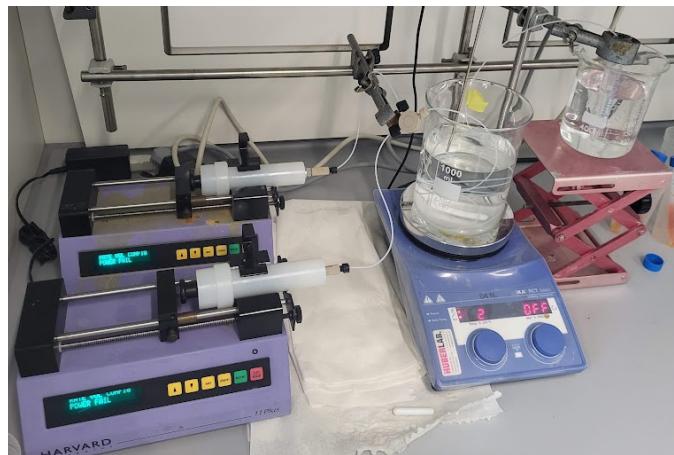


Abbildung 6 Versuchsaufbau für die Durchführung der Mikroreaktor-Versuche (ebenfalls im Abzug)

Bezüglich der Bereitstellung des Mikroreaktorkontinuierlichen Prozesses wurden Schläuche mit den Innendurchmessern 0,25 / 0,5 / 0,75 / 1 und 2 mm verwendet. Mit den Mikrospritzenpumpen (1 aus Abbildung 5) sind minimale Flussraten von 0,1 ml/min möglich – was eine Verweilzeit von bis zu 60 Minuten in Schläuchen von 2 mm Innendurchmesser und bis zu 5 m Rohrlänge ermöglicht.

Ein kleinerer Durchmesser des Mikrokanals vergrößert das resultierende Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, das für die Reaktion zur Verfügung steht, und damit auch die Effizienz der Durchmischung und der Wärmeübertragung. Auf der anderen Seite erhöht sich jedoch der Druckabfall im Reaktor, was zu Problemen bei der Aufrechterhaltung eines optimalen Durchflusses über die gesamte Strecke und zu möglichen Systemausfällen führen kann. Somit ergibt sich das zu lösende Optimierungsproblem, die Reaktion bei grösstmöglicher Ausbeute und verfahrenstechnisch günstigem Verhältnis von Durchmesser zu Länge in Abhängigkeit der Durchströmung (=Fluidodynamik) durchzuführen.

Zur Inprozesskontrolle des kontinuierlichen Prozesses wurden im Rahmen dieser Untersuchungen zwei Messprinzipien untersucht: Die Prozessrefraktometrie und die Coriolis-Messung.

Bei der Refraktometrie wird die Ablenkung eines Lichtstrahls beim Auftreffen auf eine Flüssigkeit gemessen.

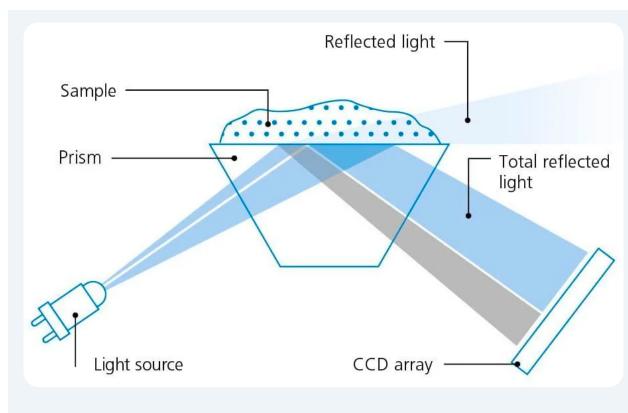


Abbildung 7 Prinzip Refraktometrie [8]

Die Brechzahl ist von der Art der untersuchten Lösung, den darin gelösten Inhaltsstoffen und der Temperatur abhängig.



Refraktometer sind üblicherweise für den Laborbetrieb verfügbar und somit nicht zur Inlinemessung geeignet. Es gibt aber erste Geräte, die mittels Messzelle genau das ermöglichen – z.B. von Fa. Schmidt+Hanesch Berlin, mit denen an der Fachhochschule Nordwestschweiz schon seit längerer Zeit erfolgreich gearbeitet wird [9]. Daher wurden diese Geräte auch im Rahmen dieser Untersuchungen verwendet.

Das Coriolis-Messprinzip ist beispielsweise hier: <https://www.bronkhorst.com/de-ch/service-und-support-ch/theorien-und-technologien/coriolis-massendurchfluss-messprinzip/> gut erklärt; dessen Verständnis spielt aber für dieses Projekt eine eher untergeordnete Rolle – wichtiger ist die Verfügbarkeit von Messgeräten und deren einfache Adaption an die Randbedingungen wie insbesondere kleine Leitungsquerschnitte und eine Verwendung im Bereich chemische Reaktionstechnik (Materialbeständigkeit und ggf. Zulassung für Ex-Zone).

Dies ist mit den Modellen der u.g. Hersteller möglich, wie Abbildung 8 zeigt.



Abbildung 8 Coriolis-Durchflussmesser von Bronkhorst (links) und Endress+Hauser (rechts) (ab 0.05 ml/h)

3 Vorgehen und Methode

Der Ansatz, um aus dem Abfallstrom einen Wertstrom zu erzeugen, folgt der chemischen Reaktion der «Alkoholyse» oder auch «Transesterifikation» genannt.

Bei der Transesterifikation handelt es sich um eine Umesterung. Dabei wird ein Ester in einen anderen Ester überführt. Dabei greift ein Alkoholat-Ion als Nucleophil auf einen Ester der gleichen oder einer anderen Alkohol-Komponente eines Esters an.

Formelmässig wird dabei **1 mol Triglycerid (1 im Abbildung 9)** mit **3 mol Alkohol (2)** zu **1 mol Glycerin (3)** und **3 mol Alkoholester (4)** umgesetzt (Abbildung 9):

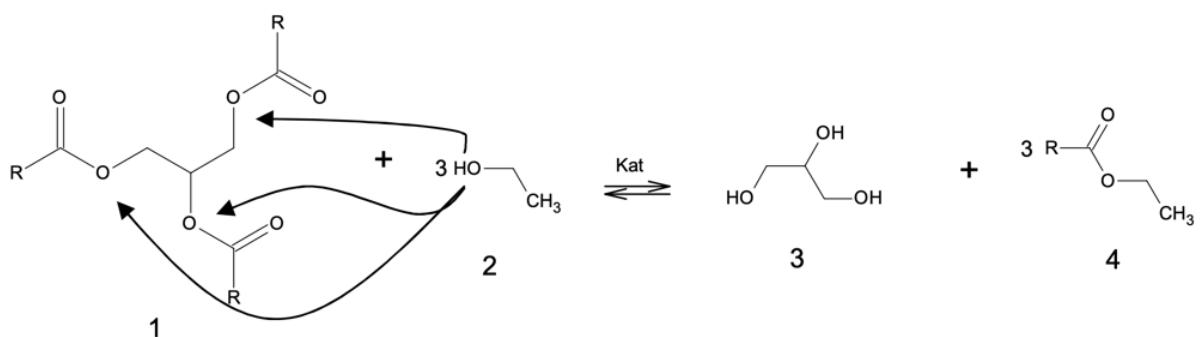


Abbildung 9 Prozess der Alkoholyse



Anders als der formelmässige Umsatz vermuten lässt, sind die verwendeten Öle (z.B. Pflanzen- oder Algenöle) mit dem Reaktionspartner Alkohol (Methanol oder Ethanol) faktisch nicht mischbar (vgl. Abbildung 10). Somit muss der Alkohol im Überschuss zugegeben werden, damit überhaupt ein nennenswerter Umsatz generiert werden kann.



Abbildung 10 nicht-mischbare Edukte Öl-/Alkohol.

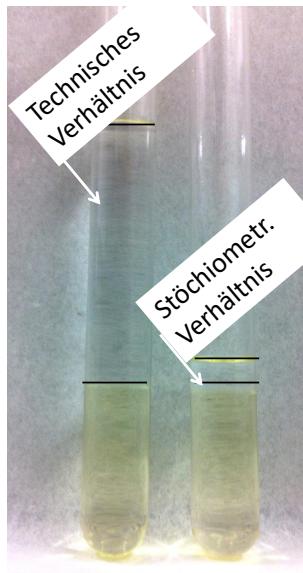


Abbildung 11 Vergleich typischer Öl/Alkoholverhältnisse

In der Literatur wird daher von Alkohol:Öl -Verhältnissen von bis zu 30 : 1 (mol/mol) berichtet, was einem 10-fachen Überschuss des notwendigen Molverhältnisses (3:1) entspricht (Abbildung 11) [10]. Nach der Reaktion muss daher in jedem Fall der überschüssige Alkohol wieder abgetrennt (=thermisch entfernt) werden.

Es konnte im Rahmen von Voruntersuchungen und anhand von *Pflanzenölen* gezeigt werden, dass mit einer Optimierung des Mischens von Alkohol und Öl – z.B. durch Verwendung von Mikromischern / Mikroreaktoren – der Anteil an Überschussalkohol prinzipiell reduziert werden kann (8-10:1 anstelle 30:1) [11].

3.1 Verwendete Öle:

Da für die Versuche das erforderliche Algenöl nicht selbst hergestellt werden konnte, wurde auf am Markt verfügbares Algenöl zurückgegriffen. Der Grund für die fehlende Eigenherstellung von Algenöl(resten) im erforderlichen Umfang liegt in der Massenbilanz: Selbst mit dem an der Hochschule für Life Sciences verfügbaren 100l Algenreaktor können im besten Falle 100-150 g Algenbiomasse erzielt werden. Mit einem durchschnittlichen Ölgehalt von 30-50% (max.) und den bei der Extraktion im Labor anfallenden Ausbeuteverlusten würde hier nicht genügend Öl gewonnen werden können, um damit die Versuche im Rahmen dieses Projektes sinnvoll und wiederholend durchzuführen. Außerdem besteht bzgl. der Algenölextraktion an der FHNW keine Erfahrung aus der Grossserie – was die erzielbaren Qualitäten aller anfallenden Stoffströme wiederum als nicht repräsentativ darstellt.



Daher wurden die Versuche mit Algenöl *Ovega3 Algenöl mit DHA + Bio-Limone* durchgeführt. Zwei weitere Algenöle (im Abbildung 12 rechts) wurden ebenfalls untersucht. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese Algenöle eine recht hohe Reinheit bzgl. ihres Triglyceridgehaltes aufweisen und somit möglicherweise zu höheren Ausbeuten führen, da Nebenkomponenten, wie sie in nicht aufgereinigten Ölen vorkommen und die Hauptreaktion zu Biodiesel und Glycerin negativ beeinflussen könnten, fehlen.



Abbildung 12 Verwendete Öle für die Alkoholyseversuche

Den Versuchen mit den oben genannten Algenölen vorausgegangen waren Versuche mit raffiniertem (=hohe Reinheit) und nicht-raffiniertem Sonnenblumenöl, deren zu erwartende Umsatzraten und Ausbeuten aus der Literatur bekannt waren und somit vergleichend für die mit Algenöl erhaltenen Ergebnisse herangezogen worden sind.

3.2 Verwendeter Alkohol

Als Reaktionspartner wurden Ethanol und Methanol verwendet – mit teilweise unterschiedlichen Wassergehalten. Reines Methanol (wasserfrei) und Ethanol können nur durch thermische Trennverfahren in diesen Reinheiten gewonnen werden, bei Ethanol ist dies mit nur einem Trennapparat gar nicht möglich, hier sind mehrere Apparate und ggf. auch sog. Schleppmittel notwendig. Daher wäre der Einsatz von nicht vollständig wasserfreiem Lösemittel für die Alkoholyse von Vorteil.

3.3 Katalysator

Die Alkoholyse zeigt ohne die Verwendung von Katalysatoren keinen zufriedenstellenden Umsatz. Daher wurden verschiedene Katalysatoren für die Untersuchungen herangezogen, die im Folgenden näher beschrieben werden.



Säurekatalysierte Umesterung

Die Umesterung wird von einer Brönstedsäure katalysiert. Eine säurekatalysierte Umlagerung erreicht eine sehr hohe Ausbeute an Alkylester. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr tief.

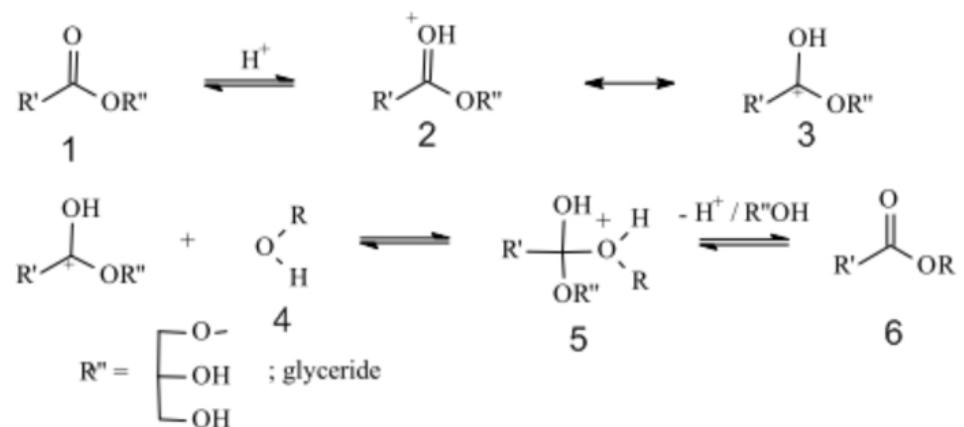


Abbildung 13 Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Alkoholyse

Basenkatalysierte Umesterung

Die basenkatalysierte Umesterung erfolgt sehr viel schneller als die säurekatalysierte.

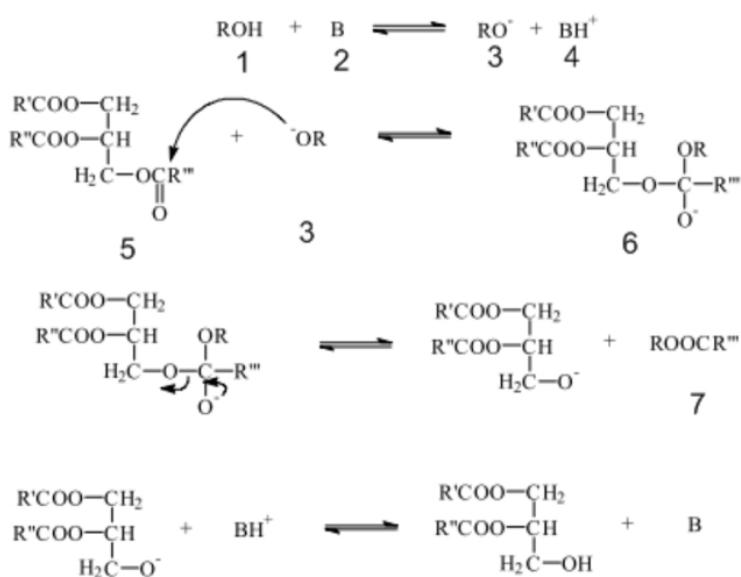


Abbildung 14 Reaktionsmechanismus der basenkatalysierten Alkoholyse



3.4 Versuchsdurchführung

Im Abbildung 15 dargestellt ist eine typische Batch-Reaktionsführung inkl. der Produktaufreinigung und Analytik mittels Dünnschichtchromatografie dargestellt:

| Step 1 | Step 2 | Step 3 | Step 4 | Step 5 | Step 6 | Step 7 | Step 8 | Step 9 |
|--|-----------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------|-----------------|---------|--------------|
| | | | | | | | | |
| Katalysator und Lösemittel auf 60°C erhitzen | Öl-Zugabe | Transesterifikation | Separation Überschuss Öl | Rotavap: Überschuss LM entfernen | Waschen mit Wasser | Seife Entsorgen | Produkt | DC Kontrolle |

Abbildung 15 typische Reaktionsführung im Batch-Prozess

Das Lösemittel und Katalysator werden in einem 350 ml 4-Halssulfierkolben vorgelegt und röhrend auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Anschliessend wird das Öl dazugegeben und je nach Katalysatoreinsatz bei 200 U/min röhrend und unter Rückfluss gearbeitet.

3.5 Aufarbeitung

Das Reaktionsgemisch wird dann in einen Scheidentrichter überführt und über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die zwei Phasen (unten das überschüssige Öl und oben der Biodiesel) werden getrennt, wonach das überschüssige Lösemittel eingeengt wird. Das Biodiesel wird mit einem Verhältnis 2ml/5ml (deion.Wasser/Biodiesel) solange extrahiert, bis das Spülwasser neutral und klar ist. Anschliessend wird der Biodiesel über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt

Für die qualitative Analyse der Reinheit des erhaltenen Biodiesels wurde die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendet. Diese ist zwar nicht ganz so empfindlich wie spezielle gaschromatographische Verfahren. Dies ist aber hier auch nicht notwendig, da ja vor allem vergleichend untersucht werden soll, ob mit den verschiedenen Parametern die Qualität von technischem Biodiesel erreicht werden kann. Zudem sind die Reinheitsanforderungen des erhaltenen Biodiesels bei einem geplanten Einsatz in und für landwirtschaftliche Maschinen mit eher robusten Motoren oder als Zusatz zu Heizöl (mit ebenfalls robusten Brennern) nicht so hoch wie beispielsweise beim Einsatz in aktuellen Hochleistungs-Verbrennungsmotoren («TDI»- Turbodiesel-Direkteinspritzung) der Automobilindustrie.

Bei der Dünnschichtchromatographie (DC oder Englisch TLC) treten die Moleküle mit einer stationären und einer mobilen Phase in Wechselwirkung. Die mobile Phase ist ein Lösungsmittel, das die Analyten löst und durch die mit stationärer Phase beschichtete Platte transportiert. Diese stationäre Phase besteht aus kleinen Kieselsäurepartikeln, deren Oberflächeneigenschaften so verändert sind, dass sie bestimmte Moleküle stärker zurückhalten als andere. So passieren die weniger stark zurückgehaltenen Moleküle die DC-Platte schneller als die anderen - es findet eine Trennung statt. Die Platte wird horizontal in eine geschlossene Glaskammer gestellt und die mobile Phase wird durch Kapillarkräfte vertikal die Platte hochgezogen, es bildet sich eine Laufmittelfront. Der Vorteil dieses Verfahrens ist neben seiner einfachen Durchführung auch der, dass auf einer Platte mehrere Proben aufgetragen und damit direkt miteinander verglichen werden können.



Tabelle 1 Parameter der Dünnschichtchromatografie

| | |
|------------------|--|
| Stationäre Phase | Silicagel beschichtete Platte (SILGUR-25/UV254) |
| Mobile Phase | Heptan: Ethylacetat (10:1) (v:v) |
| Nachweis | Visuell, Sprühreagenz: Phosphormolybdänsäurereagenz |
| Rf-Wert | Biodiesel: 0.45 |
| Auftragsmenge | 1 μ einer 1%igen Lösung |

Üblicherweise wurden auf die DC-Platten je 4 verschiedene Proben aufgegeben (vgl. Abbildung 16 links): Das Ausgangsöl, dann 1-2 Proben während der Reaktion und eine Biodiesel-Referenzprobe (käuflich erwerbbarer Biodiesel). Wenn der Peak einer Probe auf gleicher Höhe mit dem Peak des reinen Biodiesels erscheint, kann von einem vollständigen Umsatz ausgegangen werden (vgl. Abbildung 16 ganz rechts).

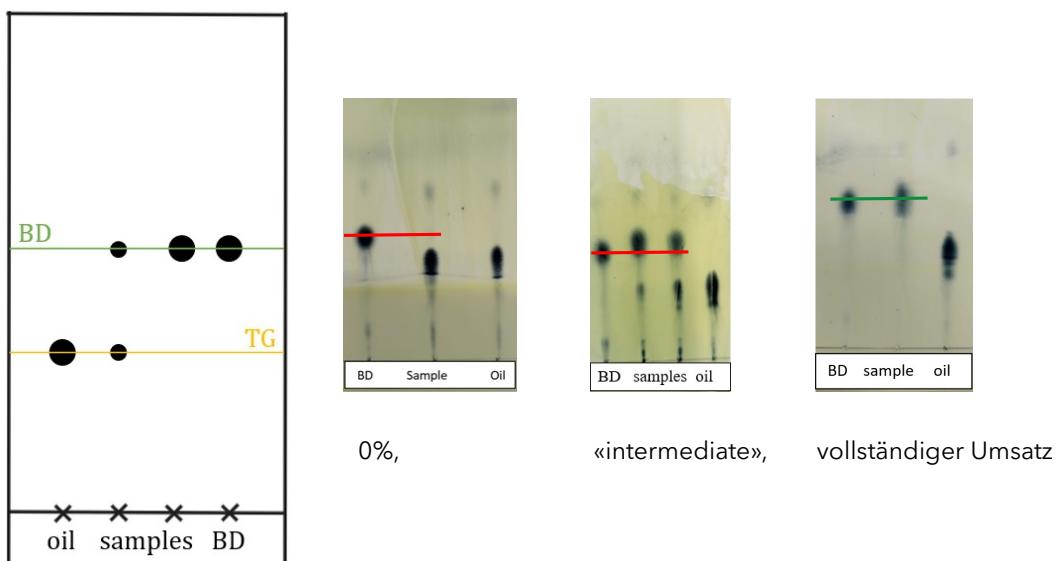


Abbildung 16 Dünnschichtchromatografie zur Prozesskontrolle (BD: Biodiesel, TG: Triglycerid)

Wie an den Beispielen in Abbildung 16 gezeigt, kann mittels der DC die gewünschte Unterscheidung zwischen Edukten und Produkten sehr zuverlässig durchgeführt werden – weshalb diese Analytik für die weiteren Untersuchungen als «Standard» herangezogen worden ist.

3.6 Statistische Versuchsplanung

Üblicherweise wird bei der Untersuchung der Abhängigkeit eines Zielparameters wie z.B. der Ausbeute einer Reaktion von mehreren Parametern stets nur 1 Parameter verändert, während die übrigen für diese Versuchsreihe konstant gehalten werden («one factor at a time»). Das kann dazu führen, dass eine mögliche optimale Parameterkombination innerhalb der ausgewählten Parameterbereiche messtechnisch dennoch nicht erfasst wird. Um dies zu vermeiden, kann die statistische Versuchsplanung herangezogen werden.

Für derartige Optimierungsprobleme bei gleichzeitig sinnvollem experimentellem Aufwand können statistische Versuchsplanungstools helfen. Hierzu wurde das an der FHNW verfügbare Tool STAVEX® (Aicos Technologies, CH-4123 Allschwil) verwendet.

Die von der Software vorgeschlagenen Designs erlauben es, Kombinationen mehrerer Parameter zu untersuchen und so auch Wechselwirkungen zu erfassen. Die Auswertung erfolgt mit linearen Modellen, aufgrund derer Vorhersagen über den gesamten untersuchten Bereich getroffen werden können.



4 Ergebnisse und Diskussion

Um der Projektidee den notwendigen «Unterbau» zu liefern, war es zunächst notwendig, die Grundlagen des Verfahrens mittels der Alkoholyse / Transesterifikation zu untersuchen. Dabei wurde die Chemie des Verfahrens zunächst mit handelsüblichen Naturölen (siehe «verwendete Öle») untersucht und dann auf verfügbare Algenöle ausgeweitet. Sämtliche Verfahren wurden hier im Batchbetrieb mit in Kapitel 3 beschriebenen Laborreaktoren durchgeführt.

Sollte es nicht gelingen, eine Ausbeute >80% zu erzielen, würde das Projekt an dieser Stelle beendet werden.

Zunächst wurde daher die Reaktion mit Methanol und Ethanol sowie zwei unterschiedlichen Pflanzenölen (raffiniertes bzw. kaltgepresstes Sonnenblumenöl) und drei verschiedenen Katalysatoren (NaOH, KOH und H₂SO₄) durchgeführt.

Folgende Bedingungen wurden dabei ausgewählt (Tabelle 2)

Tabelle 2

| | |
|--------------------------------|--|
| Molares Alkohol:Öl-Verhältnis: | 40:1 (an der oberen Grenze, um sicher Reaktionsumsatz zu generieren) |
| Katalysatormenge: | 1 mol% der molaren Menge von Öl |
| Reaktionstemperatur: | mind. 65°C |
| Reaktionszeit: | mind. 60 Minuten |

Die unter diesen Bedingungen erzielbaren Ausbeuten sind in Abbildung 17 dargestellt.

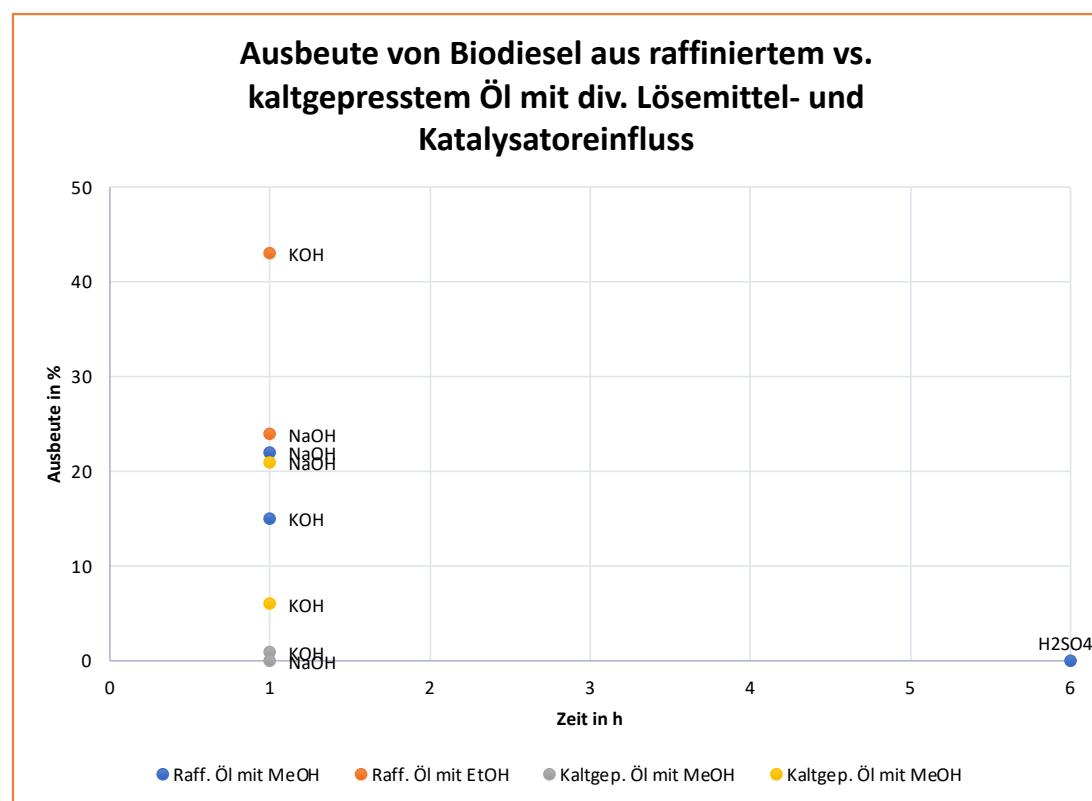


Abbildung 17 Ausbeute als Funktion der gewählten Reaktionspartner und Katalysatoren



Wie Abbildung 17 klar aufzeigt, konnte das Ausbeuteziel >80% hier noch nicht erzielt werden. Der Katalysator Schwefelsäure zeigte auch nach 6 Stunden Reaktionszeit keinen erkennbaren Umsatz.

Die jeweils besten Ergebnisse wurden mit Kaliumhydroxid (KOH, 1 Mol% bezogen auf die Molmenge Öl) als Katalysator und (wasserfreiem) Ethanol (40:1 mol/mol bezogen auf die Ölmenge) erzielt, weshalb diese Parameter für die weiteren (Batch-)Untersuchungen als «Standardparameter» (sofern nicht anders erwähnt) verwendet wurden.

Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass sich aus der bei vielen Versuchen gebildeten Seife (vgl. Abbildung 15, Step 7) nach Abkühlung eine zweite Flüssigkeitsschicht gebildet hatte. Eine Analyse dieser Phase ergab, dass es sich hierbei um Biodiesel handelt, der in der bisherigen Ausbeuteberechnung nicht berücksichtigt war (da dieses Mitschleppen in die Seife hinein zunächst nicht aufgefallen ist). Bei den in Abbildung 17 präsentierten Ausbeuten ist dieser Sachverhalt noch nicht berücksichtigt – und wurde auch nicht mehr korrigiert, da die diesbezüglichen Versuche vor allem des Know-how-Gewinns zur Alkoholyse gedacht waren.

Danach wurden unter den vorgenannten Bedingungen **Versuche mit zwei kommerziell verfügbaren Algenölen durchgeführt** (Ovega3 und Norsan Omega-3).

Dabei konnte unter den Standardbedingungen eine **Ausbeute von 93% bzw. 87% mit 1.5 % KOH** erreicht werden (inkl. der Berücksichtigung des in der Seife vorhandenen Biodiesels).

So konnten nun weitere Untersuchungen im Labormassstab durchgeführt werden, um ein möglichst breites Verständnis für die Prozessparameter zu erlangen um dann die Versuche im Mikroreaktor-Setup unter möglichst optimalen Bedingungen zu starten.

Zunächst wurde hier der Einfluss des optimalen Katalysators KOH näher untersucht.

Dazu wurde die Katalysatormenge – die jeweils in Mol.-% bezogen auf die Molmenge des verwendeten Öles bezogen ist – im Bereich von 0.1 Mol-% bis 1.5 Mol-% variiert. Ziel war hier, eine hohe Ausbeute mit so wenig Katalysator wie möglich zu erhalten – da der Katalysator eine weitere Einsatzchemikalie darstellt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 18.

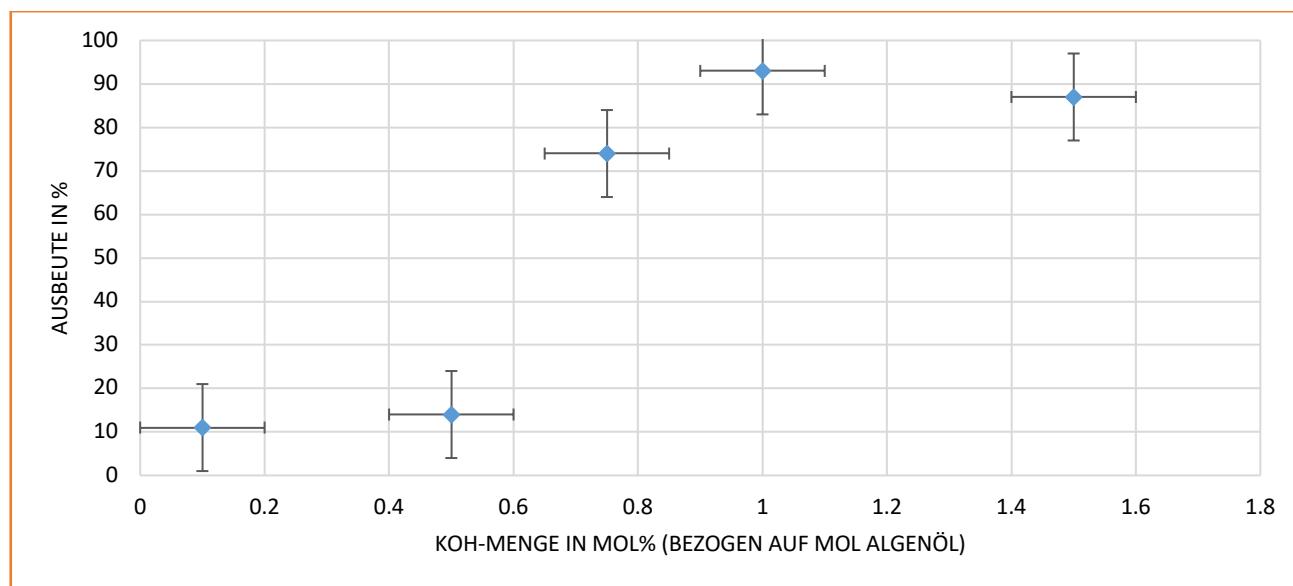


Abbildung 18 Einfluss der Katalysatormenge (KOH-Lösung) auf die erzielbare Ausbeute



Wie Abbildung 18 zeigt, ist mit einer Katalysatormenge von 1 Mol.% der Molmenge von Algenöl die beste Ausbeute zu erzielen. Daher wurden die weiteren Batch-Experimente jeweils mit dieser Konzentration durchgeführt.

Hinweis: Der Katalysator wurde in diesen Untersuchungen noch als wässrige Lösung angesetzt – was zur vermehrten Bildung von Seife geführt hatte. Bei der Überführung in den Mikroreaktor wurde der verwendete Katalysator KOH als Feststoff direkt im Reaktionspartner Ethanol (wasserfrei) gelöst – was die Verseifung faktisch verhinderte und die Aufreinigung damit deutlich erleichterte.

Im Anschluss daran wurde der Einfluss der Rührerdrehzahl auf die Ausbeute untersucht. Es wird vermutet, dass mit höherer Drehzahl die Durchmischung der Edukte besser gelingt, was zu einer höheren Ausbeute bei insgesamt geringerem Alkoholüberschuss führen sollte. Dazu wurde die Rührerdrehzahl in einem Bereich bis fast 250 1/min erhöht – was die obere Grenze des Laborsetups darstellte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

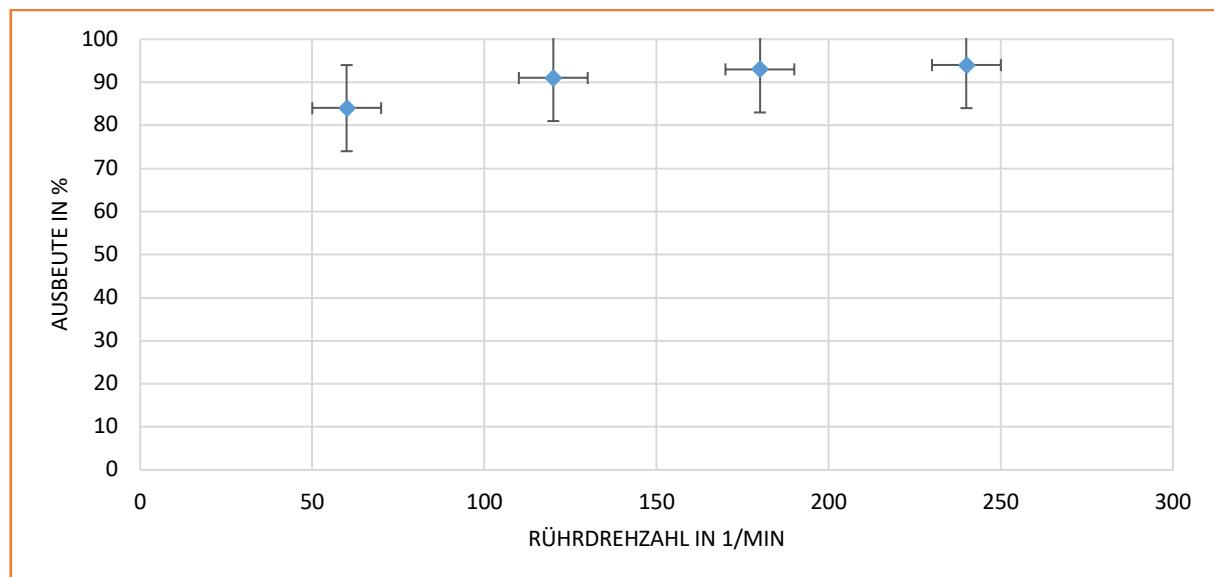


Abbildung 19 Ausbeute als Funktion der Rührerdrehzahl (inkl. Fehlerbalken)

Wie Abbildung 19 zeigt, konnte die Ausbeute mit Erhöhung der Rührerdrehzahl von etwas über 80 auf bis zu 94% (bei 250 1/min) erhöht werden. Der Einfluss der Durchmischung (hier bedingt durch die erhöhte Rührerdrehzahl) konnte also klar aufgezeigt werden.

Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde der Einfluss des Alkohol-Überschusses auf die erzielbare Ausbeute untersucht (bei maximaler Rührerdrehzahl). Je geringer dieser ausfällt, desto weniger thermischer Aufwand muss im Anschluss an die Reaktion betrieben werden, diesen wieder zurückzugewinnen. Daher ist es das Ziel, den aufgrund der schlechten Mischung von Öl und Alkohol notwendigen Alkoholüberschuss auf ein absolutes Minimum – sprich: nahe dem stöchiometrischen Verhältnis (vgl. Abbildung 11) zu reduzieren. Hierzu wurde wasserfreies Ethanol verwendet.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

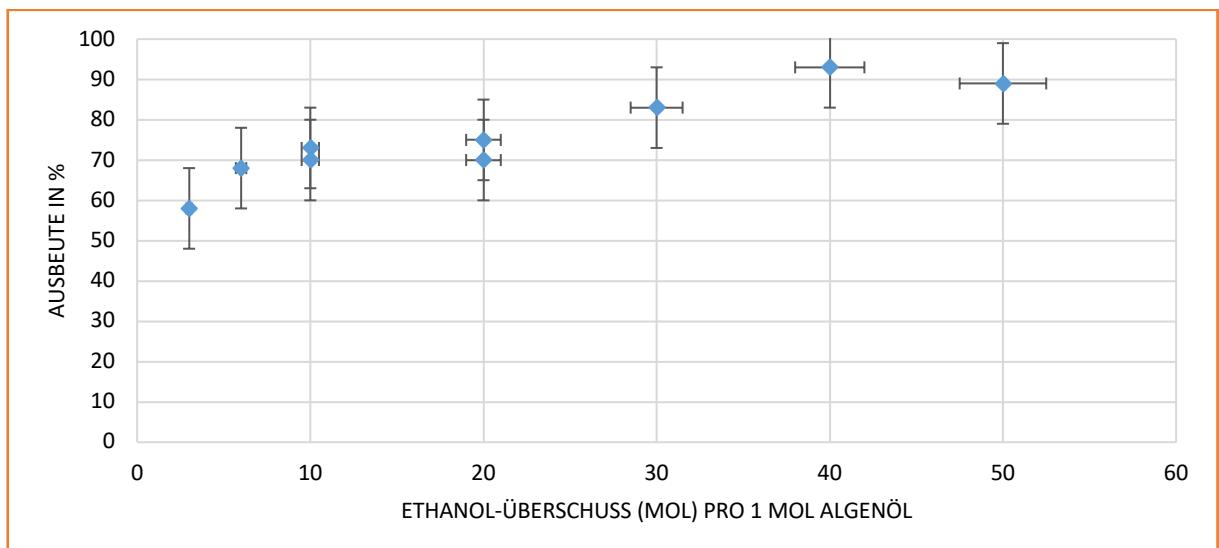


Abbildung 20 Einfluss des Ethanol-Überschusses auf die erzielbare Ausbeute

Wie Abbildung 20 zeigt, steigt die Ausbeute mit zunehmendem Alkohol-Überschuss merklich an. Bei einem nah-stöchiometrischem Verhältnis von 4 mol Ethanol pro mol Algenöl werden (immerhin noch) fast 60% Ausbeute erzielt – mit einem 40-fachen Überschuss dagegen fast 100%. Dies unterstreicht die Notwendigkeit des Alkohol-Überschusses – zumindest unter den Laborreaktor-Bedingungen.

Ergänzend muss erwähnt werden, dass mit nicht-wasserfreiem Ethanol kein Umsatz feststellbar war, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Alkoholyse mit Sonnenblumenöl steht [11].

Zuletzt wurde noch versucht, die erforderliche Reaktionszeit auf ein Minimum zu reduzieren – ohne dabei das gesetzte Ausbeuteziel (>80%) zu verfehlten.

Wenn dann die bei verkürzten Reaktionszeiten erzielbaren Ausbeuten an der maximal erzielbaren Ausbeute (=1) orientiert werden, ergibt sich folgend Abhängigkeit (Abbildung 21):

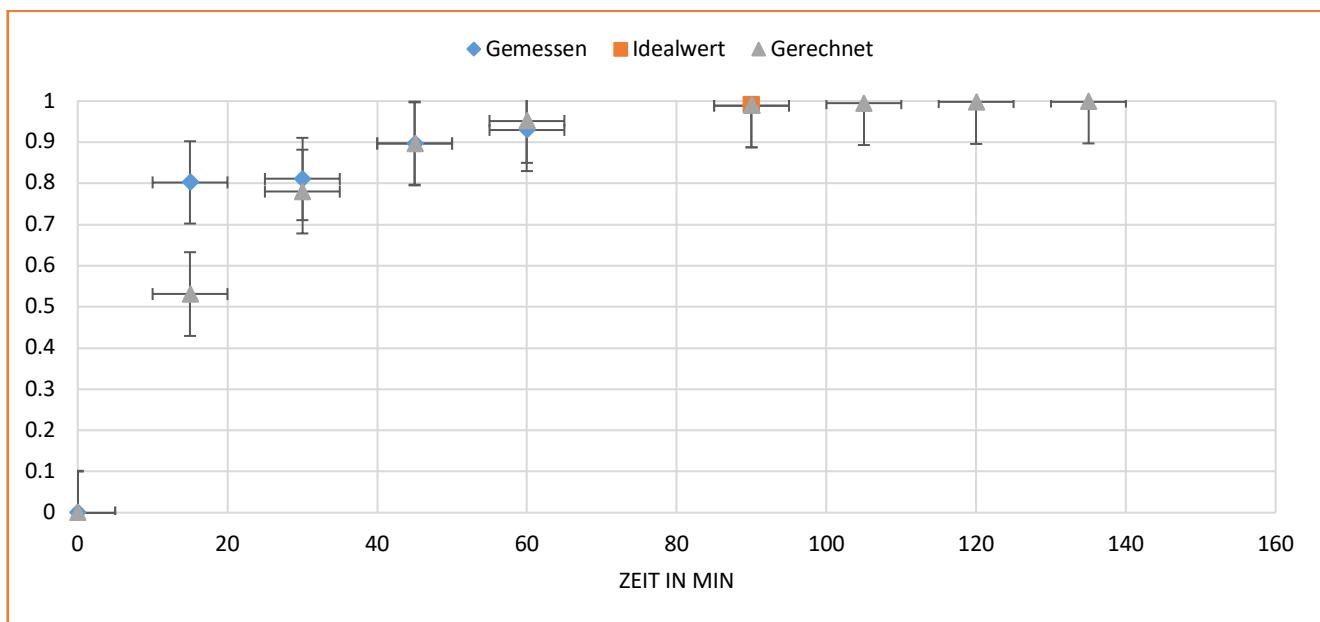


Abbildung 21 Ausbeute als Funktion der Reaktionszeit (mit maximal möglicher Ausbeute / «Idealwert» = 1)

Wie Abbildung 21 zeigt, sind unter diesen Bedingungen (40-facher molarer Überschuss, max. Rührerdrehzahl) mindestens 90 Minuten Reaktionszeit notwendig, um die maximale Ausbeute zu



erreichen. Eine Reduktion der Reaktionszeit führt – vor allem bei Reaktionszeiten kürzer als 50 Minuten, zu einem deutlichen Abfall der erzielbaren Ausbeute.

Insgesamt stellt sich der Verlauf «Ausbeute über Zeit» als Sättigungsfunktion dar, die mit der folgenden Gleichung beschrieben werden kann:

$$\text{Ausbeute} = 1 - e^{-A*t} \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei t die Reaktionszeit ist. A wurde zu = 0.0505 ermittelt.

Das Projektziel Umsatz > 90% ist nach rund 50 Minuten erzielt, nach 60 Minuten sicher überschritten. **Daher wurde für die weiteren Versuche eine maximale Reaktionszeit von 60 Minuten festgelegt**, die auch hinsichtlich einer Übertragung vom Batch- in den kontinuierlichen Prozess aufgrund der dafür erforderlichen Reaktorgeometrien bei gegebener Durchströmung aus verfahrenstechnischer Sicht eine Obergrenze darstellt (vgl. Kapitel 2)

Für die Versuche zur kontinuierlichen Alkoholyse wurde der in *Abbildung 5* und *Abbildung 6* dargestellte Versuchsaufbau mit Mikroreaktoren herangezogen.

In einem ersten Schritt wurde die initiale Mischung der Edukte mittels eines einfachen T-Mischers und gefolgt von einer Reaktorschlaufe (=Schlauch bestimmter Länge, im Wärmebad geführt) untersucht.

Hierzu wurden zunächst die Kanalgrößen näher untersucht.

In *Tabelle 3* sind die untersuchten Geometrien von (flexiblen) PTFE-Schläuchen und das erzielbare Reaktionsergebnis aufgeführt (jeweils bei einer Reaktion bei 60°C und mit bis zu 60 Minuten Reaktionszeit). Die erhaltenen Produktströme wurden dabei mittels Dünnschichtchromatografie untersucht und unterteilt in «intermediate» oder «vollständiger Umsatz» (vgl. *Abbildung 16*).

Tabelle 3 Schlauchgeometrien und damit erzielbares Ergebnis

| Verwendete Schlauchgeometrie | Ergebnis |
|--|---------------------------------|
| $\varnothing = 2\text{mm}, l = 3.5\text{m}$ | Bestenfalls «intermediate» |
| $\varnothing = 1\text{mm}, l = 3.5\text{m}$ | intermediate |
| $\varnothing = 0.75\text{mm}, l = 3.5\text{m}$ | Vollständiger Umsatz |
| $\varnothing = 0.5\text{mm}, l = 3.5\text{m}$ | Vollständiger Umsatz |
| $\varnothing = 0.25\text{mm}, l = 3.5\text{m}$ | Zu hoher Druckanstieg - Abbruch |

Die Verringerung des Rohrdurchmessers verbesserte erwartungsgemäß die Leistung des Reaktors. Es zeigte sich auch, dass angesichts der Viskosität der verwendeten Flüssigkeit und der linearen Kraft der verwendeten Pumpen der Druckabfall, der bei der Verwendung kleinerer Rohre entsteht, unerträglich war.

Die Fortsetzung der Experimente erfolgte daher mit Schlauch-Innendurchmesser von 0,75 mm, die im Vergleich zu den Schläuchen mit einem Durchmesser von 1 mm und 2 mm bessere Umsatzgrade und gleichzeitig eine höhere Zuverlässigkeit im Betrieb im Vergleich zu den Rohren mit einem Durchmesser von 0,5 mm und 0,25 mm aufwiesen.

Einfluss der Fliessgeschwindigkeit

Wie bereits erwähnt, ist die Strömungsgeschwindigkeit einer der kritischen Parameter dieses Prozesses, da sie weitgehend für die Vorteile bei der Durchmischung und dem Stoff-/Wärmeübergang des Mikrokanalprozesses verantwortlich ist und in direktem Zusammenhang mit den Druckverlusten steht. Andererseits führt eine zu hohe Fliessgeschwindigkeit bei gegebener Verweilzeit zu längeren Rohr-/Schlauchlängen, was wiederum den apparativen Aufwand deutlich erhöht und daher zu vermeiden ist.



Um den Einfluss dieses Gleichgewichts aus positiven und negativen Effekten zu zeigen, wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, bei denen die Rohrlänge schrittweise verringert wurde, wobei entweder die Strömungsgeschwindigkeit oder die Verweilzeit konstant gehalten wurden. Der Schlauchdurchmesser wurde hier zu 0.75 mm gewählt, die Reaktionstemperatur lag bei 65°C.

Als erstes vielversprechendes Ergebnis wurde festgestellt, dass bei einer Reaktionszeit von nur 6 Minuten (Vergleich Batch: 60 Minuten!) bereits ein «vollständiger Umsatz» festgestellt werden konnte. Dies unterstreicht die Leistungsfähigkeit der Mikromischer / - Mikroreaktionstechnik für diese Aufgabenstellung.

Weiter konnten die folgenden Ergebnisse erzielt werden (Tabelle 4 und Tabelle 5):

Tabelle 4 erzielbare Umsätze mit einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit von 34 m/h (9mm/s)

| l [m] | τ [min] | χ |
|---------|--------------|---------------------|
| 3.4 | 6.00 | <i>vollständig</i> |
| 2.9 | 5.12 | <i>intermediate</i> |
| 2.4 | 4.24 | <i>intermediate</i> |
| 1.9 | 3.36 | <i>vollständig</i> |
| 1.4 | 2.47 | <i>vollständig</i> |
| 1 | 1.77 | <i>vollständig</i> |

Hier zeigt sich, dass die Fluideodynamik wesentlichen Einfluss hat auf das Mischungsergebnis und somit den Umsatz: Bei kurzer Rohrlänge und kurzen Verweilzeiten ist dennoch ein gutes Ergebnis erzielbar, da sich durch den geringeren Druckabfall eine bessere Durchmischung einstellt. Bei mittleren Rohrlängen und mittlerer Verweilzeit reduziert sich dieser Effekt – und wird erst wieder kompensiert durch deutlich längere Verweilzeiten.

Tabelle 5 erzielbare Umsätze bei einer konstanten Verweilzeit von 6 min.

| l [m] | v [m/h] | χ |
|---------|-----------|---------------------|
| 3.4 | 34 | <i>Vollständig</i> |
| 2.9 | 29 | <i>intermediate</i> |
| 2.4 | 24 | <i>Low</i> |
| 1.9 | 19 | <i>Low</i> |
| 1.4 | 14 | <i>Low</i> |
| 1 | 10 | <i>Low</i> |

Für die weitere Prozessoptimierung waren vor allem zwei Zielgrößen von besonderer Bedeutung: die Verweilzeit und das Alkohol-Öl-Verhältnisses. Durch eine sorgfältige Anpassung dieser Parameter lassen sich erhebliche Verbesserungen der Gesamteffizienz und der Kosteneffizienz des Prozesses erzielen, da einerseits der Reaktor kompakter gebaut werden kann (bei kürzerer Verweilzeit UND idealerweise geringerem Alkohol:Öl-Verhältnis) und andererseits der thermische Aufwand für die Rückgewinnung des Überschussalkohols (=Betriebskosten) reduziert werden können. Hierzu wurde eine statische Versuchsplanung durchgeführt mit Hilfe der Software STAVEX® (Aicos Technologies, CH-4123 Allschwil)

Im vorliegenden Fall wurde ein Versuchsplan mit 27 Versuchen aufgestellt, die alle für diese Aufgabenstellung sinnvollen Parameter als klein-mittel-hoch-Kombinationen (ein sog. «voll-faktorieller



Plan»). Die Eingangsparameter waren Molverhältnis, Verweilzeit und Rohrlänge, die wie folgt variiert wurden (Tabelle 6):

Tabelle 6

| Run | Molar Ratio | Länge[m] | Verweilzeit [s] |
|-----|-------------|----------|-----------------|
| 1 | 5 | 1 | 100 |
| 2 | 11 | 1 | 100 |
| 3 | 18 | 1 | 230 |
| 4 | 11 | 1 | 360 |
| 5 | 5 | 1 | 360 |
| 6 | 18 | 1 | 100 |
| 7 | 11 | 1 | 230 |
| 8 | 18 | 1 | 360 |
| 9 | 5 | 1 | 230 |
| 10 | 5 | 1,5 | 100 |
| 11 | 18 | 1,5 | 230 |
| 12 | 11 | 1,5 | 360 |
| 13 | 18 | 1,5 | 360 |
| 14 | 11 | 1,5 | 230 |
| 15 | 5 | 1,5 | 360 |
| 16 | 11 | 1,5 | 100 |
| 17 | 5 | 1,5 | 230 |
| 18 | 18 | 1,5 | 100 |
| 19 | 5 | 2 | 100 |
| 20 | 11 | 2 | 360 |
| 21 | 5 | 2 | 230 |
| 22 | 5 | 2 | 360 |
| 23 | 11 | 2 | 230 |
| 24 | 18 | 2 | 100 |
| 25 | 18 | 2 | 230 |
| 26 | 18 | 2 | 360 |
| 27 | 11 | 2 | 100 |

Die in Tabelle 6 aufgeführten Parameter werden nun aufgrund der Statistischen Versuchsplanung so kombiniert, dass der Parameterbereich optimal abgedeckt wird, um hierbei mittels eines mathematischen Modells für die gewünschte Zielgröße (Umsatz «Complete») auf Basis der erhaltenen Messdaten Parameterkombinationen zu finden, die diese Zielgröße erreichen. Daraus können dann die Parameter ausgelesen werden, die aus verfahrenstechnischer Sicht günstig im Sinne der Aufgabenstellung sind – und bei einer herkömmlichen Untersuchung ggf. nicht gefunden worden wären. Selbstverständlich müssen dann mit diesen Parametern noch Bestätigungsversuche durchgeführt werden.

Das von der Software angepasste Modell ergab folgende Vorhersagen für die optimale Ausbeute für gegebene Reaktorlänge:

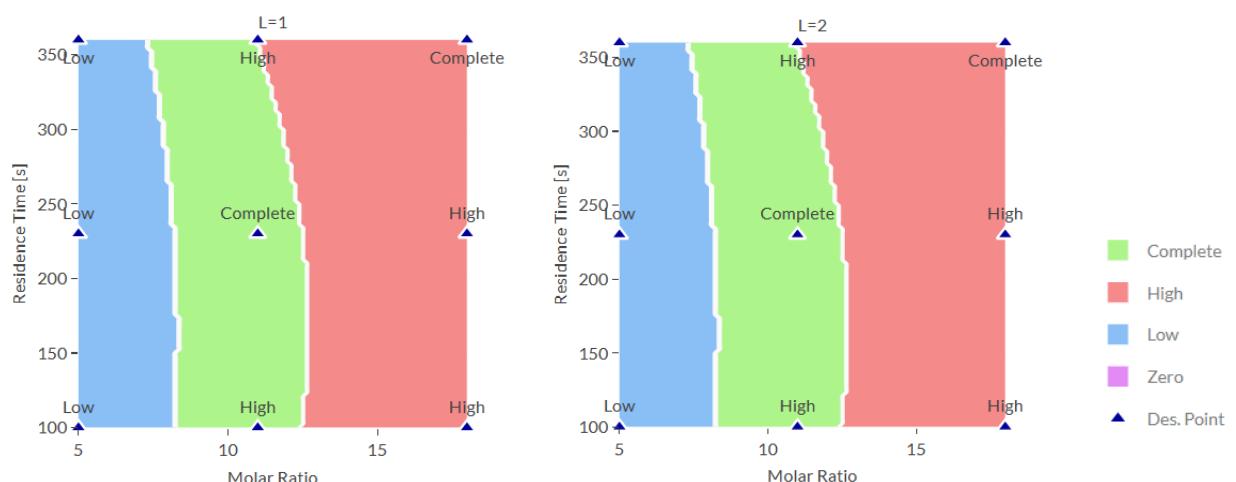


Abbildung 22 Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung / Optimierung



Diese Diagramme zeigten, dass mit der derzeitigen Ausrüstung der Bereich, der für die Optimierung des Prozesses von Interesse ist, im Bereich zwischen 8 und 12 Alkohol-zu-Öl-Molverhältnis und zwischen 2 und 5 Minuten Verweilzeit liegen sollte.

In nachfolgenden Versuchen konnte das optimale Parameterfeld, das die Simulation vorgegeben hatte, weitestgehend bestätigt werden, wobei sich zwei Parametersets als besonders vielversprechend herausstellten:

Tabelle 7 optimale Betriebsparameter, auf Basis von Stavex-Simulation und nachfolgenden Bestätigungsversuch (verwendetes Algenöl: Ovega-3)

Hinsichtlicher kürzester Verweilzeit:

| | |
|----------------------|--------------|
| Molar RatioEtOH/oil | 18 |
| Mixing RatioEtOH/oil | 1.077 |
| Qtot | 0.398 ml/min |
| T | 1.667 min |
| φ | 0.75 mm |
| I | 150 cm |
| vavg | 54 m/h |
| T | 65 °C |
| CatalistKOH | 3.5%mol |
| Yield | 93% |

Hinsichtlich kleinstem molaren Verhältnis

| | |
|----------------------|--------------|
| Molar RatioEtOH/oil | 11 |
| Mixing RatioEtOH/oil | 0.658 |
| Qtot | 0.230 ml/min |
| T | 3.833 min |
| φ | 0.75 mm |
| I | 200 cm |
| vavg | 31.3 m/h |
| T | 65 °C |
| CatalistKOH | 3.5%mol |
| Yield | 89% |

Der Transfer der Batch-Reaktion in einen (einfachen) kontinuierlichen Aufbau mit Mikromischer und Reaktorschlaufe ist also erfolgreich gelungen.

Es darf hier betont werden, dass durch das Einlösen des Katalysators KOH direkt in wasserfreies Ethanol (anstatt als wässrige Lösung) faktisch keine Seifenbildung mehr aufgetreten ist – was den Prozess zusätzlich vereinfacht, da dann keine 3-Phasen-Trennung mehr durchgeführt werden muss (Biodiesel-Glycerin-Seife). Es muss dann lediglich vorhandener Überschuss-Alkohol (thermisch) abgetrennt werden – die Trennung von Biodiesel und Glycerin erfolgt von alleine im Schwerkraftfeld – und das faktisch augenblicklich (< 1 Minute).



Die wesentlichen Erkenntnisse sind hier nochmals in *Abbildung 23* zusammengefasst:

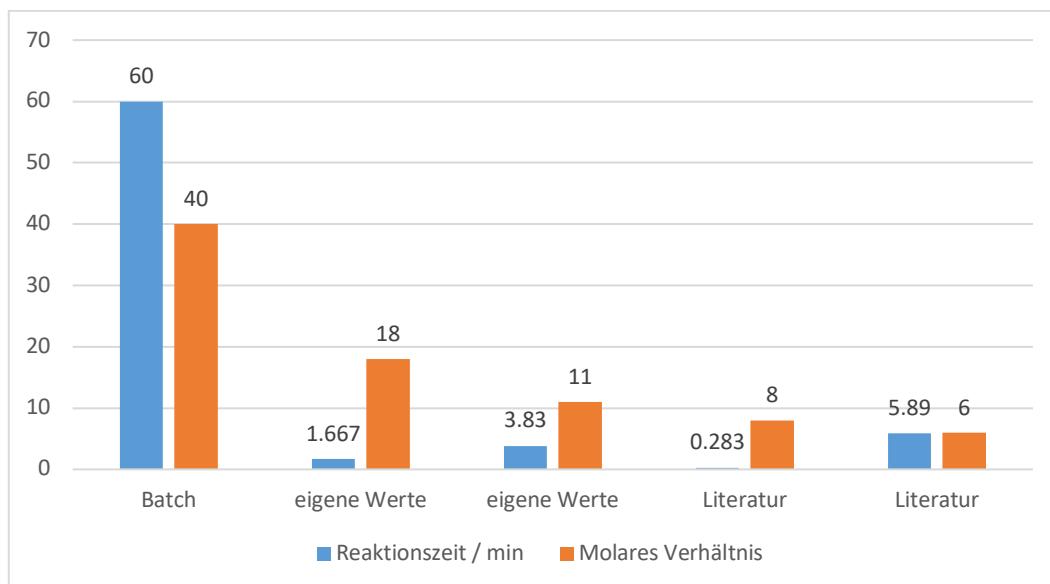


Abbildung 23 erhaltene Ergebnisse im Vergleich mit Batch-Verfahren und publizierten Werten [12]

Wie *Abbildung 23* zeigt, ist es nicht nur gelungen, den Prozess vom Batch in den kontinuierlichen Prozess zu überführen, sondern dabei auch die erforderliche Verweilzeit für den gleichen Umsatz von 60 auf minimal 1.7 Minuten und das molare Verhältnis von 1:40 auf bis zu 1:11 zu reduzieren.

Ein in der Literatur beschriebener Versuche mit einem noch tieferen molaren Verhältnis von 1:8 bei gerade einmal 0.3 Minuten Verweilzeit konnte von uns nicht reproduziert werden.

Für eine erfolgreiche Umsetzung als dezentrale, kompakte Einheit mit allenfalls geringem manuellem Eingriff durch die Betreibenden ist die inline-Erfassung der Erfolgskontrolle der Reaktion erforderlich – da hier auf eine offline-Beprobung wie im Rahmen der vorhergehenden APs nicht zurückgegriffen werden kann bzw. soll.

Üblicherweise ist das Hauptkriterium bei kontinuierlichen Prozessen die Ermittlung der Flüsse – als Volumen- oder Massenstrom – wobei die einzelnen Größenangaben durch die Dichte ρ miteinander in Verbindung stehen (Gleichung 2):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Gleichung 2}$$

Zusätzlich ist bei der Reaktionsführung natürlich auch die Temperatur eine wichtige Prozessgröße. Coriolis-Durchflussmesser, wie sie z.B. von Endress+Hauser oder Bronkhorst auch für kleine Durchmesser angeboten werden, bieten in der Regel neben der Messung des Durchflusses sowohl in Volumen- als auch Massenstrom auch die Angabe der aktuellen Dichte und der Temperatur an. Somit stehen hier mit dem Einsatz von nur einem Messgerät faktisch alle relevanten Prozessparameter zur Verfügung. Um Kosten zu sparen, ist jedoch eine mehrfache Installation dieses Messgerätes zu vermeiden – sondern vielmehr durch geeignete Auswahl der Ort im Prozess zu ermitteln, an dem diese Information am besten die erzielte Produktqualität wiedergibt (vgl. *Abbildung 24*)

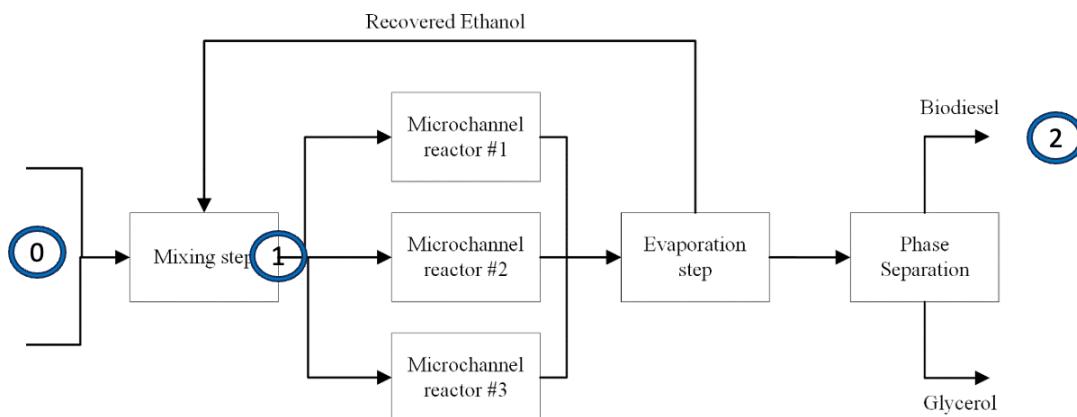


Abbildung 24 Mögliche Messstellen für die Inprozesskontrolle

In der Regel ist das dann natürlich im Endproduktstrom («2» in Abbildung 24). Hier würde sich demnach die Messung nach der Abscheidung anbieten. Eine direkte Regelstrecke mit z.B. den Feedpumpen und/oder der Reaktorheizung ist hier dann aber aufgrund des maximalen Abstands zum Reaktor schwieriger als z.B. eine Regelung aufgrund einer Messung direkt am Reaktorausgang («1») im Abbildung 24 unten. Für die Bestimmung des optimalen Installationsortes oder einer dann schlussendlich doch mehrfachen Installation des Messgerätes sind weiterführende Untersuchungen vonnöten.

Die Grundlagen für diese Entscheidung sind jedoch mit den unten dargestellten Ergebnissen klar verfügbar (Abbildung 25 und Abbildung 26), da mittels der Dichtemessung sowohl der Fortschritt der Reaktion als auch die erwartbare Produktqualität sehr gut wiedergegeben werden kann.

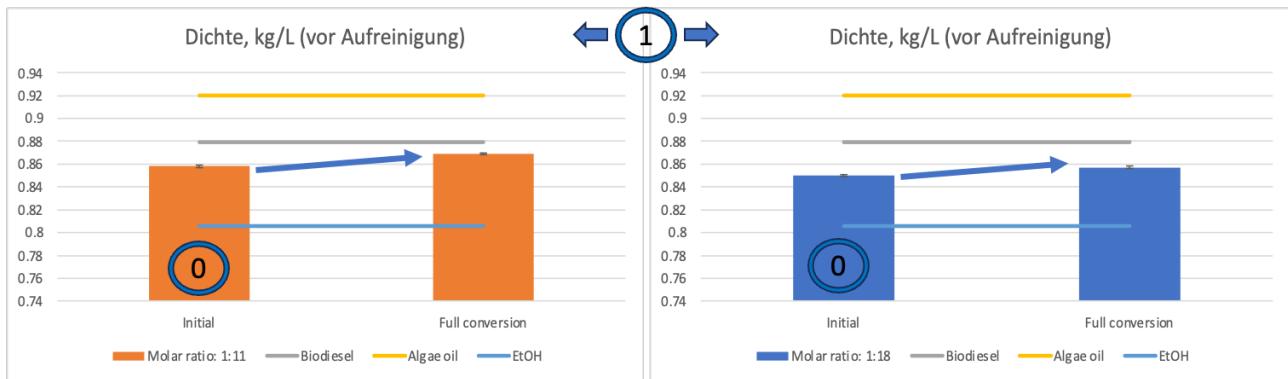


Abbildung 25 Dichtesignal vor und nach der Reaktion bei molarem Verhältnis 1:11 und 1:18 (vor der Aufreinigung und mit Algenöl Ovega-3)

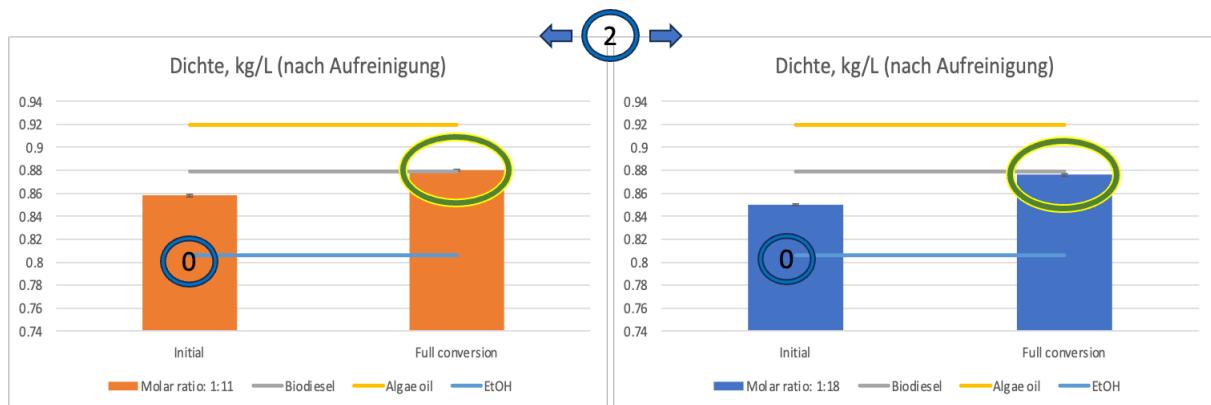


Abbildung 26 Dichtesignal vor und nach der Reaktion bei molarem Verhältnis 1:11 und 1:18 (nach der Aufreinigung und mit Algenöl Ovega-3)

Bereits nach Austritt aus dem Reaktor und ohne Aufreinigung (*Abbildung 25*) ist – exemplarisch für Reaktionen mit 1:11 und 1:18 bei max. 6 Minuten Verweilzeit und 65°C der deutliche Abstand der Dichte zu den Edukten Algenöl und Ethanol und eine Orientierung hin zur Dichtereferenz von industriellem Biodiesel klar erkennbar. Nach der Trennung von Glycerin und Biodiesel (=Aufreinigung, vgl. *Abbildung 26*) ist die Dichte des erhaltenen Biodiesels in beiden Fällen sogar faktisch nicht mehr zu unterscheiden von der des industriellen Biodiesels – wohl aber von den Edukten.

Die Dichte kann damit als direkte Messgröße der erhaltenen Qualität herangezogen werden.

Zusammen mit dem gleichzeitig gemessenen Massen-/Volumenstrom und der Temperatur ist die Coriolis-Messung somit prädestiniert als Inlinemessung und für die Inprozesskontrolle. Da diese Geräte meist auch ihre Daten in die Cloud liefern können, ist damit sogar ein Remote-Control des Prozesses prinzipiell möglich.

Weiter wurde auch das Prinzip der Refraktometrie / Brechzahl untersucht.

Der Ansatz hier war, die Brechzahl von industriell hergestelltem Biodiesel heranzunehmen und mit der Brechzahl des bei den Versuchen erhaltenen Biodiesels zu vergleichen. Bei Übereinstimmung war der Reaktionsumsatz vollständig und somit erfolgreich. Dieser Ansatz gilt auch für die Edukte Alkohol (meist Ethanol) und das Algenöl: Hier sollte zumindest das Ölsignal verschwinden (vollständiger Umsatz; ein Alkoholsignal dagegen ist meist noch zu erwarten, da dieser ja in der Regel im Überschuss zugegeben wird).

In den Bildern unten dargestellt sind Ergebnisse aus Versuchen mit einem molaren Verhältnis von 1:11 (Algenöl:Alkohol) jeweils nach Rektoraustritt («before purification») und nach der Reinigung / Trennung der erhaltenen Fraktionen («after Purification»).

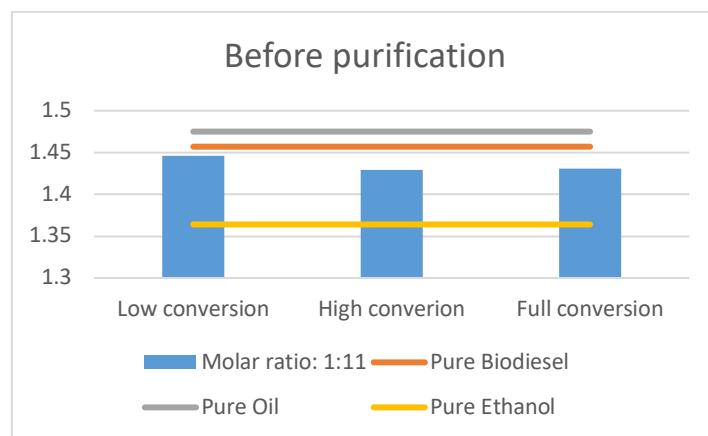


Abbildung 27 Brechzahlverlauf vor der Reinigung

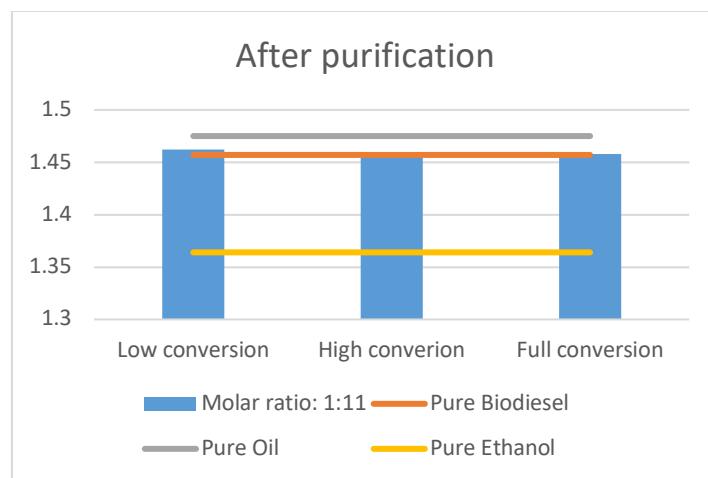


Abbildung 28 Brechzahlverlauf nach der Reinigung

Wie die *Abbildung 27* und *Abbildung 28* zeigen, sind zwar Unterschiede in der Brechzahl feststellbar, jedoch sind diese nicht signifikant genug, um weder den Fortschritt der Reaktion («before purification») noch die Qualität der erhaltenen Produkte (Biodiesel; «after purification») zuverlässig anzugeben. Diese Messmethode ist daher für die vorgesehenen Aufgabenstellung eher ungeeignet.



4.1 Ökonomische Abschätzung

Als Basis für eine ökonomische Abschätzung des Prozesses der Umwandlung von alkoholischem, ölhaltigen Abfallstrom zu speicherbarer Energie in Form von Biobenzin und Glycerin war zunächst der dafür notwendige Anlagenset-up und die optimalen Betriebsparameter zu definieren, was in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben worden ist.

Mit einer angenommenen Verweilzeit von (max.) 6 Minuten wären bei einem Betrieb des Reaktors von 24 h rund 5.5 l/h (Öl+Alkohol+Katalysator) durchzusetzen. Mit den vorgeschlagenen Rohrgeometrien von 0.75 mm Durchmesser bei 2 m Rohrlänge würden hier rund 7 parallele Rohre genügen, um diesen Durchsatz zu ermöglichen – **ein wirklich sehr kompaktes Design also.**

Auf Basis dieser Erkenntnisse ergibt sich folgender Set-up (*Abbildung 29*):

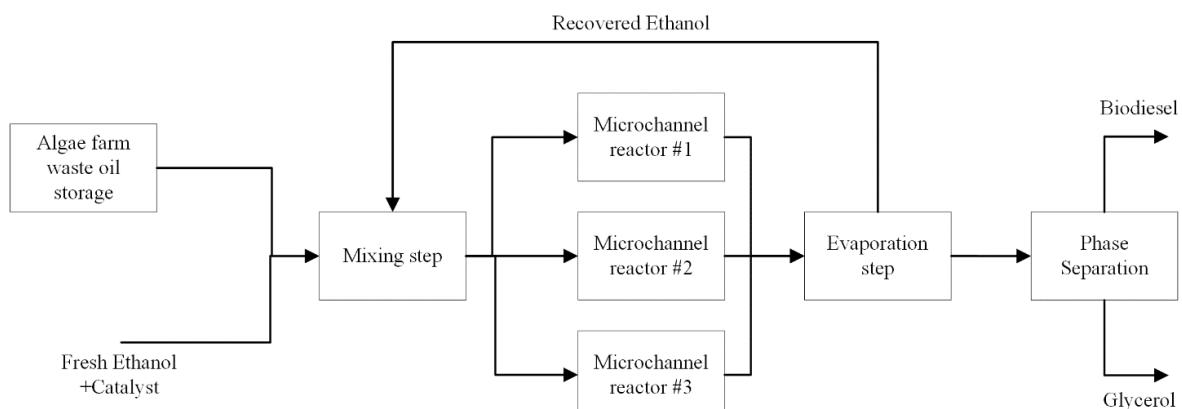


Abbildung 29 verfahrenstechnischer Vorschlag für die kontinuierliche Umsetzung von Abfall-Algenöl zu Biodiesel und Glycerin

Wie *Abbildung 29* zeigt, stellt sich ein verfahrenstechnischer Vorschlag derart dar, dass das Algenöl-Alkoholgemisch einerseits und der in (wasserfreiem) Ethanol eingelöste Katalysator (KOH-Plätzchen) andererseits mittels geeigneter Pumpen in ein Mischkammer eingefördert werden und dann in mehrere temperierte Mikrokanäle geführt werden (=Verweilzeitstrecke/eigentliche Reaktion). Danach muss der überschüssige Alkohol verdampft werden. Das verbleibende Biodiesel/Glycerin-Gemisch kann dann in einem statischen Abscheider (im Schwerkraftfeld, keine Zentrifugation notwendig) abgetrennt und in entsprechenden Behältnissen gesammelt werden. Die Anlagengröße richtet sich dabei nach dem anfallenden Algenöl/Alkoholgemisch:

In der unten dargestellten Beispielrechnung wird ein Grundprozess zur Algenkultivierung mit dem alleinigen Ziel der Gewinnung von Algenbiomasse – z.B. zur direkten Verfütterung – dargestellt. Derzeit wird als «Einstiegsgrösse» für derartige Fotobioreaktoren von mind. 10.000 l Fassungsvermögen ausgegangen. Bei einer durchschnittlichen Algenbiomassekonzentration von 3 g/l während einer Kultivierungszeit von 12 d und bei einer Kultivierungsduer im Zeitraum Mai-Oktober (=180 Tage) bedingt durch Temperatureinflüssen und Tageslichtverfügbarkeit – ergeben sich mit 15 Kultivierungen rund 450 kg (trockene) Biomasse.

Einen typischen Reaktoraufbau zeigt *Abbildung 30*. Der dargestellte Reaktor hat ein Kultivierungsvolumen von rund 700 Litern, d.h. es wäre 14 dieser Reaktoren erforderlich, um 10.000 l Algenkultur aufnehmen zu können. Dafür ist eine Grundfläche von ca. 180 m² erforderlich.

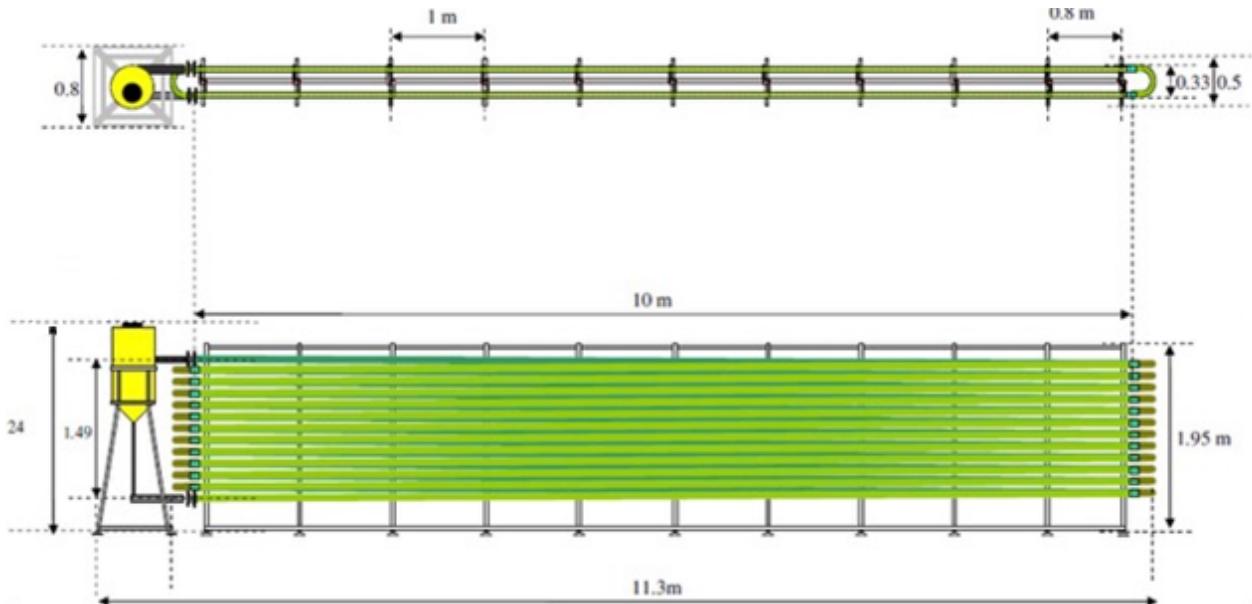


Abbildung 30 Abmasse eines typischen Algenreaktors (ca. 700 l Kultivierungsvolumen)

Eine weiterführende Auslegungsrechnung für Anlagen mit weit grösserem Kultivierungsvolumen (1-10 ha Grundfläche) mit sehr detaillierten Kosten findet sich in [13].

Aus Abbildung 31 (nächste Seite) geht hervor, dass der Betrieb eines Algenreaktors zur alleinigen Herstellung von (Algen-) Biomasse selbst ohne Berücksichtigung der Betriebskosten faktisch nicht rentabel ist.

Ein Hebel in Richtung mehr Wirtschaftlichkeit wäre, Energiekosten für die Trocknung einzusparen, indem die Biomasse nur abzentrifugiert (mit dann bis zu 160 g/l), aber immer noch restfeucht und somit «pastös» verfüttert wird. Diesen Ansatz verfolgt aktuell beispielsweise die Agroscope [2]. Der energetische Aufwand hierfür bezieht sich dann lediglich auf den Stromverbrauch der Zentrifuge für die Abtrennung und Aufkonzentrierung der Biomasse:

| | |
|---|--------|
| Flottweg AC1000, 10.000 l/h Durchsatz, 12.000g (=Beschleunigungsvielfaches): | 5.5 kW |
| Bei 15 Durchläufen mit je 10.000 l/h (=Volumen eines Algenreaktors) sind das: 82.5 kWh (elektrisch). | |

Mit den angenommenen 160 g/l pastöse Konzentration ergeben die (rechnerisch verfügbare) 450 kg Biotrockenmasse aus 15 Kultivierungen rund 2800 kg pastöse Futtermatrix.

Die trockene Biomasse (450 kg) kann vermutlich mit dem Preis für Sojaschrot als Futtermittel (ca. 500 €/Tonne) gleichgesetzt werden – damit wäre ein Erlös von gerade einmal 225 Euro über die gesamte Kultivierungszeit zu erzielen.

Dies unterstreicht eindeutig, dass mit diesem alleinigen Ansatz der Invest in einen solchen Photobioreaktor wirtschaftlich nicht abbildbar ist.

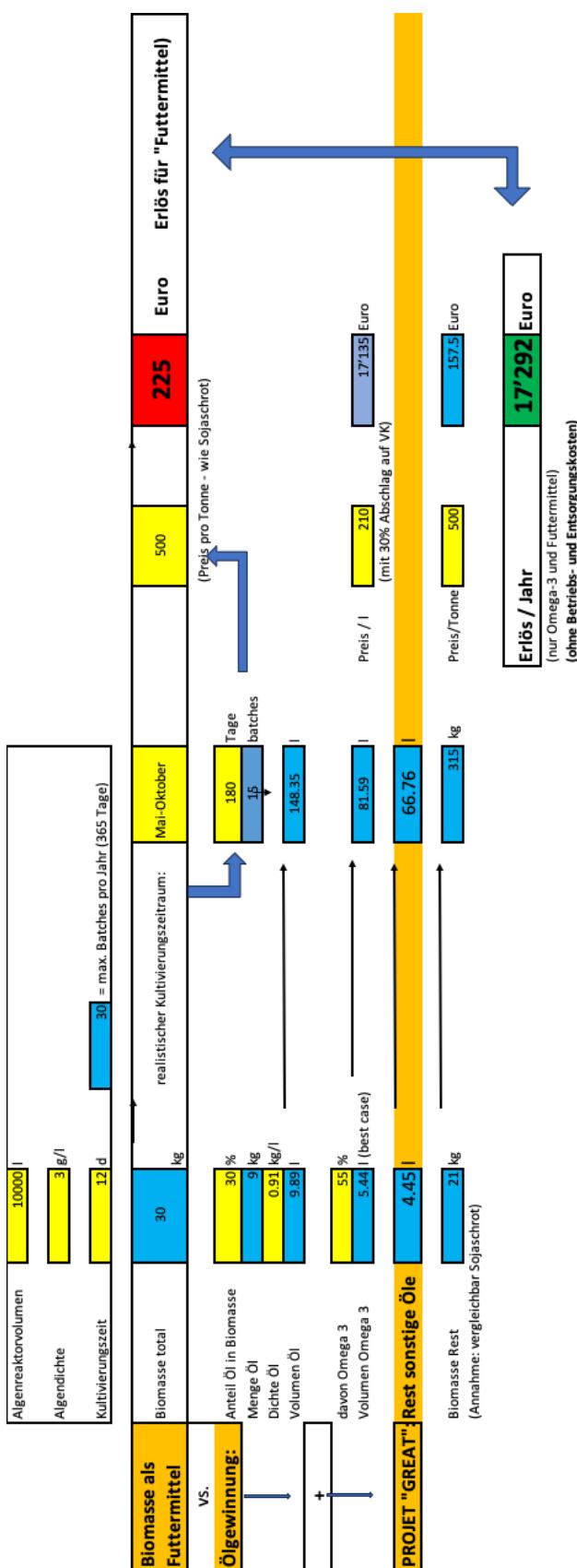


Abbildung 31 Ertragsrechnung für Modell Biomasse oder Algenölgewinnung



Als CO₂-Senke leistet der Fotobiorrektor einen gewissen Beitrag: Mit einem durchschnittlichen CO₂-Bedarf von rund 2 g/g Biomasse können hier rund 900 kg CO₂ pro gesamtem Kultivierungszeitraum absorbiert werden. Das könnte dann ca. 9000 km Fahrtstrecke mit einem modernen Diesel-PKW kompensieren (mit 100 g CO₂-Ausstoss pro km als Annahme).

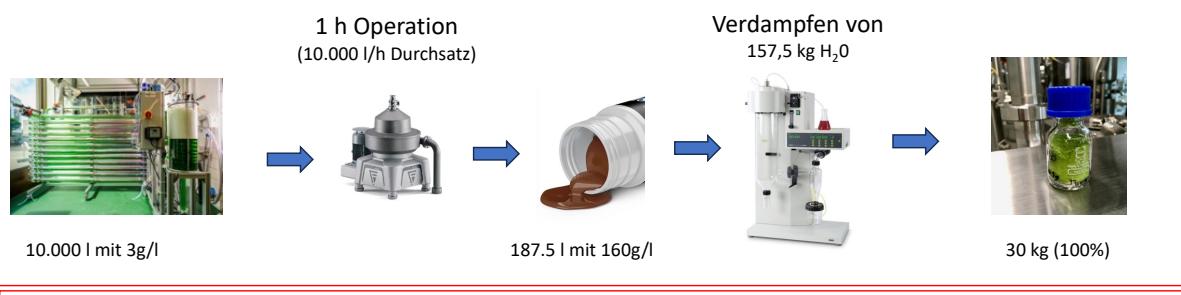
Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht sich dann recht schnell, wenn anstatt der Biomasse das darin enthaltene Öl, und hier exemplarisch vor allem die hochwertigen Omega-3-Fettsäuren gewonnen werden:

Die Beispielrechnung führt hier bei 15 Batches zu einer maximalen Menge von 82 l Omega-3-Fettsäuren, die, zu einem Preis von 210 €/l verkauft zu einem Erlös von rund 17.300 Euro pro Jahr führen.

Dieser Prozess benötigt aber den Einsatz von Lösemittel – meist Ethanol (wasserfrei) – und geht von der Algentrockenmasse aus. Es muss hier also zunächst das abzentrifugierte, pastöse Algenernteprodukt (160 g/l) vollständig getrocknet werden.

Hier gilt die folgende Annahme: Wasser wird thermisch entfernt mit Hilfe von Heizdampf. Pro Tonne zu verdampfendem Wassers werden 1.3 Tonnen Heizdampf benötigt (inkl. Wärmeverluste).

450 kg Algentrockenmasse aus Lösungen mit jeweils 160 g/l pro Batch bedeuten:



*: Annahme: für 1 Tonne zu verdampfendes Wasser, 1.3 Tonnen Heizdampf erforderlich, dafür rund 940 kWh elektrisch

Abbildung 32 Energieverbrauch für Gewinnung der (trockenen) Biomasse

Mit 15 Batches pro Jahr und einem Industriestrompreis von 0.2 €/kWh ergibt sich dann Energiekosten von rund 460 €/Jahr, die vom Umsatz mit dem Algenöl in Höhe von 17.292 Euro (siehe oben) wieder abzuziehen sind. Zusätzlich sind natürlich in jedem Fall die Betriebskosten für die Herstellung der Biomasse allgemein – d.h., Umpump der Algenkultur über 12 Tage und Zudosierung von CO₂, z.B. ab Flasche, sowie Medienzugabe (Salze, Spurenelemente) zu berücksichtigen. In **Fehler! Textmarke nicht definiert.** werden für die diesbezügliche Betriebsweise Energiekosten für Umpump und Gasdosierung von rund 130 kWh pro kg Biomasse angegeben – das wären in diesem Fall dann 3900 kWh (allerdings auf Basis von Anlagen mit deutlich grösserem Kultivierungsvolumen). Wir gehen davon aus, dass wir für den Umpump der Biomasse (10 000 l mit rund 0,5 m/s Fliessgeschwindigkeit) eine Pumpenantriebsleistung von rund 0.5 kW benötigen – das wäre bei 12 Tagen Kultivierung dann ein Bedarf von 144 kWh – plus zusätzlich rund 20 kg CO₂ für die Begasung.

Bei Anlagenkosten in Höhe von angenommenen 50-80 T€ (Schätzung auf Grund von Anlagenpreisen kleinerer Anlagen inkl. der an der FHNW und «Skalierungseffekte») ergibt sich hier eine mögliche Payback-Zeit von 3-6 Jahren.



Es bleibt jedoch das Problem des anfallenden ethanolischen Restölabfallstrom, der gesammelt und entsorgt werden muss (Sondermüllverbrennung) – oder wie im Rahmen dieses Projektes untersucht, weiterverarbeitet werden kann zu Biodiesel und Glycerin.

Hierbei ergibt sich folgendes Ergebnis

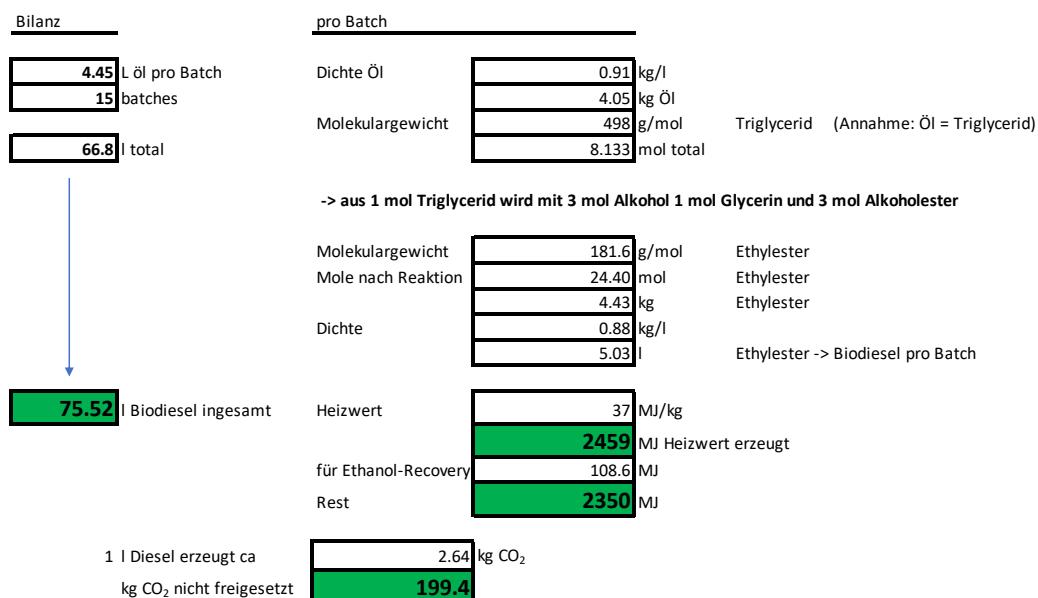


Abbildung 33 Berechnung Energieeinsatz und Ertrag bei der Herstellung von Biodiesel gemäss diesem Antrag

Demnach wird durch die Verwertung des Abfallölstroms eine Menge von über 75 l Biodiesel hergestellt – der gegenüber einer CO₂-Einsparung bei Verbrennung der gleichen Menge fossilem Biodiesel von fast 200 kg steht.

Der Biodiesel erzeugt dabei einen Heizwert von fast 2500 MJ (2459 MJ).

Für die Rückgewinnung des Überschussalkohols ist dabei ein Energieaufwand von rund 110 MJ abzuziehen (Basis: molares Öl:Alkohol-Verhältnis von 1:18 (worst-case in dieser Untersuchung!)). Das Ethanol wird dabei bei >80°C verdampft (Annahme für Berechnung: 100°C – also inkl. Wärmeverluste) – und als Feedvorwärmung der Reaktionsprodukte (20 auf 60°C) eingesetzt (Abgabe der Kondensationswärme). Eine weitere Abkühlung des Ethanols ist nicht berücksichtigt, ebenso kann der entstandene Biodiesel und das Glycerin (Rektoraustritt = 60°C) durch natürliche Abkühlung abgekühlt werden.

In Tabelle 8 ist sind die beiden Prozessalternativen – nur Herstellung von Biomasse: «Grundprozess» gegenüber der Gewinnung von hochwertigen Ölen und der Weiterverarbeitung der Restöle zu Biodiesel und Glycerin gemäss diesem Antrag («Grundprozess plus») gegenübergestellt.

Da für alle drei Vergleichsfälle die Durchführung des Grundprozesses Voraussetzung ist, werden die dafür anfallenden Kosten zu «1» gesetzt.



Tabelle 8

| | Wirtschaftlichkeit | Emissionen | Energieverbrauch |
|--|---|--|---|
| Grundprozess | =1 (bzgl. Kosten /»TCO«) JEDOCH: Da Investition (ca. 50-80T€) >>> Umsatz (225 €/Jahr) KEIN GESCHÄFTSMODEL L)! | =1 | =1 (inkl. Gegenwert Energie aus vergleichbarer Menge fossiler Brennstoffe wie durch «Grundprozess-Plus») |
| Grundprozess-«Plus» (dieser Antrag) | ≥> 1 Erst mit der Erweiterung des Grundprozesses zur Gewinnung von Algenölen entsteht eine Wirtschaftlichkeit; mit der Ergänzung um die Aufarbeitung der Restöle zu speicherbarer Energie bleibt die Wirtschaftlichkeit gegenüber dem Grundprozess weiterhin erhalten! | ≤1 Wird die erforderliche elektrische Energie durch erneuerbare Energien abgedeckt, erzeugt der Prozess keine Emissionen. Erst bei der Verbrennung des erhaltenen Biodiesels wird CO ₂ freigesetzt – das jedoch vorher für das Algenwachstum eingesetzt worden ist («CO ₂ -neutrale» Verbrennung) Die rund 75 l Biodiesel, die durch diesen Prozess entstehen, reduzieren den CO ₂ -Ausstoss durch Verbrennen der gleichen Menge fossilem Diesel um fast 200 kg . (Annahme: verwendeter Diesel ist kein Biodiesel) | ≤1 ? d.h., ist es möglich, den Energieverbrauch mit diesem Prozess gegenüber dem Grundprozess + Energie aus gleicher Menge fossiler Brennstoffe (und deren Gewinnung) mind. gleich, wenn nicht gar geringer zu gestalten (wieder Annahme: der vor Ort verwendete Diesel ist kein Biodiesel, weil dessen Verfügbarkeit nicht überall gegeben ist) |

Der Vergleich zeigt eindeutig auf, dass die Gewinnung von Ölen und die Weiterverarbeitung hin zu Biodiesel dem Grundprozess in allen Bereich überlegen ist.



5 Schlussfolgerungen und Fazit

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, konnte die Überführung von Alkohol-Öl-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung in Biodiesel (und Glycerin) mit hohem Umsatz erfolgreich durchgeführt werden – sowohl im Batch- wie auch im kontinuierlichen Betrieb. Auch mit Algenölen war dies zuverlässig möglich. Die Überführung der in Batch-Reaktionen gewonnenen Reaktionsparameter in eine kontinuierliche Prozessführung konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Besonders zu betonen ist hier, dass es gelungen ist, die im Batch-Betrieb für hohe Umsätze erforderliche Reaktionszeit von mind. 60 Minuten sowie den überstöchiometrischen Einsatz von Alkohol (bis zu 30-fach) auf eine Reaktionszeit von weniger als 4 Minuten, und die Überschussalkohol auf das nur noch 11-fache zu reduzieren. Gleichzeitig konnte die Aufarbeitung der gewonnenen Fraktionen mit einfachsten Mitteln (Flash-Destillation und anschliessende Trennung im Schwerkraftfeld ohne weitere Hilfsmittel wie z.B. Zentrifugation) durchgeführt werden. Die dabei gewonnenen Reinheiten erlauben sowohl den Einsatz des Biodiesels in landwirtschaftlichem Gerät oder als Zusatz zu Heizöl, wie auch die Wiederverwendung des zurückgewonnenen Alkohols bei einer neuerlichen Alkoholyse (Rezirkulation). Das Glycerin kann vor Ort für Enteisungszwecke verwendet werden – oder relativ problemlos gelagert und an Weiterverwerter abgegeben werden. Für Glycerin besteht z.B. in der Lebensmittelindustrie grosser Bedarf, da es dort u.a. als Feuchthaltemittel eingesetzt werden kann. Somit besteht für den vormals als Abfall anfallenden Stoffstrom bei der Gewinnung hochwertiger Algeninhaltsstoffe eine vollständiger Verwertungsweg ohne weitere, terminale Abfälle. Durch die erzielbaren kurzen Verweilzeiten und den daraus resultierenden kurzen Rohrreaktorstrecken bei gleichzeitig deutlich reduziertem Überschussalkohol ist das Verfahren nicht mehr nur noch theoretisch interessant, sondern kann im Sinne der Aufgabenstellung tatsächlich in eine kompakte, einfach zu bedienende Vor-Ort-Installation überführt werden, wie Gespräche mit in diesem Umfeld erfahrenen Anlagenbauern ergaben.

Wir bedanken uns beim Bundesamt für Energie BFE für die Förderung und insbesondere bei Frau Dr. Sandra Hermle für die gute Zusammenarbeit, die wertvollen Hinweise und die jederzeit hervorragende Unterstützung und freuen uns, dass wir die an das Projekt gesetzten Erwartungen erfüllen konnten.

6 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Die Bedeutung dieses Projekts wird vor allem in Kombination mit Neuinstallationen von Mikroalgenkultivierungen zum Zwecke der Gewinnung von hochwertigen Inhaltsstoffen wie z.B. den Omega-3-Fettsäuren unterstrichen: Hier kann durch die im Rahmen dieses Projektes erarbeitete Lösung ein Abfallproblem vermieden und daraus sogar Wertstoffe wie speicherbare Energie (Biodiesel) und Glycerin gewonnen werden – was Entsorgungskosten spart und durch die Verwendung dieser neuen Produkte zusätzliche Wertschöpfung generiert.

Die Agroscope versucht seit längerem, landwirtschaftliche Betrieb in der Schweiz von der Kultivierung von Mikroalgen zu überzeugen. Die Hochschule für Life Sciences arbeitet mit der Agroscope bereits seit längerem bei Optimierung von Mikroalgenkultivierungen zusammen (vgl. Bericht im SRF – mit Bildmaterial vom Algenreaktor an der FHNW/Muttenz: https://www.srf.ch/play/tv/srf-news/video/algen-als-kuhfutter-reduzieren-methan-ausstoss?urn=urn:srf:video:67896612-4917-4b93-8911-cd7f777ccfa4&aspectRatio=16_9; aufgerufen am 17.8.2023). Mit den Ergebnissen dieses Projektes können die Vorteile der Mikroalgen gegenüber den Interessenten noch besser herausgestellt werden und Hürden – z.B. Aufgrund der bisher bestehenden Abfallproblematik – überwunden werden. Wir gehen davon aus, dass daher mittelfristig mit den ersten Referenzanlagen in der Schweiz zu rechnen ist.



7 Nationale und internationale Zusammenarbeit

Wie eingangs erwähnt, steht das Projekt im Zusammenhang mit der beabsichtigten Verbreitung von Mikroalgenreaktoren – vorrangig in der Landwirtschaft. Hierzu besteht eine enge Zusammenarbeit zwischen der FHNW / Hochschule für Life Sciences und der Agroscope in Bern. Ein gemeinsamer Projektantrag (Innosuisse) ist in Vorbereitung.

8 Publikationen

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden auf einem Poster anlässlich des 14th European Congress of Chemical Engineering and 7th European Congress of Applied Biotechnology ECCE&ECAB 2023 in Berlin (September 2023) und auf einem Vortrag an der Tagung Bioenergieforschung in der Schweiz, Bern, 25.4.2023 vorgestellt (<https://www.bfe.admin.ch/bfe/de/home/forschung-und-cleantech/forschungsprogramme/bioenergie.html>)

9 Literaturverzeichnis

- [1] Bature, A. et al.: Microalgae as feed ingredients and a potential source of competitive advantage in livestock production: A review, *Livestock Science* 259 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2022.104907>
- [2] Agroscope, https://www.agroscope.admin.ch/agroscope/de/home/aktuell/newsroom/2021/05-05_algen-als-futtermittel.html, aufgerufen am 10.11.2023
- [3] Sastre. R., Posten, C., Die vielfältige Anwendung von Mikroalgen als nachwachsende Rohstoffe, *Chemie-Ingenieur-Technik* 82 (2010), DOI: 10.1002/cite.201000124
- [4] Biomasse aus Mikroalgen: Studie zur gleichzeitigen Nutzung als Nahrungsmittel und Kraftstofflieferant, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, IRS-14-IB02, 2013
- [5] European Commission: Commission proposes action to fully harness the potential of algae in Europe for healthier diets, lower CO₂ emissions, and addressing water pollution, https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_6899, aufgerufen am 10.11.2023
- [6] Sustainable Switzerland, <https://sustainableswitzerland.ch/artikel/die-loesung-essbare-algen-von-schweizer-bauernhoefen-id.1018>, aufgerufen am 10.11.2023
- [7] Hariskos, I., Posten, C.: Biorefinery of microalgae – opportunities and constraints for different production scenarios, *Biotechnol. J.*, 2014, 9, 739-752
- [8] Firmeninformation Schmidt+Haensch, <https://schmidt-haensch.com/what-is-in-line-process-refractometry/>, aufgerufen am 10.11.2023
- [9] Riedl, W., Maximales Aroma: Geschmackserhaltende Entalkoholsierung von Bier mittels Membranverfahren, *Brauindustrie* 7, 2015
- [10] Schuchardt, U.: Transesterification of vegetable oils: a review, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (3) • May 1998 <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>
- [11] Riedl, W., Ippolito, F.: Reduction of excess alcohol during transesterification of various native oil sources, Poster presentation at the 8th European Congress of Chemical Engineering, 2011
- [12] Xie, T. et al., „Biodiesel synthesis in microreactors“. *Green Processing and Synthesis*, 1(2012), <https://doi.org/10.1515/greenps-2011-0004>
- [13] Vázquez-Romero, B. et al.: Techno-economic assessment of microalgae production, harvesting and drying for food, feed, cosmetics, and agriculture, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155742>