

# Kontinuierliche Prozessführung bei der Herstellung von Biodiesel mit NIR Spektroskopie an einem Mikroreaktor

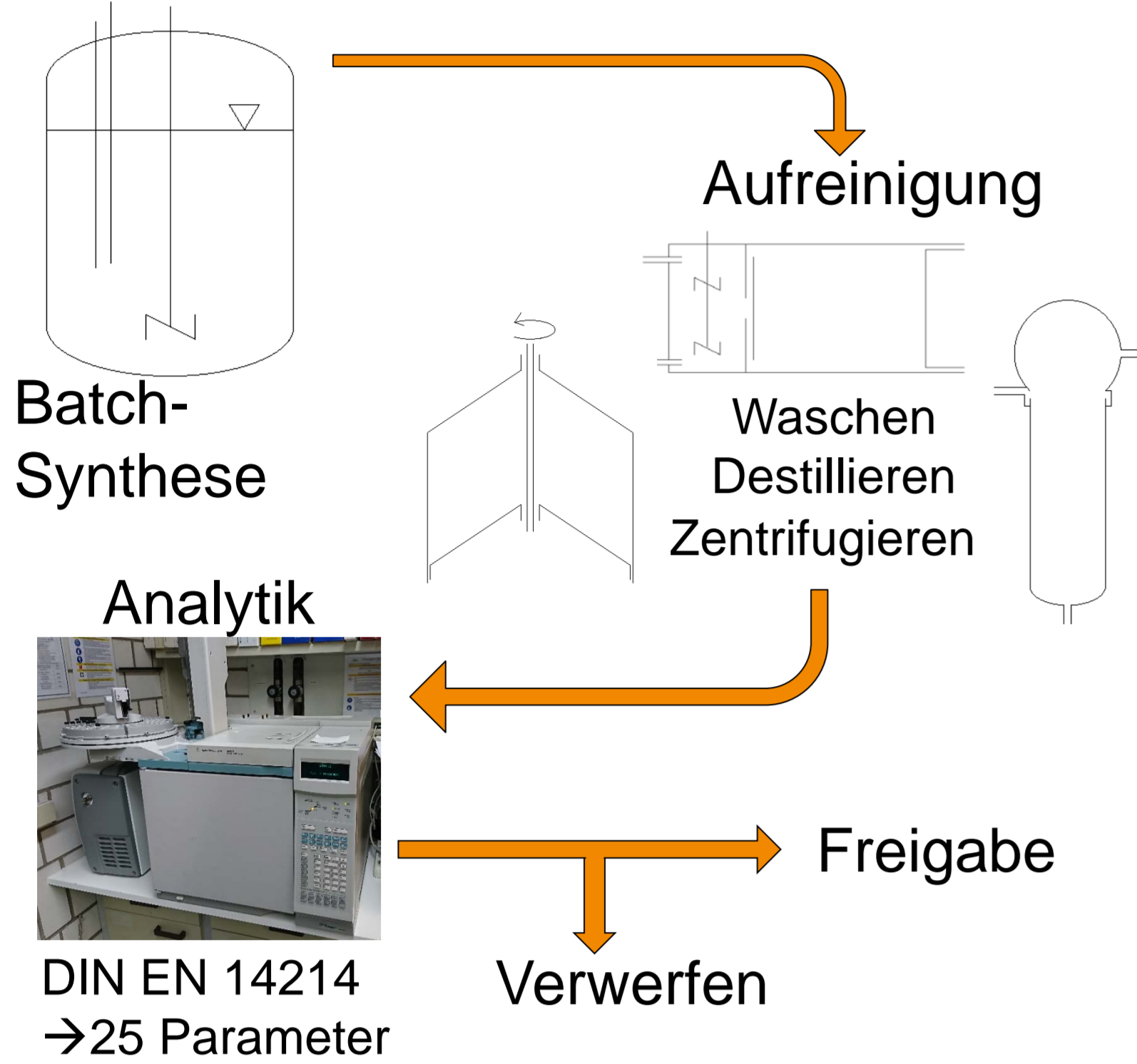
Tobias Drieschner<sup>1</sup>, Mona Stefanakis<sup>1</sup>, Andreas Häckh<sup>2</sup>, Florian Zieker<sup>2</sup> und Karsten Rebner<sup>1</sup>

1 – Lehr- und Forschungszentrum Process Analysis & Technology, Hochschule Reutlingen, D-72762 Reutlingen, Deutschland

2 – FESTO AG & Co. KG – Future Concepts Process Optimization, D- 73770 Denkendorf, Deutschland

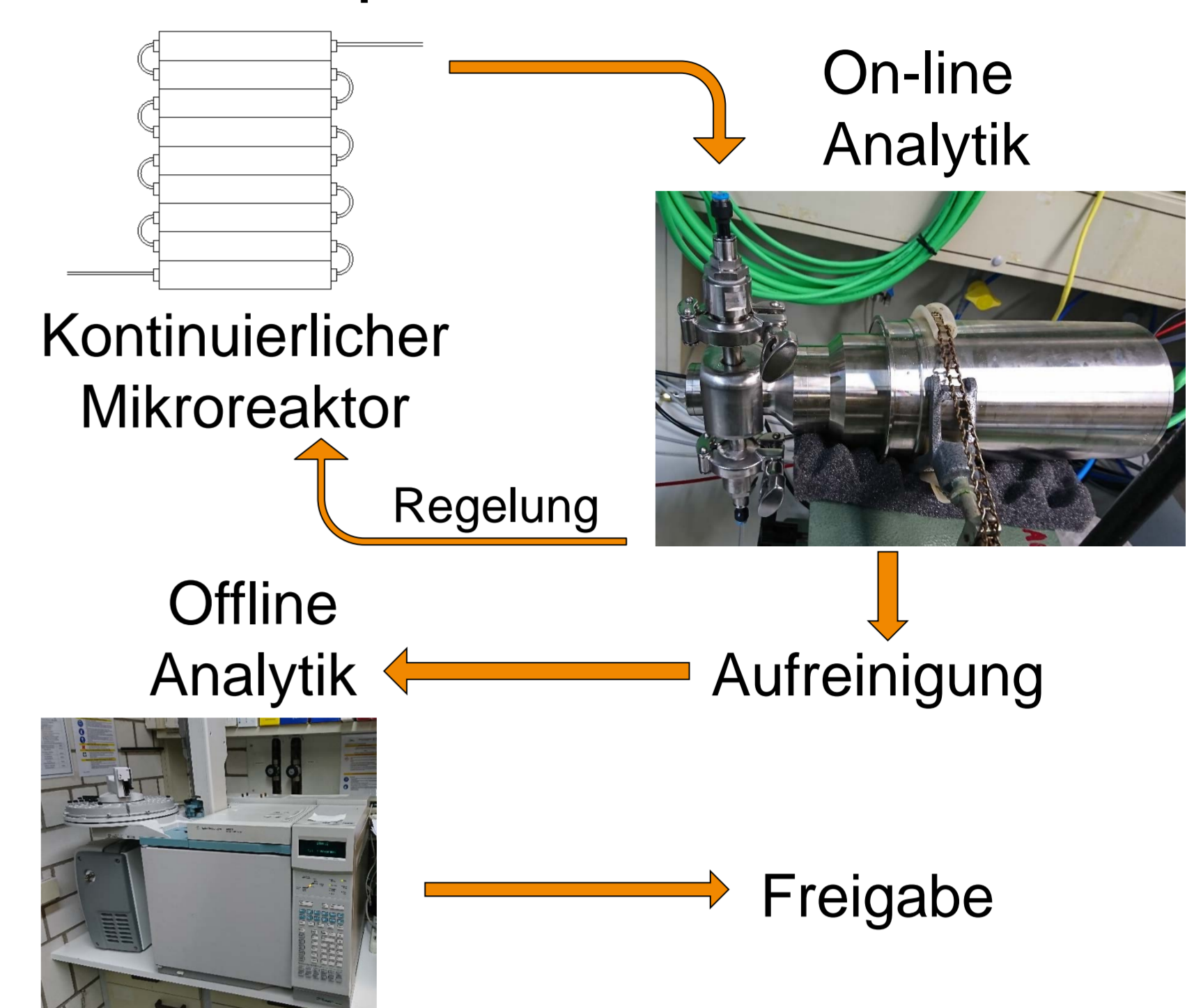
## Einleitung/Motivation

### Klassische Prozessführung



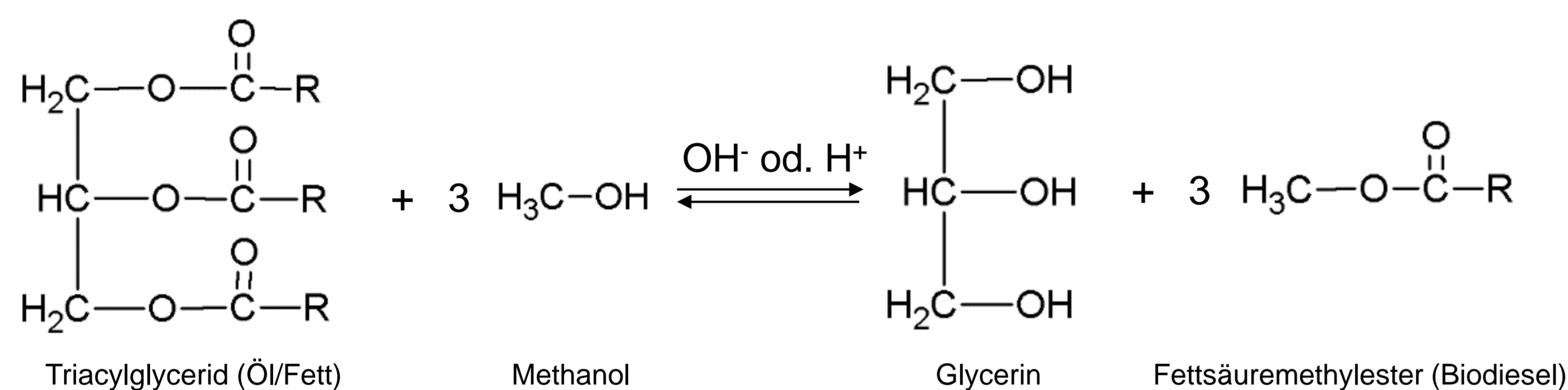
Die zunehmende Verwendung nachwachsender Einsatzstoffe stellt neue Anforderungen an die Prozessmess- und Regelungstechnik. Die einem Prozess zuzuführenden Stoffe sind gewissen Schwankungsbreiten hinsichtlich ihrer Spezifikationen unterworfen. In Zusammenarbeit zwischen dem Lehr- und Forschungszentrum Prozess-analytik & -technologie der Hochschule Reutlingen und der FESTO AG & Co. KG Future Concepts Process Optimization wird in diesem Zusammenhang ein Konzept erforscht, am Beispiel des etablierten technischen Prozesses der Biodieselsynthese eine Regelungsstrategie zur Optimierung wichtiger Qualitätsparameter zu implementieren. Für die Untersuchungen wird eine Mikroreaktoranlage verwendet, in der in kontinuierlicher Betriebsweise gewerbliches Rapsöl und Methanol mit Kaliumhydroxid als basischem homogenen Katalysator umgesetzt werden. Eine Steuereinheit erlaubt das Einstellen wichtiger Prozessgrößen, wie Strömungsgeschwindigkeiten und Temperatur. Im Anschluss an den Reaktor wird das erzeugte Produkt mittels eines spektroskopischen Sensors in einer Durchflusszelle erfasst. Auf Basis der gewonnen Messwerte kann künftig eine in die Steuereinheit integrierte Regelung die Prozessparameter an die Eingangsstoffe anpassen.

### Optimierter Ansatz



## Herausforderungen bei der Biodieselherstellung

Bei der Synthese von Biodiesel werden zumeist pflanzliche Öle oder Fette, welche überwiegend aus an Glycerin gebundenen Fettsäuren bestehen, mit einem kurzkettigen Alkohol gemäß nachfolgender Formel zur Reaktion gebracht:



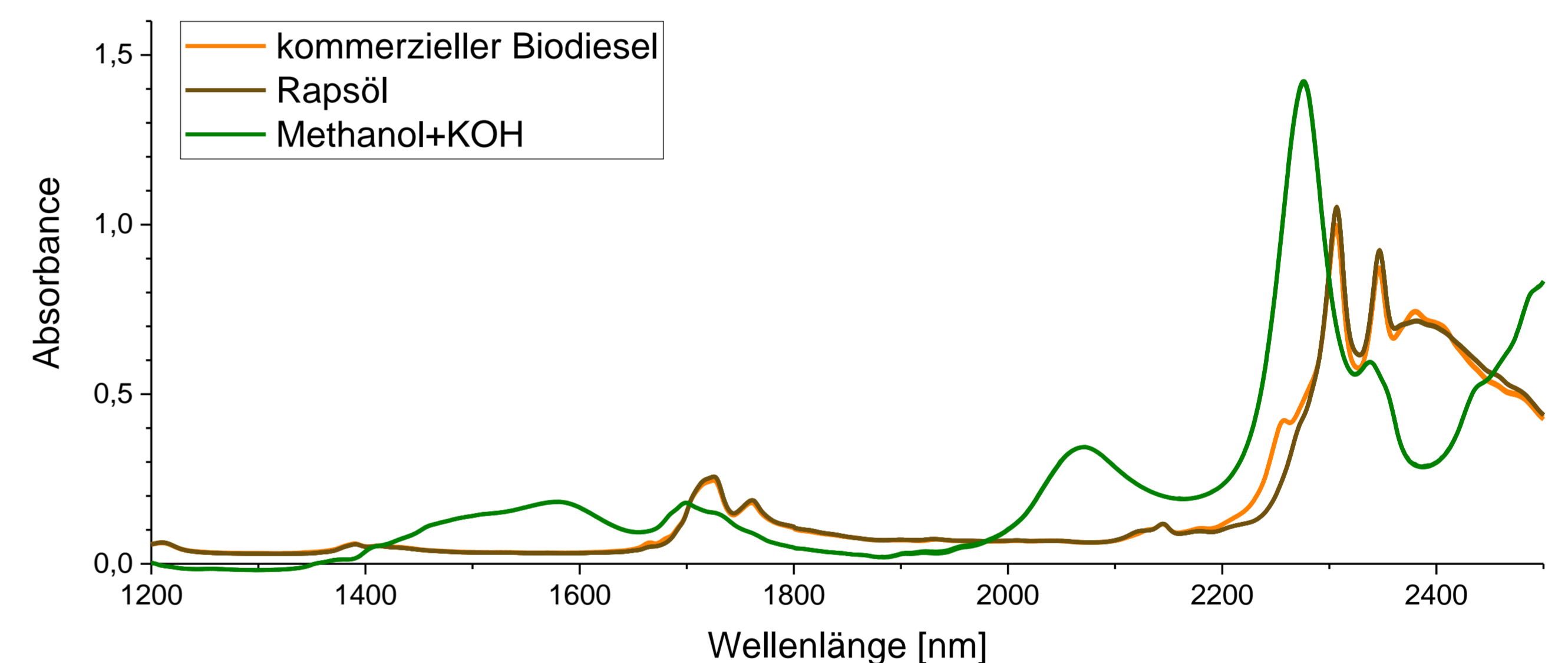
Die Reaktion läuft dabei in drei Teilschritten (Umesterung der einzelnen Fettsäuren) und verläuft aus thermodynamischen Gründen nicht vollständig. Von daher schießen sich an die Synthese mehrere Reinigungsschritte an, in denen nicht vollständig umgesetztes Edukt, das Nebenprodukt Glycerin, der Katalysator, Wasser und weitere Verunreinigungen, die in Verbrennungsmotoren zu Schäden führen können, entfernt werden müssen. Die technische Norm DIN EN 14214 [1] beschreibt die Mindestanforderungen für Biodiesel in insgesamt 25 Parametern, darunter Fettsäuremethylestergehalt, Viskosität, Methanolgehalt, Gehalt an Glyceriden, Glycerin, Schwefel und weitere. Um diese Anforderungen zu erfüllen ist der Einsatz von Qualitätskontrolle unabdingbar. Die technischen Normen stützen sich dabei auf Prüfverfahren, welche auf aufwendigen chemischen und gaschromatographischen Analyseverfahren beruhen.



Laboranlage zur Biodieselproduktion

## Monitoring mittels Nahinfrarotspektroskopie

Für die Prozessüberwachung wird das in der Literatur [2, 3] bekannte Verfahren der Nahinfrarotspektroskopie für die Optimierung ausgewählter Qualitätsparameter bei der Biodieselsynthese untersucht. Dazu wurden die Spektren der Ausgangsstoffe Rapsöl und Methanol sowie eines kommerziellen Biodiesels als Produkt aufgezeichnet und sind in unten stehender Abbildung vergleichend dargestellt. Trotz großer Ähnlichkeit insbesondere der Spektren des Pflanzenöls und der Methylester, sind ausreichend große Bereiche vorhanden, in denen sich die spektralen Signaturen unterscheiden.

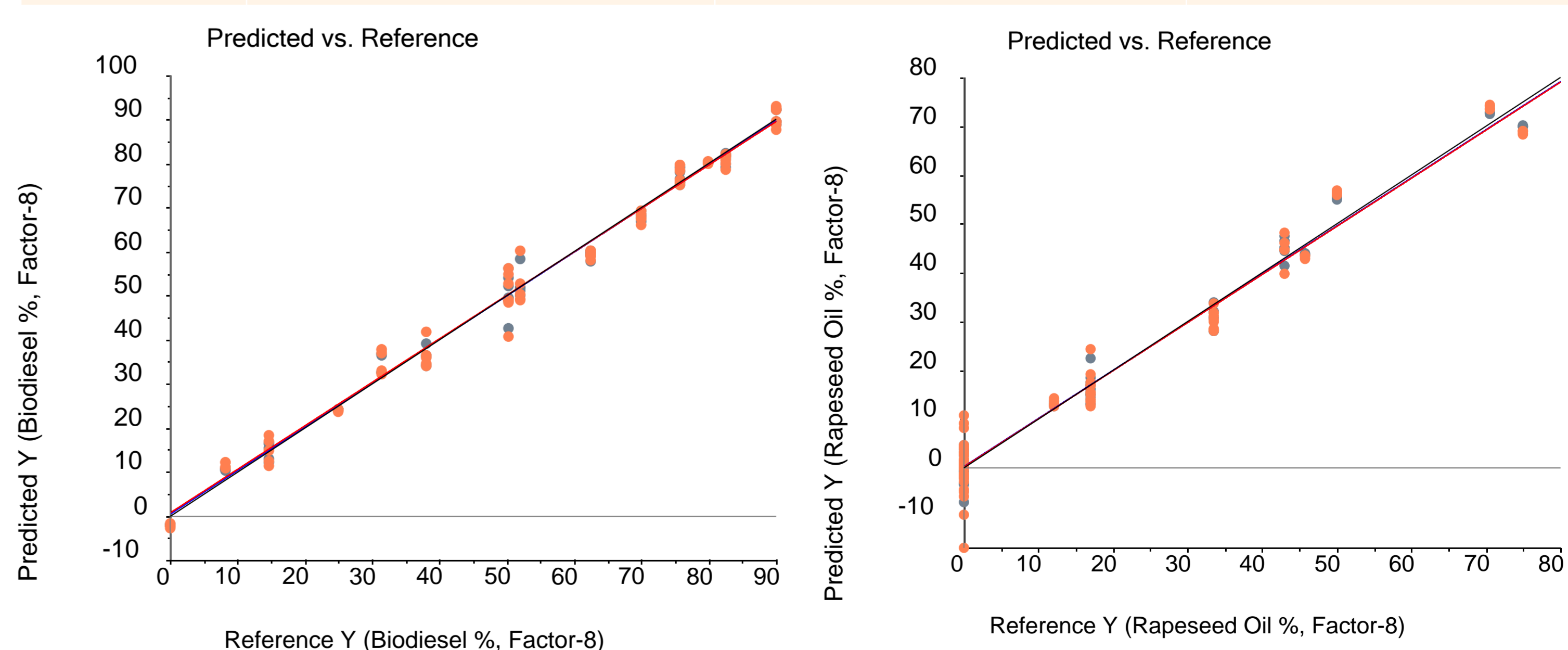


Absorptionsspektren der Reaktanden der Biodieselsynthese: Rapsöl, Methanol-Kaliumhydroxidgemisch und ein kommerzieller Biodiesel als Produkt.

Auch wurden definierte Mischungen aus den Ausgangsstoffen und Produkten im Rahmen eines statistischen Versuchsplans erzeugt und mit einem Infrarotspektrometer die spektroskopische Signatur aufgenommen. Auf Basis dieser Daten wurde Regressionsmodelle mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (PLS) erstellt. Mit diesen war es möglich die einzelnen Analyten zu quantifizieren.

Tabelle 1: Güteparameter der Kalibrierung der Hauptreaktanden der Biodieselsynthese aus Rapsöl und Methanol in definierten Mischungen (ohne Reaktion) mit NIR-Spektroskopie (1600 – 2000 nm) und PLS-Regression (Softwarepaket: The Unscrambler X, Vorverarbeitung: 1. Ableitung nach Savitzky-Golay und SNV, PLS2 mit 8 Faktoren)

| Analyt    | Regressionskoeffizient R <sup>2</sup> (Kalibrierung) | Root Mean Square Error of Cross Validation (RMSECV) | Bias   |
|-----------|--|---|--------|
| Biodiesel | 0,9918   | 3,0 %   | 0,032  |
| Methanol  | 0,9759   | 4,4 %   | -0,015 |
| Rapsöl    | 0,9849   | 4,2 %   | -0,024 |
| Glycerin  | 0,9169   | 1,0 %   | 0,006  |



- Quellen: [1] DIN Deutsches Institut für Normung e. V.: DIN EN 14214:2014 Flüssige Mineralölerzeugnisse – Fettsäuremethylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl – Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsche Fassung EN 41214:2012+A1:2014. Beuth Verlag, 2014, Berlin, [2] C. Undey, D. Low, J. C. Menezes, M. Koch: PAT Applied in Biopharmaceutical Process Development And Manufacturing: An Enabling Tool for Quality-by-Design. CRC Press. 1. Auflage 2012, London, New York S. 201 ff [3] R. Richard, B. Dubreuil, S. Thiebaud-Roux: On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors using near infrared spectroscopy L. Prat: Fuel 104 (2013), 318-325

Das Konzept kritische Qualitätsparameter bei der Biodieselherstellung mit einem kontinuierlichen Mikroreaktor mittels NIR-Spektroskopie zu regeln ist vielversprechend und soll auf seine Übertragbarkeit auf eine on-line Prozesssteuerung überprüft werden.

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch die FESTO AG und für die tatkräftige Unterstützung von Studenten der Hochschule Reutlingen im Rahmen von studentischen Projekten und Abschlussarbeiten.