

Dipl.-Ing. Irmela Kofler

Hochdruckveresterung höhermolekularer Fettsäuren

Thermodynamik, Kinetik, Reaktionstechnik und Prozessführung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades einer Doktorin der technischen
Wissenschaften erreicht an der

Technischen Universität Graz

in Zusammenarbeit mit

VTU Engineering GmbH



und

BDI BioDiesel International AG



Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer

Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technische Universität Graz

2010



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

.....

date

(signature)

Danksagung

Eine wissenschaftliche Arbeit in diesem Ausmaß ist im Alleingang nicht zu schaffen und bedarf der Unterstützung einer motivierten Arbeitsgruppe. Daher möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Erstellung meiner Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer, Vorstand des Institutes für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, der die Erstbegutachtung und Betreuung dieser Arbeit übernahm. Mit seiner Hilfe konnte die Brücke zwischen Industrieprojekt und wissenschaftlicher Arbeit gebaut werden.

Herrn Ao. Univ.-Prof. Mag. rer. nat. Dr. Phil. Martin Mittelbach, Institut für Chemie, möchte ich für das Übernehmen der Zweitbegutachtung meiner Arbeit danken.

Herrn Dipl. Ing Wolfgang Glasl, (technisch Verantwortlicher des Firmenprojekts), VTU Engineering, und Herrn Dipl. Ing. Dr.techn. Erich Jeitler, ehemaliger Mitarbeiter der Firma VTU Engineering danke ich für ihre wertvollen Ratschläge aus der Praxis.

Dem Geschäftsführer der VTU Engineering, Herrn Dipl. Ing. Dr. techn. Michael Koncar, danke ich für die zur Verfügung gestellten finanziellen und materiellen Mittel.

Den Mitarbeitern aus der F&E Abteilung Biofuels der Firma BDI Biodiesel International und dem Biodieselteam der Firma VTU Engineering möchte ich für die tatkräftige Unterstützung während vieler Arbeitsstunden danken.

Kurzfassung/ Abstract

Zur Erzeugung von Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) müssen preiswerte Einsatzstoffe verwendet werden, um die Produktion dieses Biotreibstoffes gegenüber der Herstellung von mineralischem Diesel wirtschaftlich konkurrenzfähig machen zu können. Mögliche Einsatzstoffe sind Abfallstoffe wie Altspeiseöl, Tierfett oder Nebenprodukte der Ölraffinerie. Weiterer Vorteil beim Einsatz dieser Rohstoffe ist, dass keine essbaren Rohstoffe eingesetzt und der Debatte „Food versus Fuel“ entgegen gewirkt werden kann. Diese Abfallstoffe enthalten einen hohen Anteil an freien Fettsäuren (Free Fatty Acids, FFA) bis zu 100Gew.-%, welche die Umwandlung zu FAME erschweren. Die bisher gängigste Methode Biodiesel herzustellen ist die basische Katalyse, die allerdings bei hohen Gehalten an FFA wirtschaftlich nicht eingesetzt werden kann. Die Hochdruckveresterung ist eine mögliche Alternative. Bisher ist kein großtechnisches Verfahren zur Biodieselherstellung aus diesen Einsatzstoffen bekannt. Der Schwerpunkt dieser Forschungsarbeit wurde auf das Hochdruckverfahren und seine großtechnische Anwendung gelegt. Die Aufgabe bestand darin, ein Hochdruckverfahren zur Produktion von Fettsäuremethylester dahingehend weiter zu entwickeln, dass jeglicher auf Öl basierender Einsatzstoff, unabhängig seiner Qualität, verarbeitet werden kann.

Im Labormaßstab konnten die prozessrelevanten Betriebsparameter Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und im Technikumsmaßstab verifiziert werden. Zur wirtschaftlichen Anwendbarkeit im großtechnischen Maßstab wurde die diskontinuierliche Reaktionsführung vom Labor im Technikum auf kontinuierliche Reaktionsführung umgestellt. Dafür war die Bestimmung der Kinetik zur Auslegung der Versuchsanlage notwendig. Eine Reaktion 2. Ordnung konnte den Reaktionsverlauf beschreiben.

Um die Ausbeute zu optimieren und normgerechten Biodiesel zu erzeugen wurde aus dem einstufigen kontinuierlichen Konzept ein zweistufiges kontinuierliches Konzept mit anschließender Destillation entwickelt. Die zweite Hochdruckstufe diente dazu die freien Fettsäuren auf unter 2Gew.-% zu reduzieren und einen Methylestergehalt über 90Gew.-% zu erreichen. Die Destillation diente zur Abtrennung der nicht umgewandelten Glyceride und freien Fettsäuren sowie anderer Störstoffe wie Phosphor und Schwefel, aber auch Polyethylen.

Um die Prozessparameter zu optimieren und die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen wurde zur Verkürzung der Verweilzeit ein heterogener Katalysator als Unterstützung der Veresterungs- und Umesterungsreaktion eingesetzt. Dadurch konnte die Verweilzeit sowohl in der ersten als auch in der zweiten Hochdruckstufe um 50% reduziert werden. In der Destillation wurde der Katalysator abgetrennt und konnte als Rückführstrom wieder im Hochdruckprozess eingesetzt werden. Um Fouling im Rohrreaktor zu vermeiden oder zeitlich hinaus zu zögern wurde durch Optimierung die Katalysatormenge minimiert.

Basierend auf den in dieser Forschungsarbeit gewonnenen Ergebnissen konnte das Engineering für zwei Industrieanlagen, die im Herbst 2010 in Betrieb genommen werden, durchgeführt werden.

Abstract

Biofuels contribute to the substitution of fossil fuel without creating more problems than they solve, problems like exploitation of natural resources. Since criticism has risen against establishing an agricultural industry growing crops for fuel – and thus wasting resources – we are asked to develop sustainable solutions. To avoid the standing debate “food vs. fuel” alternative raw materials for production of biodiesel (fatty acid methyl ester, FAME) are investigated. The profitability highly depends on the price of raw materials. Due to the rising costs of crops for biodiesel production a lot of producers cannot work cost-effectively any more. To make the biodiesel production economically competitive with the production of fossil fuel low cost raw material is needed. Such raw materials are used cooking oil, trap grease or byproducts of oil refining. But the challenge of processing these low cost raw materials is the high content of FFA (free fatty acids) up to 100wt%, which makes the transformation into methyl ester more difficult. The conventionally used method to produce biodiesel is the based on caustic catalysis of methyl ester formation. This method cannot be used economically in the case of raw materials with high content of FFA because of saponification and inactivation of the catalyst. The high pressure process is a possible alternative but an industrial process has not yet been launched. Subject of this PhD-Thesis is the investigation of the basics of high pressure esterification processes to support process scale up of biodiesel synthesis for any kind of fat based feed, independent of its quality.

In laboratory scale the key process parameters were determined and results were verified in a pilot plant. To make the industrial application more economic feasible the batch laboratory scale process data were validated with results from a continuous process in pilot plant scale. The kinetics and thermodynamics had to be worked out. A second order reaction fit best with the measured data and describes the reaction well.

To optimize the yield and to produce biodiesel according to the biodiesel standard a two step process was developed. The second step reduced the content of FFA to <2wt% and increased the content of methyl ester up to >90wt%. In a distillation unit the residual glycerides and FFA as well as the side components like sulphur or phosphate were removed from the reaction broth.

To optimize the key reaction parameters and to increase the profitability a heterogeneous catalyst was investigated. The catalyst reduced the residence time of the high pressure process in both steps by 50wt%. In the distillation unit the catalyst was removed from the product and could be reused in the high pressure reaction unit. The amount of catalyst could be reduced by 80%.

Based on data from the laboratory and pilot plant experiments the basic engineering for two industrial scale plants was possible.

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

Fachzeitschriften

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer:

Kinetik der Veresterung von freien Fettsäuren. In: Chemie Ingenieur Technik 81 (2009), Nr. 8, S. 1051

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer:

Kinetik der Veresterung von freien Fettsäuren, 5. Minisymposium Verfahrenstechnik, Tagungsband Minisymposium Verfahrenstechnik 5 (2009), S.186

Konferenzbeitrag:

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer

Synthesis of biodiesel with fat based feed of high content of free fatty acids. Aiche Annual Meeting 2009, Conference proceedings (2009), CD.

Vorträge bei wissenschaftlichen Veranstaltungen:

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer

Synthesis of biodiesel with fat based feed of high content of free fatty acids. Aiche Annual Meeting 2009, Nashville, USA, 8.-13. November 2009

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer

Kinetik der Veresterung von freien Fettsäuren. 5. Minisymposium der Verfahrenstechnik, Wien, 24.- 25. Juni 2009.

Posterpräsentation:

I. Kofler, W. Glasl, M. Siebenhofer:

Kinetik der Veresterung von freien Fettsäuren. ProcessNet Jahrestagung 2009, Mannheim, Deutschland, 8.-10. September 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Technik.....	6
2.1	Homogene Katalysatoren	7
2.1.1	Basenkatalysiert	7
2.1.2	Säurekatalysiert.....	8
2.2	Heterogene Katalysatoren.....	9
2.2.1	Erdalkali- und Metalle, Ionenaustauscherharze.....	9
2.3	Enzyme.....	10
2.4	Überkritische Flüssigkeiten.....	10
2.5	Im unter- und überkritischen Bereich mit heterogenen Katalysatoren	12
3	Aufgabenstellung	14
4	Einführung in das Fachgebiet	17
4.1	Einsatzstoffe und Produkte.....	17
4.1.1	Triglyceride	17
4.1.2	Fettsäuren	17
4.1.3	Katalysatoren.....	18
4.1.4	Methanol.....	19
4.1.5	Fettsäuremethylester (FAME)	20
4.1.6	Anforderungen an Biodiesel und seine Eigenschaften.....	21
4.1.7	Glycerin.....	23
4.1.8	Sonstige Nebenprodukte.....	23
4.2	Reaktionskinetik	23
4.2.1	Reaktionsordnung	23
4.2.2	Reaktionsgleichgewicht	26
4.2.3	Einfluss von Katalysatoren auf die Kinetik.....	28
4.2.4	Der Einfluss des Strömungsverhaltens im Rohrreaktor auf den Umsatz	28

5	Kinetik der Hochdruckveresterung höhermolekularer freier Fettsäuren	30
5.1	Einsatzstoffe	30
5.1.1	Rohstoffe	30
5.1.2	Reaktionspartner Alkohol.....	31
5.1.3	Katalysator.....	31
5.2	Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung	32
5.2.1	Beschreibung der Versuchsanlagen im Labormaßstab	32
5.2.2	Versuchsdurchführung der Hochdruckveresterung im Labormaßstab	34
5.2.3	Beschreibung der Versuchsanlage im Technikumsmaßstab	35
5.2.4	Versuchsdurchführung der Hochdruckveresterung im Technikumsmaßstab.....	36
5.2.5	Aufbereitung der Produkte für die nachfolgenden Analysen.....	41
5.3	Analytik.....	42
5.3.1	Titration zur Bestimmung der freien Fettsäuren.....	42
5.3.2	Bestimmung des Gehaltes an Methylester und Glyceriden	43
5.4	Übersicht der einzelnen Versuchsreihen.....	45
5.4.1	Versuchsreihen im 250ml und 2l Hochdruckautoklaven.....	45
5.4.2	Versuchsreihen in der Pilotanlage.....	46
5.5	Vorversuche zum Einsatz von NaOH und Mg-stearat als alternative Katalysatoren	48
5.5.1	Versuchsdurchführung im 2l Hochdruckautoklav mit NaOH als Alternative zu MgO	48
5.5.2	Versuchsdurchführung von NaOH als Alternative zu MgO im Technikum.....	50
5.5.3	Zusammenfassung der Versuche mit NaOH als Alternative zu MgO	53
5.5.4	Versuchsdurchführung im 250ml Hochdruckautoklaven mit Mg-Stearat als Alternative zu MgO .	54
5.6	Untersuchung der Prozessparameter der einstufigen Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator	56
5.6.1	Einstufige Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator.....	57
5.6.2	Zusammenfassung der Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator.....	60
5.6.3	Saure Veresterung unter Standardbedingungen im Labor	60
5.7	Bestimmung der Reaktionskinetik bei der Laborhochdruckveresterung von FFA.....	63
5.8	Verifizierung der Prozessparameter aus der Laborhochdruckveresterung im Technikum	69

5.8.1	Technikumshochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator	69
5.8.2	Zusammenfassung der Technikumshochdruckveresterung ohne Katalysator.....	73
5.9	Bestimmung der Reaktionskinetik bei der Technikumshochdruckveresterung von FFA	74
5.9.1	Qualitativer Vergleich der Laborversuche mit den Technikumsversuchen der Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit®	77
5.10	Diskussion der kinetischen und thermodynamischen Beschreibung der Hochdruckveresterung von FFA	80
5.11	Analyse der Zersetzungsprodukte während der einstufigen Technikumshochdruckveresterung	82
5.12	Prozessparameter der 2-stufigen Hochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator	84
5.12.1	2-stufige Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator	84
5.12.2	2-stufige Technikumshochdruckveresterung ohne Katalysator	86
5.12.3	Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Labor- und Technikumshochdruckveresterung ohne Katalysator	89
5.12.4	Optimierung der 2-stufigen Technikumshochdruckveresterung ohne Katalysator durch Verkürzen der Verweilzeit.....	91
5.12.5	Einfluss der Startkonzentration an FFA der 2. Stufe der Technikums-hochdruckveresterung auf den Reaktionsverlauf.....	94
5.12.6	Einsatz eines Katalysators in der 2. Stufe der Technikumshochdruck-veresterung.....	97
5.12.7	Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Technikumshochdruckveresterung mit Katalysator in der 2. Stufe.....	101
5.12.8	Analyse der Zersetzungsprodukte während der 2-stufigen Technikumshochdruckveresterung	102
5.12.9	2-stufige Technikumshochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Hochdruckstufen.....	103
5.12.10	Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Technikumshochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Stufen	107
5.12.11	Wirkungsweise des MgO bei der Hochdruckveresterung von FFA	108
6	Großtechnische Anwendung der Hochdruckveresterung hochmolekularer freier Fettsäuren (FFAs).....	110
6.1	Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung zur Umwandlung der noch nicht reagierten FFA und Glyceride und Aufreinigung des Produktes	111
6.1.1	Versuchsanlage zur sauren Vorveresterung und basischen Umesterung im Labormaßstab	111

6.1.2	Versuchsdurchführung zur sauren Vorveresterung für den Labormaßstab.....	112
6.1.3	Versuchsdurchführung zur basischen Umesterung für den Labormaßstab	112
6.1.4	Versuchsanlage zur sauren Vorveresterung und basischen Umesterung im Technikum	113
6.1.5	Versuchsdurchführung der sauren Vorveresterung im Technikum	113
6.1.6	Versuchsdurchführung der basischen Umesterung im Technikum.....	114
6.1.7	Versuchsanlage für die Destillation im Technikumsmaßstab.....	115
6.1.8	Versuchsdurchführung der Destillation im Technikum	115
6.2	Prozessschritte zur Weiterverarbeitung der hochdruckveresterten Einsatzstoffe zu Biodiesel	116
6.3	Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Labor	117
6.3.1	Saure Vorveresterung.....	117
6.4	Basische Umesterung	119
6.5	Basische Umesterung nach 2-stufiger Hochdruckveresterung.....	119
6.6	Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Technikum.....	120
6.6.1	2-stufige Hochdruckveresterung	121
6.7	Destillation der Produktproben	123
6.7.1	Destillation über Fallfilmverdampfer und anschließende KD nach dem kombinierten Prozess ...	124
6.7.2	Destillieren des einstufig hochdruckveresterten PFAD über die KD	125
6.7.3	Destillieren des 2-stufig hochdruckveresterten PFAD in der KD und anschließend im Fallfilmverdampfer	126
6.8	Neutralisieren des hochdruckveresterten PFAD mit NaOH und KOH.....	128
6.9	Neutralisieren des hochdruckveresterten Gemisches aus PFAD und Altspeiseöl mit Magnesiumoxid mit anschließender Destillation über den Fallfilmverdampfer	128
6.10	Neutralisieren des hochdruckveresterten PFAD mit Magnesiumoxid und anschließender Destillation über KD und Fallfilmverdampfer	130
6.11	Destillieren des überschüssigen Methanols	132
6.12	Versuchsserien zum Langzeitverhalten des 2-stufigen Hochdruckprozesses mit Katalysator	136
6.13	Der Einfluss des Strömungsverhaltens auf den Umsatz	137
7	Zusammenfassung.....	141
8	Anhang	1

8.1	Stoffdaten der Chemikalien	1
8.2	Ergänzende Analysenergebnisse	5
8.2.1	NaOH als Alternative zu MgO im 2l Hochdruckautoklav	5
8.2.2	NaOH als Alternative zu MgO im Technikum	6
8.2.3	Magnesiumstearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav	9
8.2.4	Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator	11
8.2.5	Saure Veresterung unter Standardbedingungen	12
8.2.6	Technikumshochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator	13
8.2.7	2-stufige Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator	14
8.2.8	2-stufige Technikumshochdruckveresterung ohne Katalysator	14
8.2.9	Einfluss der Startkonzentration an FFA der 2. Stufe der Technikumshochdruckveresterung auf den Reaktionsverlauf.....	14
8.2.10	Einsatz eines Katalysators in der 2. Stufe der Technikumshochdruckveresterung.....	16
8.2.11	2-stufige Hochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Technikumsstufen	16
8.2.12	Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Labor.....	17
8.2.13	Basische Umesterung nach 2-stufiger Hochdruckveresterung im Labor	20
8.2.14	Saure Vorveresterung und basische Umesterung Technikum.....	21

1 Einleitung

Die knapper werdenden Erdölreserven, die dadurch steigenden Treibstoffpreise und das Engagement zur Erreichung der Ziele des Kyoto-Protokolls intensivieren die Forschungsaktivitäten im Bereich alternative Treibstoffe. Zusätzlich treibt die EU-Richtlinie „2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor vom 23. April 2009“, die einen Mindestanteil an Biotreibstoffen von 10% für alle Otto- und Dieselmotoren für den Verkehrssektor bis Ende 2020 verlangt, die Produktion auch im Bereich Biodiesel voran. [1].

Die Verwendung von Pflanzenölen als Dieseltreibstoff wurde bereits vom Erfinder des Dieselmotors, Rudolf Diesel, erwogen. Im Rahmen der Pariser Weltausstellung 1900 betrieb er seinen ersten Motor mit Erdnussöl. Ende des 19. Jahrhunderts verfassten Nitsche und Wilson eine Biographie über Diesel. In diesem Werk hielten sie fest, dass „die Bandbreite und Leistung der Verbrennungskraftmaschinen nur von deren Treibstoffen abhängig sind“. Im Zuge der technischen Weiterentwicklung erfuhren Dieselmotoren einen in Bezug auf mineralische Treibstoffe hohen Optimierungs- und damit auch Spezialisierungsgrad. Zeitgleich ging die Universalität und damit auch die Verwendungsmöglichkeit von Pflanzenölen in den bestehenden Motortypen weitgehend verloren. Zahlreiche Motorentests in herkömmlichen Dieselmotoren mit Pflanzenölen beziehungsweise Mischungen aus pflanzlichen Ölen und Dieselöl als Treibstoff haben diesen Umstand bestätigt. Je nach Motortyp verhindern Ablagerungen im Bereich der Zylinderbuchsen, Kolben, Ventile und Einspritzdüsen einen störungsfreien Betrieb.

Eine Anpassung des Dieselmotors an den Treibstoff Pflanzenöl gelingt. In Bayern sind nach Angaben der Hersteller und Umrüster pflanzenöлтаuglicher Motoren rund 700 bis 800 Pkw mit Pflanzenöl als Kraftstoff im Einsatz. Es scheint aber dennoch aus Kostengründen zurzeit noch kein gangbarer Weg. Daher scheint die Anpassung des Treibstoffes an die bestehende Motortechnologie die erfolgversprechende Strategie zu sein. Solch eine Anpassung stellt die Herstellung von Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) dar. Die Umesterung von Pflanzenölen zu Biodiesel senkt deren Viskosität und macht ihn für den Gebrauch in Dieselmotoren einsatzfähig. Die Verwendung von Fettsäuremethylester in Dieselmotoren war Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten. Übereinstimmend wurde dabei festgestellt, dass FAME ohne Probleme in herkömmlichen Dieselmotoren verwendet werden kann. Der etwas geringere Heizwert des FAME im Vergleich zum Mineralöldiesel wird durch die höhere Dichte beim volumetrischen Dosieren des Treibstoffes nahezu kompensiert, sodass praktisch kein Leistungsabfall gegenüber dem Mineralöldiesel im Betrieb des Motors feststellbar ist. Die bei der Verwendung von chemisch unverändertem Pflanzenöl aufgetretenen Motorprobleme (Verkokungen, Ablagerungen, etc.) werden beim Betrieb mit FAME nicht beobachtet. Das Problem der Schmierölverdünnung tritt zwar ebenso wie beim Betrieb mit Pflanzenöl auf, führt aber laut Auskunft von Dieselmotorherstellern bei Dieselmotoren neuerer Bauart zu keinen nennenswerten Problemen.

FAME zeigt aggressives Verhalten gegenüber bestimmten Fahrzeuglackierungen, Innenbeschichtungen von Treibstofftanks und -schläuchen (z.B. Gummileitungen) sowie Dichtungsmaterialien.

Resistente Materialien sind auf dem Markt (z.B. Polyamid, Fluorkautschuk) verfügbar, entsprechende Adaptierungen im Bereich der Kraftstoffzuleitung beziehungsweise der Tankinnenlackierung müssen vom Motorhersteller durchgeführt werden. Wichtig für den problemlosen Betrieb in herkömmlichen Dieselmotoren ist eine gleichbleibende Qualität des FAME. Vor allem der Gehalt an nicht umgeesterten Bestandteilen des Pflanzenöles muss gering gehalten werden. Durch die Einführung einer bindenden Qualitätsnorm für FAME (ÖNORM C1190) hat Österreich weltweit als erstes Land eine entsprechende Voraussetzung geschaffen, und damit seine Vorreiterrolle im Bereich der Verwendung von Biodiesel gefestigt. Die durchwegs positiven Ergebnisse der Motorentests und die Normierung der Treibstoffqualität führten 1990 in Österreich zur Freigabe des FAME als Dieselmotorkraftstoffersatz für zahlreiche Traktordieselmotoren durch alle namhaften Traktorenhersteller. Der VW Golf Ecomatic war der erste Personenkraftwagen, der offiziell vom Hersteller die Freigabe für die Verwendung von Biodiesel erhielt. Biodiesel kann entweder in reiner Form oder dem Mineralöldiesel beigemischt in den Verkehr gebracht werden. Eine Beimischung bis zu 5 Volumsprozent ist ohne Kennzeichnungspflicht möglich und stellt für die österreichische Dieselflotte aus technischer Sicht kein Problem dar - eine Beimischung bis 5% ist gemäß Vereinbarung der Kraftfahrzeughersteller in jedem Fahrzeug einsetzbar (auch wenn für das jeweilige Fahrzeug keine Biodiesel-Freigabe besteht). Einige Tankstellen bieten auch Biodiesel in reiner Form an. Diese Art der Anwendung ist aus Sicht des Umweltschutzes zu begrüßen. Das Fahrzeug muss jedoch für den Einsatz von Biodiesel in unvermischter Form vom Fahrzeughersteller freigegeben sein. Informationsmöglichkeiten dazu bieten Freigabelisten im Internet [2]-[5].

Biodiesel erlangt als alternativer, ungiftiger, biologisch abbaubarer und erneuerbarer Treibstoff für Dieselmotoren immer mehr an Aufmerksamkeit. Das bei der Verbrennung von Treibstoff aus pflanzlichen Rohstoffen entstehende Kohlendioxid trägt nicht zum atmosphärischen Nettogehalt an CO₂ bei, da diese Treibstoffe aus Rohstoffen gewonnen werden, die selber durch Photosynthese entstanden sind [6]. Das bei der Verbrennung erzeugte Kohlendioxid bindet die Pflanze zuvor beim Wachstum. Die daraus resultierende neutrale Treibhausgasbilanz stellt einen großen Vorteil von Biodiesel gegenüber mineralischem Kraftstoff dar. Die Bandbreite der CO₂-Minderung reicht in den Studien von 25 bis 80Gew.-%. Die Unterschiede ergeben sich aus den differierenden landwirtschaftlichen Praktiken, den unterschiedlichen betrachteten Verfahrensabläufen und unter anderem auch aus der Qualität und Aktualität der Berechnungsgrundlagen zum Zeitpunkt der Erstellung [7].

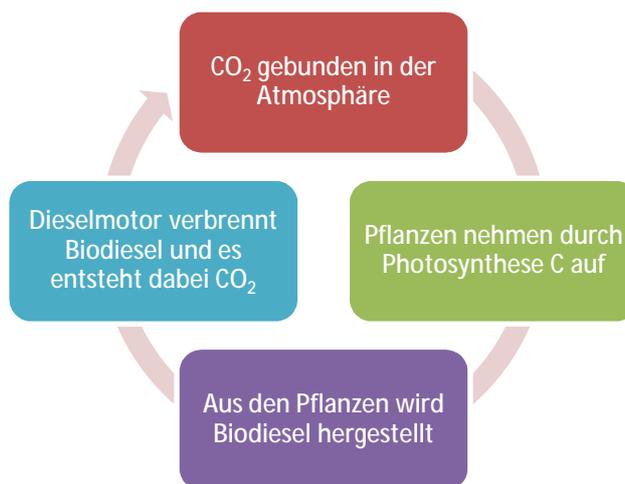


Abbildung 1-1: CO₂ Kreislauf von Biodiesel [8]

Doch nicht nur die positive CO₂-Bilanz spricht für den Einsatz von Biodiesel sondern auch der aufgrund seines Einsatzes geringere Ausstoß anderer Schadstoffe. Biodiesel enthält einen höheren Gehalt an Sauerstoff als fossiler Diesel und zeigt eine deutliche Reduktion in den Emissionen was Partikel, Kohlenstoffmonoxid, Schwefel, Aromaten, Kohlenwasserstoffe aber auch Rauch betrifft. Die Grafik in Abbildung 1-2 fasst das Emissionsverhalten von Biodiesel im Vergleich zu Mineralöldiesel (entspricht 0Gew.-%) zusammen. Bei CO-, HC- und Partikelemissionen liegt Biodiesel deutlich unter den Emissionswerten von Mineralöldiesel. Unbehandelter Biodiesel führt im Vergleich zu Mineralöldiesel lediglich zu einem erhöhten Ausstoß an NO_x-Emissionen. Setzt man allerdings einen Oxidationsstabilisator ein, sind auch die NO_x-Emissionen im Fall von Biodiesel niedriger als im Fall von Mineralöldiesel. Oxidationskatalysatoren werden in Fahrzeugen eingebaut, um dort CO und HC zu CO₂ und H₂O zu oxidieren, welche durch eine nicht komplette Verbrennung entstehen [9].

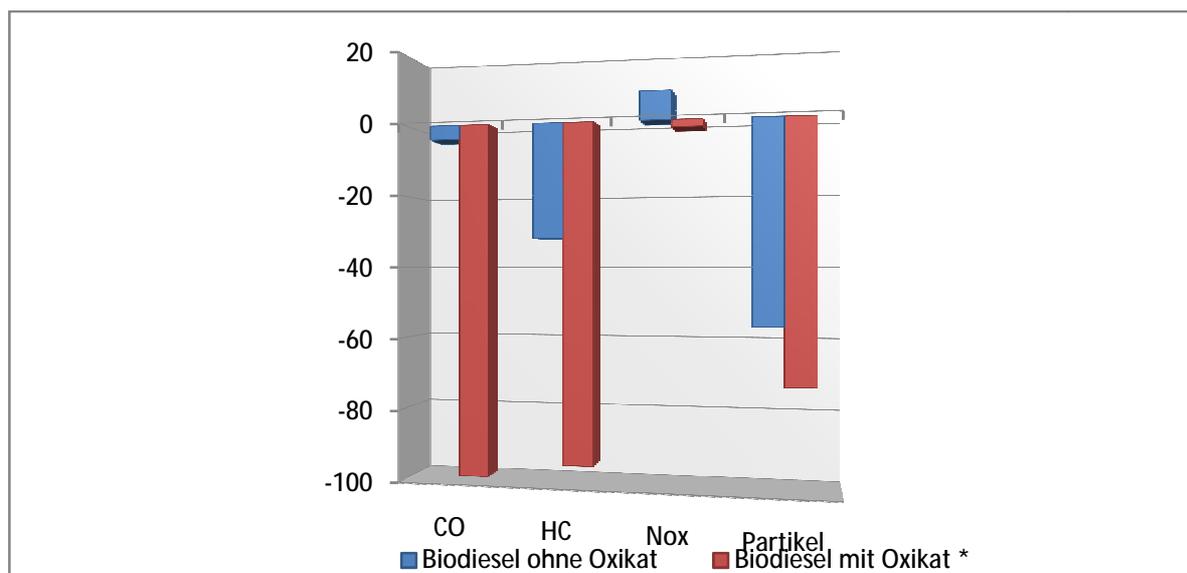


Abbildung 1-2: Emission von Biodiesel im Vergleich zu Mineralöldiesel (0%) [10]*Oxidationskatalysatoren

In den letzten drei Jahren bewegte sich die Thematik Biodiesel weg vom guten Ansehen die Lösung des Problems des CO₂-Ausstoßes im Transportwesen zu sein hin zum Image Biodiesel führe zur Ausbeutung der Natur und sei einer der Gründe für die Preissteigerung von Lebensmitteln und damit Mitschuld an den Hungersnöten in den Entwicklungsländern. Durch die Preissteigerung der Pflanzenöle wurde es für die Biodiesel-Hersteller schwierig konkurrenzfähig zu bleiben und alleine in Deutschland mussten im Jahr 2008 50% der Biodieselproduktionsanlagen Konkurs anmelden. Um den negativen Schlagzeilen entgegen zu wirken begann ein Umdenken. Es musste ein kostengünstiger und „ungenießbarer“ Rohstoff gefunden werden. Es ist unumstritten, dass Biodiesel dem Treibhauseffekt entgegen wirkt und dadurch das Erreichen der Ziele des Kyoto-Protokolls unterstützt [11].

Wenn für die Herstellung von Biodiesel Pflanzenöl als Rohstoff eingesetzt wird, nehmen die Kosten für den Rohstoff mehr als 70% der Biodieselproduktion ein. Dadurch ist Biodiesel wirtschaftlich nur schwer konkurrenzfähig mit fossilem Diesel [10] Die Zukunft liegt in der Herstellung von qualitativ hochwertigem Biodiesel aus allen möglichen Rohstoffen in Multifeedstock-Anlagen. Dieser Biodiesel soll in allen Beimischungsverhältnissen für alle Dieselmotoren und alle Klimaverhältnisse geeignet sein [12]. Die Herausforderung liegt aber nicht im Finden solcher Rohstoffe, das Angebot ist enorm, die Schwierigkeit liegt vielmehr darin, Verfahren zu entwickeln, jegliche Art von Rohstoff welcher auf Öl basiert, in Biodiesel umzuwandeln. Der Gebrauch von ungenießbaren Pflanzenölen, Tierfett, Abfallprodukten auf Ölbasis und Nebenprodukten in der Ölraffination kann die Kosten für die Herstellung von Biodiesel senken. PFAD (palm fatty acid distillate), Trap Grease (Fettabscheiderfett) und Altspeiseöl sind Beispiele für solche Niedrigpreisrohstoffe. Den Nachteil dieser Rohstoffe stellt allerdings meistens der hohe Anteil an freien Fettsäuren dar, der nach Standardveresterungsprozessen nur in kostenintensiven mehrstufigen Verfahren mit aufwändigen Nachbereitungsschritten und hohen Ausbeuteverlusten verarbeitet werden kann. Die Umesterung und Veresterung von Einsatzstoffen im unter- oder überkritischen Bereich stellt eine Verfahrensmöglichkeit dar, aus kostengünstigen Rohstoffen Biodiesel herzustellen. Mit überkritischem Methanol kann Biodiesel mit einer Reinheit von 99,8Gew.-% hergestellt werden, das Glycerin, das als Nebenprodukt anfällt weist eine Reinheit von 96,4Gew.-% auf. Unter diesen Bedingungen kann in einer 8000t/J-Anlage der Biodiesel um US\$ 0,52/l verkauft werden, in einer 80.000t/J-Anlage um US\$ 0,24/l und in einer 125000t/J-Anlage um US\$ 0,17/l [13]. Die ausschlaggebenden Schlüsselfaktoren für die Wirtschaftlichkeitsrechnung einer Biodieselanlage sind:

- der Rohstoffpreis,
- die Kapazität der Anlage,
- der Glycerinpreis und
- die Investitionskosten.

Mit überkritischen Alkoholen können auch kostengünstige Rohstoffe zu Biodiesel verarbeitet werden und stellen dadurch eine gute Konkurrenz für die herkömmlichen sauren und basischen Katalysatoren dar. Speziell beim Einsatz von Abfallstoffen mit hohem Anteil an FFA (Free Fatty Acids) stellt der überkritische Prozess eine technisch interessante und wirtschaftlich rentable Alternative dar [13]. Allerdings ist derzeit noch kein großtechnisches Verfahren entwickelt, um FAME unter Hochdruck herzustellen. Das Ziel dieser Forschungsarbeit war ein bereits bestehendes Verfahren so weit zu optimieren und zu adaptieren, dass damit großtechnisch jeglicher Rohstoff zu FAME umgewandelt werden kann.

Voraussetzung für den Einsatz von Biodiesel ist die Erreichung der Biodieselnormen, um eine gleichbleibende Produktqualität garantieren zu können. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der ÖNORM C 1190 und der europäischen Norm DIN EN 14214 sind in Tabelle 1-1 den Eigenschaften von Rapsölmethylester (nach herkömmlichem Standardverfahren hergestellt), Fettsäuremethylester (nach Hochdruckverfahren hergestellt), unbehandeltem Rapsöl und fossilem Diesel gegenübergestellt.

Eigenschaft	Einheit	C 1190	EN 14214	RME	FAME	Rapsöl	Diesel
Dichte (15°C)	[g/cm ³]	0,85-0,89	0,86-0,9	0,884	0,877	0,915	0,842
kin. Viskosität	[mm ² /s]	3,5 - 5,0	3,5 – 5,0	4,1	4,5	40,0	3,08
Flammpunkt	[°C]	>100	> 101	130	173	317	68
CFPP	[°C]	0 / -15	-	-9	4	+5	-7
CCR	[Gew.%]	< 0,05	< 0,3	< 0,01	<0,01	< 0,01	< 0,1
Cetanzahl	[-]	> 49	> 51	51		39	51,5
Schwefelgehalt	ppm	< 200	< 10	6	7	9	< 100
Heizwert	[MJ/kg]	-	-	37,1		36,0	42,9

Tabelle 1-1: Vergleich der chemisch – physikalischen Eigenschaften von RME (nach herkömmlichem Verfahren), FAME (nach Hochdruckverfahren), Rapsöl und Diesel mit den Biodieselnormen [10]

2 Stand der Technik

Der direkte Einsatz von unbehandelten pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten in Kraftmotoren bringt einige Nachteile mit sich. In Langzeitversuchen erkannte man, dass es beim direkten Einsatz von Pflanzenölen als Treibstoff zu Verkokungen und Verschluss der Injektoren des Motors, zum Steckenbleiben der Kolbenringe und zum Eindicken des Motorschmiermittels kommt. Der Hauptgrund dafür liegt in der viel höheren Viskosität von Fetten und Ölen als der von fossilem Diesel. Diese muss reduziert werden, um den Dieselmotoren keinen Schaden zuzufügen. Dafür gibt es folgende vier Methoden:

- Verdünnen mit Alkohol
- Pyrolyse
- Mikroemulgierung
- Umesterung/Veresterung

Die Umesterung bzw. Veresterung, je nachdem, ob Triglyceride oder freie Fettsäuren umgewandelt werden, sind die am häufigsten eingesetzten, für diese Forschungsaktivitäten relevanten und in diesem Kapitel näher beschriebenen Methoden [15]- [24]. Ester haben eine vergleichbare Viskosität wie fossiler Diesel, wobei unbehandelte Pflanzenöle 10-20mal höhere Viskositäten als fossiler Diesel aufweisen (Abbildung 2-1) [25].

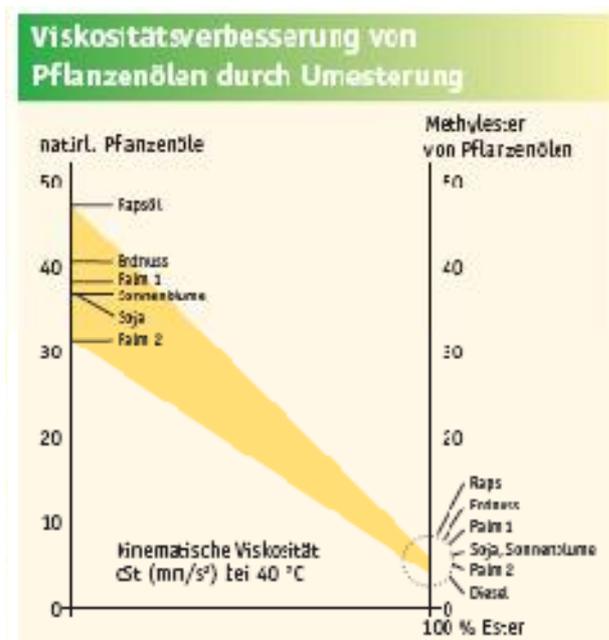


Abbildung 2-1: Gegenüberstellung der Eigenschaften von fossilem Diesel und Biodiesel [26]

Die in der größten Quantität hergestellten Ester sind die Methyl ester. Methanol wird aufgrund seines niedrigen Preises und der hohen Reaktivität, verglichen mit länger-kettigen Alkoholen, am häufigsten eingesetzt.

Die Umesterung und die Veresterung können ohne Katalysator nur bei hohen Temperaturen (>200°C), hohen Drücken und langen Reaktionszeiten (~10 Stunden) ablaufen. Die Zugabe eines Katalysators kann die Reaktion einerseits wesentlich beschleunigen und andererseits die Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck deutlich senken.

Je nach verwendetem Katalysator beziehungsweise je nach Prozessparameter unterscheidet man folgende 6 Umesterungs- bzw. Veresterungsverfahren:

- Umesterung mit homogenen basischen Katalysatoren
- Umesterung/Veresterung mit homogenen sauren Katalysatoren
- Umesterung/Veresterung mit heterogenen Katalysatoren
- Umesterung/Veresterung mit Enzymen
- Umesterung/Veresterung im überkritischen Bereich des Lösungsmittels (Alkohols) ohne Katalysator
- Umesterung/Veresterung im überkritischen Bereich des Lösungsmittels (Alkohols) mit heterogenen Katalysatoren

2.1 Homogene Katalysatoren

Von homogener Katalyse wird gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion der Katalysator und die reagierenden Stoffe in denselben Aggregatzuständen vorliegen. Homogene Katalysatoren können während der Reaktion umgewandelt werden und können störende Nebenprodukte bilden, die nach der Reaktion abgetrennt werden müssen [27].

2.1.1 Basenkatalysiert

Die basenkatalysierte Umesterung ist eine der gängigsten Methoden, um aus Triglyceriden Ester herzustellen. Falls jedoch der Anteil an freien Fettsäuren sehr hoch ist, werden diese mit dem basischen Katalysator zu Seifen umgewandelt und müssen nach der Reaktion abgetrennt werden. Dies bedeutet einen Abtrenn- und Waschschrift vom Reaktionsprodukt, einen beträchtlichen Ausbeuteverlust, wodurch der Vorgang unwirtschaftlich wird. Zusätzlich stellt der Verseifungsvorgang eine Neutralisation des Katalysators dar, wodurch dieser unwirksam wird. Der Rohstoff sollte frei von Säure und frei von Wasser sein, um die Seifenbildung und die Nebenreaktion zu freien Fettsäuren in Anwesenheit von Wasser zu vermeiden. In Abbildung 2-2 ist die Reaktion der Umesterung von Triglyceriden dargestellt.

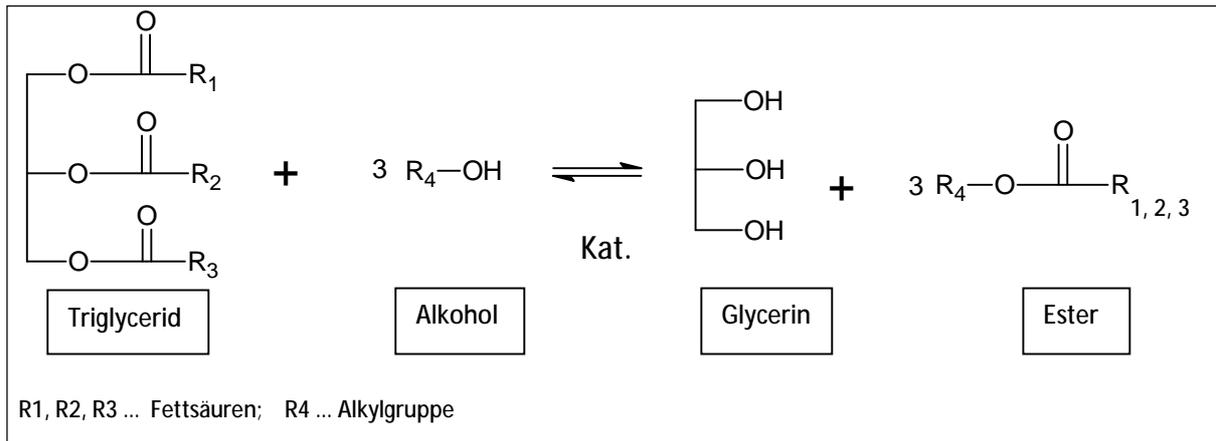


Abbildung 2-2: Darstellung der Umesterungsreaktion von Triglycerid mit Alkohol zu Glycerin und Ester [28]

Die Reaktionsbedingungen für die basische Katalyse liegen bei Temperaturen zwischen $T=25^{\circ}\text{C}$ und $T=100^{\circ}\text{C}$, Normaldruck und einem hohen Überschuss an Alkohol. Als basische Katalysatoren werden hauptsächlich Natrium-, Kaliumhydroxid und Natriummethanolat eingesetzt [19].

2.1.2 Säurekatalysiert

Die säurekatalysierte Umesterung und Veresterung werden bei Rohstoffen mit einem hohen Anteil an FFA eingesetzt. Mit basischen Katalysatoren würde es zu einer starken Seifenbildung kommen, die die Ausbeute und die Produktaufbereitung verschlechtern würden. Der Nachteil der säurekatalysierten Reaktion ist allerdings, dass diese um 4000mal langsamer abläuft, als die basisch katalysierte. Dies hat eine längere Verweilzeit zur Folge. Der größte Vorteil der säurekatalysierten Reaktion ist, dass sowohl die Umesterung als auch die Veresterung katalysiert werden kann. Die kostengünstigen Rohstoffe mit FFA Gehalten $\geq 6\text{Gew.}\%$ können dadurch vollständig in ihre Methylester umgewandelt werden. Die Reaktion der Veresterung ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

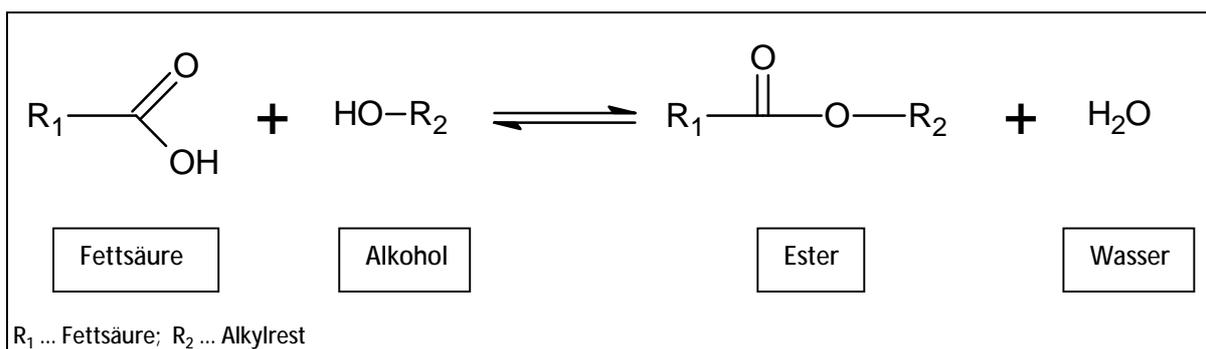


Abbildung 2-3: Darstellung der Veresterungsreaktion von freien Fettsäuren mit Alkohol zum Ester und Wasser [28]

Die Reaktionsbedingungen sind jenen der basisch katalysierten Reaktion sehr ähnlich. Die Reaktionstemperaturen liegen zwischen $T=70^{\circ}\text{C}$ und $T=120^{\circ}\text{C}$. Die Reaktion wird bei Normaldruck mit einem hohen Überschuss an Alkohol durchgeführt [29].

Je höher allerdings der Gehalt an FFA im Rohstoff ist, desto mehr Katalysator wird benötigt und oft ist ein mehrstufiges Verfahren unumgänglich. Die Folgen davon sind hohe Produktionskosten [30].

2.2 Heterogene Katalysatoren

Von heterogener Katalyse wird gesprochen, wenn bei einer chemischen Reaktion der Katalysator und die reagierenden Stoffe in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen [31]. Dadurch kann der Katalysator vom Reaktanten abgetrennt und für die Reaktion wieder eingesetzt werden.

2.2.1 Erdalkali- und Metalle, Ionenaustauscherharze

Aufgrund der höheren Erzeugungskosten von Biodiesel im Vergleich zu fossilem Diesel sucht man ständig nach Möglichkeiten, diese zu reduzieren. Eine Möglichkeit sieht man in der Verwendung von festen heterogenen Katalysatoren, die wiederholt eingesetzt werden können und somit zu einer Kostenreduktion führen. Hinzukommend kann sowohl die Umesterungs- als auch die Veresterungsreaktion durch die gleichen heterogenen Katalysatoren unterstützt und beschleunigt werden [28]. Dadurch ist weniger Prozessequipment notwendig. Zusätzlich entstehen im Gegensatz zur Verwendung von homogenen Katalysatoren keine Nebenprodukte, die entfernt und verarbeitet werden müssten, beides kostenintensive Prozessschritte. Vorwiegend werden Erdalkalimetalle wie Magnesiumoxid, Calciumoxid oder -hydroxid sowie Bariumhydroxid verwendet. Die Basizität steigt in folgender Reihenfolge $\text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$. Der Grund dafür liegt im steigenden Ionenradius und der damit verbundenen sinkenden Elektronegativität. Weiters sind die Oxide stärkere Basen als die Hydroxide. Je stärker basisch der Katalysator ist, desto besser ist seine katalytische Wirkung. Magnesium wirkt demzufolge am schwächsten basisch, löst sich allerdings am besten in Alkohol, was ein entscheidender Effekt für die Wirksamkeit eines Katalysators darstellt. Je besser löslich der Katalysator ist, desto besser katalytisch kann er wirken. Auch die Porengröße beeinflusst die Reaktivität. Je größer diese ist, desto mehr reaktive Oberfläche hat der Katalysator und desto besser wirkt er [32]- [41].

Es können aber nicht nur basische, sondern auch saure heterogene Katalysatoren wie z. B. WO_3/ZrO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$ für die Unterstützung der Veresterung und Umesterung eingesetzt werden [42].

Auch feste saure Ionenaustauscherharze können als Katalysatoren eingesetzt werden. Besonders erfolgreich für die Veresterung von FFA kommen polymere, makroporöse Harze mit freien Sulfonsäuregruppen zum Einsatz. Der molare Überschuss an Alkohol beträgt bevorzugt 10 bis 25 und die Temperaturen variieren zwischen $T=70^\circ\text{C}$ und $T=120^\circ\text{C}$. Der Systemdruck sollte mindestens dem Dampfdruck des verwendeten Alkohols entsprechen [43].

2.3 Enzyme

Die Katalyse der Umesterung und Veresterung von Fetten und Ölen mit Lipasen hat viele Vorteile. Die Reaktion kann unter milden Bedingungen hinsichtlich der Temperatur, pH- Wert und Druck durchgeführt werden. Da keine Verseifungsreaktion eintritt, kommt es leichter zur Phasentrennung, höherwertiges Glycerin wird gewonnen, und da keine Abtrennung des Katalysators erforderlich ist, kann auch das bei homogener Katalyse anfallende Waschwasser vermieden werden. Die Umesterung und die Veresterung werden vom gleichen Katalysator beschleunigt und es können auch langkettige oder verzweigte Verbindungen zu Ester verarbeitet werden. Dies ist mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren bei milden Reaktionsbedingungen nicht möglich [44].

Allerdings benötigen Lipasen längere Verweilzeiten. Dies bedeutet hohe Kosten. Eine Möglichkeit diesem Nachteil auszuweichen ist die Immobilisierung des Katalysators, wodurch der Katalysator mehrmalig eingesetzt werden kann. Aufgrund von zahlreichen laufenden Forschungsprojekten mit beachtenswerten Ergebnissen auf diesem Gebiet ist ein möglicher Einsatz von Lipasen in der Biodieselproduktion in naher Zukunft durchaus denkbar [10].

2.4 Überkritische Flüssigkeiten

Die katalysatorfreie Biodieselherstellung mit überkritischem Alkohol ist eine einfache und effektive Methode, aus Triglyceriden und FFA die jeweiligen Ester herzustellen. Sie erzielt aufgrund der gleichzeitigen Umesterung von Triglyceriden und Veresterung von FFA hohe Ausbeuten während kurzer Verweilzeiten. Zusätzlich wird nur eine Apparatur für beide Reaktionen benötigt, womit Equipmentkosten gespart werden können.

Eine Substanz verändert ihren Aggregatzustand von fest über flüssig nach gasförmig, je nach Temperatur und Druck. Sobald die Temperatur und der Druck über den kritischen Punkt ansteigen wird die Substanz zu einem überkritischen Fluid. Im überkritischen Zustand hat die Substanz eine höhere kinetische Energie, vergleichbar mit der eines Gases bei einer höheren Viskosität, vergleichbar mit der einer Flüssigkeit. Dadurch kann die Reaktivität verbessert werden, speziell bei der Verwendung einer protischen Flüssigkeit [45]. Wasser stellt die einfachste Form einer protischen Flüssigkeit dar. Doch auch Alkohole gehören zu den protischen Lösungsmitteln. Je kürzerkettig der Alkohol ist, desto stärker ausgeprägt ist der polare Charakter, wodurch der Einsatz von Methanol begünstigt wird [46].

Die Veresterung läuft schneller ab als die Umesterung. Eine Erklärung dafür ist, dass die FFAs in Alkohol besser löslich sind als die Triglyceride und es daher zum besseren Kontakt zwischen Fettsäuren und Alkohol kommt. Zusätzlich wirkt der Alkohol im überkritischen Bereich als saurer Katalysator und beschleunigt die Veresterung stärker als die Umesterung.

Weiters ist die Umesterung eine 3-Schritt Reaktion. Monoglyceride sind sehr stabile Zwischenverbindungen der Umesterung und nur schwer in die Ester umzuwandeln. In Abbildung 2-4 ist ein Reaktionsaufbau für die Umesterung und Veresterung im überkritischen Bereich dargestellt.

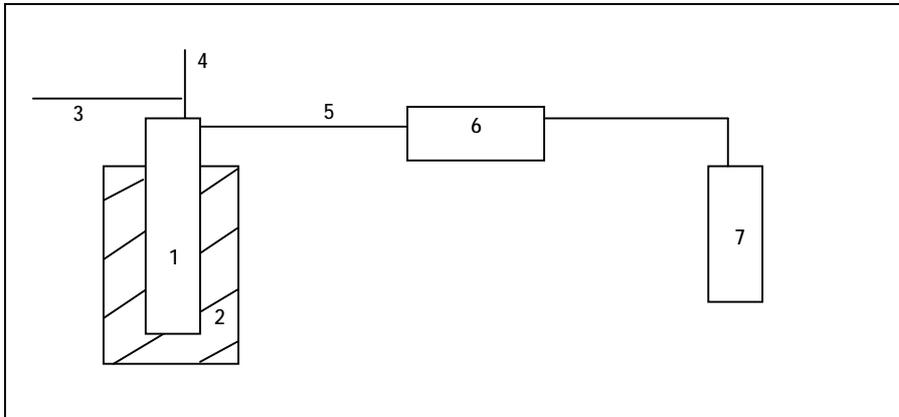


Abbildung 2-4: Reaktionsaufbau für die Umwandlung von Fetten und Ölen mit überkritischem Alkohol zum jeweiligen Ester, (1) Autoklav, (2) elektrischer Ofen, (3) Temperaturmesser, (4) Druckmesser, (5) Ausgang Produktstrom, (6) Kondensator, (7) Produktauffanggefäß [47]

Die Vor- und Nachteile der Umwandlung von Triglyceriden und FFA in ihre Methylester im überkritischen Bereich ohne Katalysator sind in Tabelle 2-1 aufgelistet und dem herkömmlichen Verfahren bei Standardbedingungen gegenübergestellt.

Bedingungen	Verfahren im überkritischen Bereich	Herkömmliches Verfahren
Katalysator	nein	Ja
Entfernung von Katalysator	nein	Ja
Entfernung von Nebenprodukten	nein	ja
Reaktionszeit	Sekunden-Minuten	Minuten-Stunden
Temperatur [°C]	200-400	50-80
Druck [bar]	100-200	1
Überschuss an Methanol	40-fach	5-fach
Empfindlichkeit gegenüber FFA	nein	ja
Empfindlichkeit gegenüber Wasser	nein	ja

Tabelle 2-1: Bedingungen für die überkritische und herkömmliche Umesterung und Veresterung [48]

Durch das Fehlen eines Katalysators, muss dieser nicht abgetrennt werden und es kommt zu keiner Bildung von Nebenprodukten. Die Reaktionszeit kann im überkritischen Bereich von mehreren Stunden auf einige Minuten reduziert werden. Durch den überkritischen Zustand von Methanol werden die Ölphase und Methanolphase einphasig und durch den besseren Kontakt der beiden Reaktanten kann die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Die Löslichkeit von Pflanzenöl in Methanol steigt pro Temperaturerhöhung um $T=10^{\circ}\text{C}$ um 2-3Gew.-%. Allerdings sind Bedingungen von $T=200^{\circ}\text{C}$ - $T=400^{\circ}\text{C}$ und Drücke von $p=45\text{-}65\text{MPa}$ notwendig. Je höher die Temperatur, desto schneller die Reaktionsgeschwindigkeit [45]- [54]. Bei Reaktionstemperaturen über $T=300^{\circ}\text{C}$ werden allerdings Nebenprodukte gebildet und es kommt zu Zersetzungsreaktionen. Um diese zu vermeiden, sollte die Reaktionstemperatur unter $T=300^{\circ}\text{C}$ gewählt werden [55]. Der Alkohol wird in einem 40-fachen stöchiometrischen Überschuss zugegeben. Die Einsatzstoffe auf Druck und Temperatur zu bringen benötigt mehr Energie als bei den herkömmlichen Verfahren. An die Anlagenausstattung werden strengere Anforderungen gestellt, was ebenfalls in höheren Kosten resultiert. Die Anwesenheit von FFA und Wasser stört die Reaktion im überkritischen Bereich nicht. Es können keine Seifen gebildet werden, was zu einer verringerten Ausbeute führen würde. Die Zugabe von bis zu 10.000ppm Wasser zur Reaktionsmischung beeinflusst die Ausbeute an FAME nicht [56]. Dadurch können kostengünstige Einsatzstoffe verwendet und auf aufwändige Vorbehandlungen verzichtet werden. Weiters müssen kein Katalysator und keine durch den Katalysator entstehenden Nebenprodukte entfernt werden, wodurch weniger Energie für den Prozess benötigt wird. Dies stellt einen einfacheren, umweltfreundlicheren und kürzeren Produktionsprozess bei Anwendung des überkritischen Verfahrens dar [47]- [62].

Enthält der Rohstoff ungesättigte Fettsäuren erhöht stufenweises Erwärmen der Reaktionslösung die Ausbeute an FAME. Bei hohen Temperaturen über $T=200^{\circ}\text{C}$ können ungesättigte Verbindungen Zersetzungsreaktionen eingehen und dem zu Folge nur einen geringeren Umsatz an FAME erzielen. Erwärmt man die Reaktionslösung allerdings stufenweise beginnend bei niedrigeren Temperaturen zwischen $T=100^{\circ}\text{C}$ und $T=170^{\circ}\text{C}$, setzen die Zersetzungsreaktionen noch nicht ein und die Umesterung zu FAME startet dennoch. Der gebildete FAME erhöht die Löslichkeit des Öles im Alkohol und dadurch die Umesterungsrate. Bei diesen Reaktionstemperaturen ist allerdings der Umsatz zu gering und die Temperatur muss stufenweise bis $T=320^{\circ}\text{C}$ erhöht werden, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Die Reaktionszeit bei Zersetzungstemperaturen der ungesättigten Verbindungen wird dennoch verkürzt und die Wahrscheinlichkeit der Nebenreaktionen verringert [63].

2.5 Im unter- und überkritischen Bereich mit heterogenen Katalysatoren

Durch die Verwendung eines heterogenen Katalysators wird die Reaktionszeit gesenkt und Methylester können bereits bei milderer Bedingungen unter dem überkritischen Zustand der Reaktionspartner hergestellt werden. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit erheblich.

Die katalysatorfreie Umwandlung von Fetten und Ölen im überkritischen Bereich des Alkohols funktioniert, wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, für die Umesterung langsamer als für die Veresterung. Bei Rohstoffen mit hohem Anteil an Triglyceriden beschleunigt die Zugabe eines basischen Katalysators die Umesterung. Die Reaktionsbedingungen können im Vergleich zu denen der katalysatorfreien Umwandlung im überkritischen Bereich milder eingestellt werden. Die Katalysatorkonzentration liegt zwischen 0,3Gew.-% und 5Gew.-% [64] die Reaktionstemperaturen liegen zwischen $T=200^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ und die Reaktionsdrücke zwischen $p=24$ und $p=240\text{bar}$. Der Überschuss an Methanol beträgt das 6- bis 36-fache bezogen auf die eingesetzte Ölmenge [65]. Die Reaktionsanordnung ist ident zu der in Abbildung 2-4 angegebenen Ordnung.

Für die erfolgreiche Anwendung dieser Verfahren ausschlaggebend ist die Erreichung der Biodieselnormen wie zum Beispiel der Euro Standard EN 14214. Dies garantiert eine gleichbleibende Produktqualität und ist die Voraussetzung reinen Biodiesel oder Biodiesel als Beimischung in den vorhandenen Dieselmotoren nahezu aller namhaften Autohersteller einsetzen zu können [66].

3 Aufgabenstellung

Die Aufgabe für diese Dissertation besteht darin, die Verfahrenstechnik für ein Hochdruckverfahren zur Produktion von Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester, FAME) zu beschreiben. Das Verfahren ist unter dem Namen „RepCat“ zum Patent angemeldet (Stand Beginn 2010). Der Arbeitsbericht „Heterogen-katalysierte Veresterung und Umesterung“ von Mittelbach und Madl [67] und der Artikel „Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils“ im JAOCS von G. J. Suppes [68] und ein bestehendes Verfahren aus der Dissertation „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Produktion von Fettsäuremethylester“ von E. Jeitler [10] dienen als Basis. Bei diesem Verfahrenskonzept werden unter Hochdruck $p > 50 \text{ bar}$ und bei Temperaturen $T > 200^\circ \text{C}$ Triglyceride und freie Fettsäuren (free fatty acids, FFA) gleichzeitig in die jeweiligen Methylester umgewandelt. Die Reaktion kann mit einem basischen heterogenen Katalysator beschleunigt werden. Der Anspruch, der bei diesem Verfahren an den Rohstoff gestellt wird, ist, dass der Anteil an freien Fettsäuren (FFA) $\leq 20 \text{ Gew.-%}$ beträgt. Weist der Rohstoff einen höheren Anteil an freien Fettsäuren auf, entspricht das Produkt nicht den Qualitätsanforderungen der Biodieselnormen.

Um bei der Biodieselherstellung mit fossilem Treibstoff wirtschaftlich konkurrenzfähig zu sein, ist das Naheliegendste die Rohstoffkosten zu senken. Für die Produktion in herkömmlichen Verfahren muss der Rohstoff aufwändig aufbereitet werden. Kostengünstige Rohstoffe wie Abfallstoffe (Altspeiseöl, Fettabscheiderfette) oder Nebenprodukte der Pflanzenölraffinerie (palm fatty acid distillate, PFAD) können einen Gehalt an freien Fettsäuren bis zu 100 Gew.-% haben. Bisher ist kein großtechnisches Verfahren zur Biodieselherstellung aus diesen Rohstoffen bekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, das bestehende Hochdruckverfahren dahingehend zu adaptieren, dass es auf Rohstoffe mit Konzentrationen an FFA bis zu 100 Gew.-% zur Umwandlung in FAME angewendet werden kann. Es soll der Mechanismus und die Reaktionskinetik der Hochdruckveresterung näher untersucht werden, um die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung des bestehenden Hochdruckprozesses anwenden zu können. In Folge dient dies als Grundlage für die Reaktordimensionierung und Betriebsmittelauswahl für ein neues Hochdruckverfahren. Es werden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Rohstoffe, wie sie später in der Großanlage zum Einsatz kommen werden, verwendet.

Für die unbehandelten Rohstoffe sollen die Prozessparameter bestimmt werden und mit einer Erweiterung um eine zweite Stufe die Ausbeute an FAME erhöht werden. Die Schwerpunkte, die es dabei abzuklären gilt, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Vorversuche zur Untersuchung der Katalysatoren: Im Vorfeld zu den Versuchen mit Rohstoffen mit hohem Gehalt an freien Fettsäuren wurde untersucht, ob zu dem bisher eingesetzten Katalysator alternative Katalysatoren gefunden werden können, die eine höhere Aktivität aufweisen. Es wurden Natriumhydroxid und Magnesiumstearat untersucht.
Bei Natriumhydroxid reichen laut Literaturangaben [69] ein Fünftel der an Magnesiumoxid eingesetzten Menge aus, um die gleiche Aktivität zu erzielen. Durch den Einsatz dieses Katalysators kann somit die Menge des Katalysators reduziert werden. Magnesiumstearat wurde deshalb untersucht, weil Magnesiumoxid zur Initiierung seiner Aktivität in seine Seifen umgewandelt werden muss. Man erwartet bei dem direkten Einsatz der Magnesiumseifen ebenfalls eine gesteigerte Aktivität.
- Prozessparameter: In Versuchsreihen im Laborhochdruckautoklaven sollen:
 - das stöchiometrische Verhältnis von Alkohol zu Rohstoff
 - die Verweilzeit
 - die Menge an Katalysator und
 - die Reaktionstemperaturals Prozessparameter für die Veresterung von FFA optimiert werden. Bei diesen Parametern wird aufgrund des hohen Energiebedarfs im Hochtemperatur- und Hochdruckbereich auf ein Optimum zwischen Wirtschaftlichkeit (Betriebskosten) und Ausbeute geachtet. Bei der Reaktionstemperatur und Verweilzeit müssen bei zu hohen Werten unvorteilhafte Zersetzungsreaktionen berücksichtigt werden. Bei der Wahl der Menge an Katalysator muss auf ein eventuelles Verschmutzen der Rohrbündel (Fouling) in den Rohrreaktoren geachtet werden. Beim Überschuss an Alkohol muss berücksichtigt werden, dass dieser aus Kostengründen wieder eingesetzt werden muss. Diese Aufbereitung und Rückgewinnung des überschüssigen Alkohols ist ebenfalls mit einem hohen Energieaufwand verbunden.
- Reaktionskinetik: Anhand der Labordaten soll die Reaktionskinetik bestimmt werden. Aus dem Konzentrationsverlauf der Einsatzstoffe werden Reaktionsordnung, Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie und Gleichgewicht(e) bestimmt.
- Reaktionsführung: mit der empirisch gewonnenen Reaktionskinetik wird eine kontinuierliche Reaktionsführung im Technikumsmaßstab entwickelt. Der Durchsatz wird von 2l im diskontinuierlichen Rührkessel auf 36l/h im kontinuierlichen Rohrreaktor gesteigert.
- Reaktionskinetik Technikum: parallel zu den Laborversuchen werden die Reaktionsordnung, die Reaktionsgeschwindigkeit und die Aktivierungsenergie für die Übertragung der Reaktion in den Technikumsmaßstab geprüft. Die Ergebnisse aus Labor und Technikum werden miteinander verglichen. Davon lassen sich Voraussagen für die großtechnische Anwendung ableiten.
- Einsatz eines Katalysators: die Hochdruckveresterung von freien Fettsäuren soll mit und ohne Katalysator durchgeführt werden.

- Zweistufiges Konzept: Es soll untersucht werden, ob die Ausbeute durch ein zweistufiges Verfahren erhöht werden kann. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der prozessbestimmenden Parameter entspricht der des einstufigen Konzeptes.
- Scaling vom Technikumsmaßstab auf eine Industrieanlage: Die Ergebnisse aus Labor und Technikum dienen als Grundlage zur Übertragung in den großtechnischen Anlagenmaßstab.

4 Einführung in das Fachgebiet

In diesem Kapitel werden die Grundlagen, auf denen die Durchführung dieser Forschungsarbeit basiert, zusammengefasst. Die Eigenschaften der Einsatzstoffe und Produkte werden erläutert und die Reaktionskinetik wird beschrieben. Die Schwerpunkte liegen auf der Bestimmung der Reaktionsordnung und der Berechnung der kinetischen Einflussgrößen wie der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors. Der Reaktionsumsatz wird in Abhängigkeit des Strömungsverhaltens berechnet.

4.1 Einsatzstoffe und Produkte

4.1.1 Triglyceride

Triglyceride sind feste, halb feste oder flüssige Glycerinester höherer Fettsäuren. Ester sind Verbindungen, die durch die Reaktion einer Sauerstoffsäure und eines Alkohols in einer Kondensationsreaktion durch Abspaltung von Wasser entstehen.

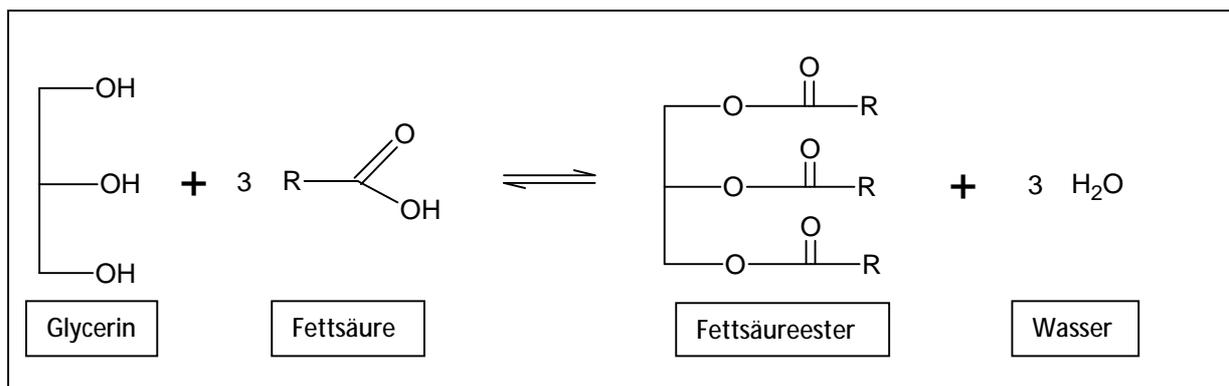


Abbildung 4-1: Darstellung der Kondensationsreaktion von Glycerin und Fettsäuren

Die physikalische Beschaffenheit der Fette und Öle wird durch die Kettenlänge und die Zahl der Doppelbindungen bestimmt. Längerkettige und gesättigte Fettsäuren unterscheiden sich von kürzerkettigen oder ungesättigten Fettsäuren durch einen höheren Schmelzpunkt [10].

4.1.2 Fettsäuren

Fettsäuren sind aliphatische Carbonsäuren mit nahezu ausschließlich unverzweigten Kohlenstoffketten. Fettsäuren bis 7 C-Atomen werden als niedere, solche mit 8-12 C-Atomen als mittlere und solche mit mehr als 12 C-Atomen als höhere Fettsäuren bezeichnet. Niedere Fettsäuren liegen flüssig vor, mittlere fest oder flüssig und höhere liegen fest vor. Mit zunehmender Zahl an C-Atomen steigen die intermolekular wirksamen Van der Waals-Kräfte, während die Flüchtigkeit abnimmt. Fettsäuren kommen in der Natur in freiem Zustand und als Ester (siehe Kapitel 4.1.1) vor [10], [73].

4.1.3 Katalysatoren

Katalysatoren werden zur Herabsetzung der Aktivierungsenergie eingesetzt. Folgende Katalysatoren wurden in auf ihre Reaktivität untersucht und sind in Tabelle 4-1 aufgelistet und im Folgenden erläutert.

Stoffdaten	MgO	C ₃₆ H ₇₀ MgO ₄	KOH	NaOH	H ₂ SO ₄
Molekulargewicht [g/mol]	40,32	591,27	56,11	39,997	98,08
Aggregatzustand	Fest	Fest	Fest	Fest	Flüssig
Dichte [g/cm ³] [25°C]	3,58	1,05	2,04	2,13	1,84
Schmelzpunkt [°C]	2852	140	360	322	10,4 (100%ige)
Siedepunkt [°C]	3600	-	1320	1388	279,6 (100%ige)

Tabelle 4-1: Stoffwerte der verwendeten Katalysatoren [74] - [85]

Magnesiumoxid ist ein weißer Feststoff der durch das Verbrennen von Magnesium entsteht. Weiters kann es durch Fällung bzw. durch die Erhitzung von Magnesiumverbindungen gewonnen werden. Beim Erhitzen von Magnesiumverbindungen (Carbonate) hängt die spätere chemische Eigenschaft von Magnesiumoxid von der Temperatur und dem Herstellungsverfahren ab. Bis zu einer Temperatur von ca. 800°C entsteht der so genannte Kauster. Das kaustisch gebrannte Magnesiumoxid zeichnet sich durch seine große Reaktionsfreudigkeit aus. Unter Zugabe von Wasser bildet sich die basische Suspension Magnesiumhydroxid. Magnesiumoxid wird vielfach in der Industrie eingesetzt. Es findet unter anderem Verwendung bei der Herstellung von feuerfesten und wärmespeichernden Materialien wie zum Beispiel Hochtemperatur-Keramikwerkstoffen oder Kochplatten aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und dem gleichzeitig guten elektrischen Isolationsvermögen [76]. In der Medizin wird es aufgrund seiner neutralisierenden Eigenschaft als Mittel gegen Magenübersäuerung eingesetzt. In der Lebensmittelindustrie ist Magnesiumoxid als Säureregulator zugelassen [77].

Magnesiumstearat ist das Magnesiumsalz der Stearinsäure. Es wird aus Fetten und Ölen unter Spaltung ihrer Glyceride mit Magnesiumoxid gewonnen. Magnesiumstearat wird in der pharmazeutischen Industrie als Hilfsmittel zur Tabletten- oder Granulatherstellung eingesetzt [78].

Kaliumhydroxid ist ein weißes, stark hygroskopisches Pulver. In Wasser löst es sich exotherm und bildet Kalilauge. Mit Kohlendioxid, zum Beispiel in der Luft, reagiert es zu Kaliumcarbonat. Verwendung findet es unter anderem in der Waschmittelfabrikation, zur Herstellung von Kaliumverbindungen in der Glas- und Farbstoffindustrie. In der Mikrosystemtechnik wird es als Ätzmittel eingesetzt [80].

Natriumhydroxid ist ein weißer hygroskopischer Feststoff. In Wasser löst es sich unter großer Wärmeentwicklung zur stark alkalischen Natronlauge auf (pH 14 bei $c = 1 \text{ mol/l}$). Mit dem Kohlendioxid der Luft reagiert es zu Natriumhydrogencarbonat und wird deshalb in luftdicht verschlossenen Behältern aufbewahrt. Natriumhydroxid wird hauptsächlich in Form von Natronlauge verwendet. Festes Natriumhydroxid ist ein wesentlicher Bestandteil von Abflussreinigern [82].

Schwefelsäure ist eine farblose, ölige und hygroskopische Flüssigkeit. Sie ist eine der stärksten Säuren und wirkt stark ätzend. Sie wird vor allem in der Düngemittelproduktion und zur Darstellung anderer Mineralsäuren, etwa der Salz- oder Phosphorsäure verwendet. Verwendung findet sie überwiegend als konzentrierte oder verdünnte wässrige Lösung [84].

4.1.4 Methanol

Methanol ist eine farblose, brennfähige, brennend schmeckende Flüssigkeit, die mit Wasser, anderen Alkoholen, Estern und den meisten organischen Lösungsmitteln mischbar ist. Als einfachster aliphatischer Alkohol stellt Methanol den industriell wichtigsten Alkohol dar. In der Natur kommt reines Methanol in Baumwollpflanzen und verschiedenen Gräsern sowie in ätherischen Ölen spurenweise vor. Methanol wurde zuerst durch trockene Destillation des Holzes gewonnen (Holzgeist). Heute wird Methanol großtechnisch bei der Synthesegasherstellung gewonnen. Die zu Methanol führenden Reaktionen



werden bei verschiedenen Temperaturen und Drücken katalytisch durchgeführt. In Tabelle 4-2 sind die wichtigsten Stoffdaten für Methanol zusammengefasst.

Stoffdaten	Einheit	Methanol
Molekulargewicht	[g/mol]	32,04
Dichte bei 25°C	[g/cm ³]	0,7869
Dynamische Viskosität bei 25°C	[mPas]	0,549
Siedepunkt bei 1 bar	[°C]	64,5
Verdampfungsenthalpie bei 1 bar	[kJ/kg]	1128,8
Flammpunkt	[°C]	10
Zündtemperatur	[°C]	455
Explosionsgrenze	[Vol-%]	6,0 – 36,5
MAK-Wert	[ppm]	200

Tabelle 4-2: Stoffdaten von Methanol [3] - [86]

4.1.5 Fettsäuremethylester (FAME)

FAME werden durch Umesterung von Fetten oder Ölen (Triglyceride) oder durch Veresterung von Fettsäuren mit Methanol hergestellt. Die Herstellungsmethoden sind in Kapitel 3 näher erläutert. Je nach Gehalt an Triglyceriden entsteht das Nebenprodukt Glycerin. Abhängig vom Fettsäuremuster des Ausgangsöles handelt es sich dabei um Fettsäuremethylester unterschiedlicher Kettenlänge [87].

FAME sind bei Raumtemperatur flüssig und ähneln in ihren Eigenschaften denen von fossilem Dieselkraftstoff (deshalb auch der Trivialname Biodiesel). Sie sind eine klare bis gelbliche Flüssigkeit mit geringem Eigengeruch. Die Estergruppen selbst sind ungiftig. Sie werden aber durch die Haut gut aufgenommen, was zu Gesundheitsproblemen führen kann.

Die in Tabelle 4-3 aufgelisteten Stoffwerte beziehen sich auf einen Fettsäuremethylester aus der alkalischen Umesterung von Rapsöl. Nicht verfügbare Daten wurden durch Reinstoffdaten von Ölsäure-Methylester (Methyloleat MEO, $C_{19}H_{36}O_2$) ergänzt.

Stoffdaten	Einheit	FAME
Molekulargewicht	[g/mol]	296
Dichte bei 15°C	[g/cm ³]	0,884
Dynamische Viskosität bei 20°C	[mPas]	6,9
Schmelzpunkt _{MEO}	[°C]	-20
Siedepunkt bei 1 bar	[°C]	ca. 340°C
Verdampfungsenthalpie _{MEO} bei 340°C	[kJ/kg]	215
Spezifische Wärmekapazität bei 20°C	[kJ/kgK]	2,0
Flammpunkt	[°C]	135
Heizwert	[MJ/kg]	37,1

Tabelle 4-3: Stoffdaten für Rapsölmethylester [10]

4.1.6 Anforderungen an Biodiesel und seine Eigenschaften

Cetanzahl

Die Cetanzahl stellt ein Maß für die Zündwilligkeit von Dieseldieselkraftstoff dar. Das Cetan ist ein langkettiger Kohlenwasserstoff mit 16 Kohlenstoffatomen und zündet unter dem Einfluss von hohen Temperaturen und hohem Druck besonders gut, ohne dabei eine Zündquelle zu benötigen. Cetan ist damit der ideale Treibstoff für Dieselmotoren und erhält als Referenzkraftstoff eine Cetanzahl von 100.

Je höher die Cetanzahl eines Dieseldieselkraftstoffs ist, umso besser laufen Zündung und Verbrennung ab. Handelsübliche Dieseldieselkraftstoffe weisen eine Cetanzahl von 50 bis 52 auf, durch den Zusatz von Zündbeschleunigern werden Werte von 53 bis 54 erreicht. Biodiesel ist hier von Natur aus im Vorteil, denn die Hauptbestandteile von Biodiesel ähneln dem Cetan. Daher hat Biodiesel von Natur aus eine Cetanzahl von 56 bis 58, erfüllt also auch ohne Zusatz von Additiven die Forderung der Motorenhersteller nach qualitativ hochwertigen Treibstoffen mit guten Zündeigenschaften [10].

Schwefelanteil

Während bei schwefelarmen Dieseldieselkraftstoffen der Schwefelanteil mit hohem Energieaufwand unter zusätzlicher CO₂-Emission und Verlust der Eigenschmierfähigkeit in der Raffinerie gesenkt wird, ist Biodiesel von Natur aus schwefelarm [10].

Schmierfähigkeit

Biodiesel hat eine sehr gute Eigenschmierfähigkeit. Versuche haben ergeben, dass Biodiesel die in der Mineralöl-Diesel-Norm festgelegten Werte weit überschreitet [10].

Verbrennung

Das Biodieselmolekül enthält ca. 11 Prozent Sauerstoff. Dieser Sauerstoffanteil führt zu einer besseren Verbrennung und damit zu deutlich weniger Ruß. Die kraftstoffbedingten Rückstände im Motorinneren werden deutlich reduziert [10].

Flammpunkt

Biodiesel nach DIN EN 14214 hat einen Flammpunkt von über 110 °C und weitere Merkmale, die ein geringes Gefährdungspotential ausweisen. Damit stellt Biodiesel kein Gefahrgut dar. Dadurch ergibt sich für die Lagerung, den Transport und den Umgang mit Biodiesel ein großer Vorteil gegenüber Mineralöl-Diesel [10].

Giftigkeit

Gelangt Biodiesel beim Einsatz unbeabsichtigt in die Umwelt, nehmen Organismen kaum Schaden. Biodiesel befindet sich in der Wassergefährdungskategorie (WGK) 1, ist also schwach wassergefährdend [10].

Stoffdaten	Einheit	Minimum	Maximum
FAME-Gehalt	Gew.-%	96,5	-
Dichte bei 15°C	kg/m ³	860	900
Viskosität bei 40°C	mm ² /s	3,50	5,00
Flammpunkt	°C	101	-
Schwefelgehalt	mg/kg	-	10,0
Conradson (CCR, 10%)	Gew.-%	-	0,30
Cetanzahl	-	51,0	-
Aschegehalt (Sulfat)	Gew.-%	-	0,02
Wassergehalt	mg/kg	-	500
Gesamtverschmutzung	mg/kg	-	24
Kupferkorrosion (3h bei 50°C)	-	Klasse 1	
Oxidationsstabilität, 110°C	Stunden	6,0	-
Neutralisationszahl	mg _{KOH} /g	-	0,50
Linolensäuremethylester	Gew.-%	-	12,0
FAME mit > 3 DB	Gew.-%	-	1
Methanolgehalt	Gew.-%	-	0,20
Monoglyceridgehalt	Gew.-%	-	0,80
Diglyceridgehalt	Gew.-%	-	0,20
Triglyceridgehalt	Gew.-%	-	0,20
Freies Glycerin	Gew.-%	-	0,02
Totales Glycerin	Gew.-%	-	0,25
Alkalimetalle (Na + K)	mg/kg	-	5,0
Erdalkali (Ca + Mg)	mg/kg	-	5,0
Phosphorgehalt	mg/kg	-	4,0

Tabelle 4-4: Stoffwerte die Fettsäuremethylester nach der Norm DIN EN 14214 erfüllen muss [88]

4.1.7 Glycerin

Glycerin ist der Trivialname und die gebräuchliche Bezeichnung von Propan-1,2,3-triol. Glycerin ist bei Raumtemperatur eine farb- und geruchlose viskose und hygroskopische Flüssigkeit, die süßlich schmeckt.

Bei der Biodieselherstellung aus Rohstoffen mit 100Gew.-% an freien Fettsäuren entsteht kein Glycerin als Nebenprodukt. Die Rohstoffe sind aber selten frei von Triglyceriden und sobald diese im Rohstoff enthalten sind, kommt es auch zur Bildung von Glycerin als Nebenprodukt. Je nach Anteil an Triglyceriden im Rohstoff können bis zu 10Gew.-% Glycerin entstehen. Dieses Glycerin kann in entsprechenden Reinigungsschritten bis auf pharmazeutische Qualität gereinigt werden [10].

Unter anderem ist der wasserbindende Stoff in Kosmetikartikeln als Feuchtigkeitsspender enthalten; es wird als Frostschutzmittel, Schmierstoff, Weichmacher und Süßungsmittel verwendet und wird bei der Herstellung von Kunststoffen, Microchips, Farbstoffen sowie Zahnpasta und Medikamenten eingesetzt [89].

4.1.8 Sonstige Nebenprodukte

Sonstige Nebenprodukte werden bei dem Hochdruckverfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylester nicht gebildet. Die bei den herkömmlichen Verfahren angewandten Katalysatoren können nicht wiedereingesetzt werden und müssen daher abgetrennt werden. Durch diese Verfahrensschritte fallen Nebenprodukte an. Bei dem Hochdruckprozess bleibt der Katalysator im Sumpf der Destillationskolonne und wird als Recyclestrom wieder im Prozess eingesetzt. Dadurch kann auch der Katalysator wieder eingesetzt werden. Durch das Rückführen des Sumpfproduktes aus der Destillation kann auch die Ausbeute erhöht werden.

4.2 Reaktionskinetik

[90] - [95]

Die Reaktionskinetik beschreibt den zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen und die dafür charakteristischen Einflussgrößen.

4.2.1 Reaktionsordnung

Die Ermittlung der Reaktionsordnung erfolgt analytisch oder graphisch vorzugsweise nach der Differenzenmethode (Gleichung 1 bis 4). Bei der graphischen Methode wird nach Gleichung 2 $-\ln(r)$ gegen $\ln(c)$ aufgetragen. Die Steigung der Geraden gibt die Reaktionsordnung n an. Aus dem Ordinatenabschnitt wird die Geschwindigkeitskonstante k berechnet.

$$r_A = -k * c_A^n$$

Gleichung 1

$$-\ln(r_A) = \ln k + n * \ln c_A \quad \text{wobei} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$-r_A = \frac{(c_1 - c_2)}{(t_2 - t_1)} \quad \text{und} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$c_A = \frac{(c_1 + c_2)}{2} \quad \text{Gleichung 4}$$

ist.

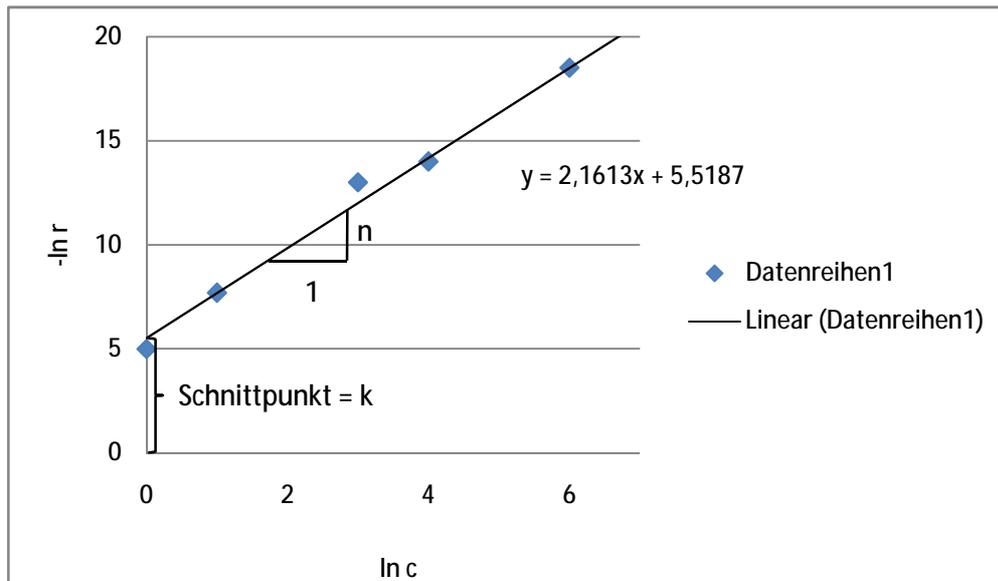


Abbildung 4-2: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante mit der Differenzenmethode

Diese Methode gilt nur zur Bestimmung der Reaktionsordnung für Reaktionsführung bei konstanter Reaktionstemperatur. So wird beispielsweise die Konzentrationsänderung während des Aufheizvorganges für die Reaktionsdurchführung bei höheren Temperaturen nicht miteinbezogen. Die Messwerte werden ab Erreichen der angestrebten Reaktionstemperatur berücksichtigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Veränderung der Temperatur beeinflusst. Diese Gesetzmäßigkeit beschreibt die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 5 und in logarithmierter Form Gleichung 6) [90].

$$k = k_0 * e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 6}$$

Weiters soll herausgefunden werden, welcher Reaktionsordnung die gesamte Reaktion, die Aufheizzeit miteinbezogen, folgt. Daher muss die Temperatur in eine Temperatur-Zeit-Funktion umgewandelt werden, woraus sich für k folgende Gleichung ergibt:

$$k = k_0 * e^{\frac{-E_A}{R \cdot f(T,t)}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Für die Hochdruckveresterung von Einsatzstoffen mit hohem Gehalt an FFA wird der Alkohol als Reaktionspartner in molarem Überschuss zugegeben. Aus diesem Grund unterliegt die Konzentration des Alkohols einer vernachlässigbaren Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit und die Umwandlung der FFA in die jeweiligen Produkte folgt für den Fall einer irreversiblen Reaktion:



für $n = 2$ folgende Gleichung [91]

$$-r_A = -\frac{dc_A}{dt} = kc^2_A = kc^2_{A,0}(1 - X_A)^2 \quad \text{Gleichung 9}$$

Nach Integration und Mitberücksichtigung der Aufheizkurve erhält man Gleichung 10 zur Beschreibung einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung:

$$c_{FFA} = \frac{1}{\frac{1}{c_{FFA,0}} + A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot f(T,t)}} \cdot t} \quad \text{Gleichung 10}$$

$c_{FFA,0}$... Konzentration der freien Fettsäuren, Ergebnis der Eingangsanalyse von PFAD [Gew.-%]

c_{FFA} ... Endkonzentration an freien Fettsäuren [Gew.-%]

A ... Häufigkeitsfaktor [abhängig von der Reaktionsordnung]

E_A ... Aktivierungsenergie [kJ/kmol]

R ... allgemeine Gaskonstante; [8,314kJ/kmol*K]

$f(T,t)$... Funktion der Temperaturkurve [K]

Der Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A werden iterativ berechnet. Dafür werden diese beiden Größen solange variiert bis das Quadrat der Differenz zwischen gemessener und berechneter Ausgangskonzentration an FFA ein Minimum wird.

Allerdings handelt es sich bei der Hochdruckveresterung von FFA um eine reversible Reaktion wie sie in Gleichung 11 dargestellt ist.



Daraus folgt für $n=2$

$$-r_A = k_1 c^2_A - k_2 c^2_R \quad \text{Gleichung 12}$$

Integriert ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A}\right) = 2k_1\left(\frac{1}{X_{Ae}} - 1\right)c_{A,0}t \quad \text{Gleichung 13}$$

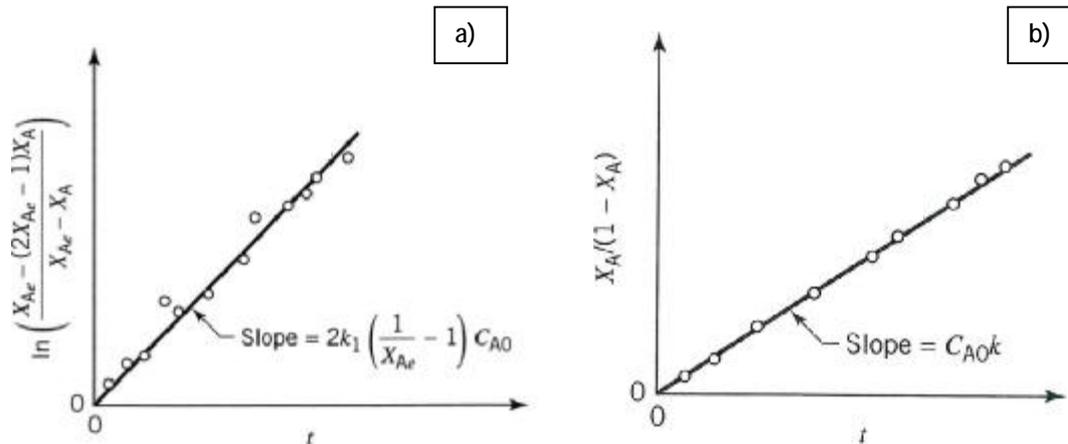


Abbildung 4-3: Überprüfung der Übereinstimmung von gemessenen Werten für eine Reaktion 2. Ordnung im Fall a) reversibel und im Fall b) irreversibel [91]

4.2.2 Reaktionsgleichgewicht

Chemische Reaktionen streben einem dynamischen Gleichgewicht zu. Es liegen dann sowohl Reaktanten als auch Produkte vor, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches jedoch bleibt konstant. Wenn ein Reaktor gebaut wird, ist es vom wirtschaftlichen Standpunkt aus unerlässlich über das Gleichgewicht der Reaktion und wie man es beeinflussen kann Bescheid zu wissen. Bereits bei der Planung muss berücksichtigt werden, ob das Gleichgewicht durch zum Beispiel Aufheizen oder Kühlen gesteuert und dadurch die Ausbeute erhöht werden kann. Alle Prozesse laufen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in Richtung minimaler Freier Enthalpie G des Systems ab. Über die Ermittlung der freien Reaktionsenthalpie oder der Gleichgewichtskonstante einer Reaktion ist man in der Lage, das Ausmaß des Reaktionsablaufes zu beurteilen. Die Freie Reaktionsenthalpie wird durch Gleichung 14 beschrieben [92].

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln K = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ \quad \text{Gleichung 14}$$

In Tabelle 4-5 ist die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von $\Delta_R G^\circ$ bzw. K dargestellt.

Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ [kJ/mol]	Gleichgewichtskonstante K_{298}	Reaktionsablauf
$\Delta_R G^\circ < -60$	$> 10^{10}$	Vollständig
$-60 < \Delta_R G^\circ < 0$	$1 < K < 10^{10}$	Produkte überwiegen im Glg.
$0 < \Delta_R G^\circ < 60$	$1 > K > 10^{10}$	Edukte überwiegen im Glg.
$\Delta_R G^\circ > 60$	$K < 10^{10}$	Keine Reaktion

Tabelle 4-5: Zusammenhang zwischen dem Reaktionsablauf und der Freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ sowie der Gleichgewichtskonstante K [92]

Im Gleichgewicht wird $\Delta_R G = 0$, aus Gleichung 14 wird damit

$$RT \ln K = -\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ \quad \text{Gleichung 15}$$

Mit dieser Gleichung werden thermodynamische Messwerte mit der chemisch bedeutsamen Gleichgewichtskonstante K verknüpft.

Für $\Delta_R H^\circ > 0$ liegt eine endotherme Reaktion vor und Reaktionen sind für $\Delta_R S > 0$ endotherm reversibel.

Für $\Delta_R H^\circ < 0$ liegt eine exotherme Reaktion vor und Reaktionen sind für $\Delta_R S > 0$ irreversibel.

Für $\Delta_R H^\circ < 0$ liegt eine exotherme Reaktion vor und Reaktionen sind für $\Delta_R S < 0$ exotherm reversibel.

Mit der Annahme, dass die Temperaturabhängigkeit von $\Delta_R H^\circ$ vernachlässigbar ist, kann über die Van't Hoff'sche Reaktionsisobare (Gleichung 16) die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante berechnet werden.

Nach dem Prinzip von Le Chatelier (Prinzip des kleinsten Zwanges – übt man auf ein System im Gleichgewicht eine Störung aus, reagiert das System so, dass die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist) ist zu erwarten, dass bei Erhöhung der Temperatur endotherm reversibler Reaktionen die Produkte begünstigt werden, während bei exotherm reversiblen Reaktionen eine Temperaturerhöhung eine Verminderung der Produkte im Gleichgewicht bedingt. Die Temperaturerhöhung verschiebt bei endotherm reversiblen Reaktionen die Gleichgewichtszusammensetzung zugunsten der Produkte. Analog begünstigt eine Temperaturabnahme die exotherme Teilreaktion. Die Van't Hoff'sche Reaktionsisobare gibt die Steigung der Gleichgewichtskonstante (genauer gesagt von $\ln K$) als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck an [93].

$$\frac{d \ln K}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta_R H^\circ}{R} \quad \text{Gleichung 16}$$

Für die gleiche Annahme lässt sich daher aus 2 Gleichgewichtskonstanten bei 2 unterschiedlichen Temperaturen nach Gleichung 17 über die Van't Hoff'sche Reaktionsisobare (Gleichung 13) $\Delta_R H^\circ$ berechnen.

$$\ln K_x = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT_x} - \frac{T \Delta_R S^\circ}{RT} \quad \text{Gleichung 17}$$

$$\frac{(\ln K_2 - \ln K_1) * R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \Delta_R H^\circ \quad \text{Gleichung 18}$$

4.2.3 Einfluss von Katalysatoren auf die Kinetik

Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, ohne dabei selbst verbraucht zu werden. Dies geschieht durch Herabsetzung der Aktivierungsenergie. Katalysatoren ändern die Kinetik chemischer Reaktionen, ohne deren Thermodynamik zu verändern. Sie beschleunigen die Hin- und Rückreaktion gleichermaßen und ändern somit bei gleicher Temperatur nichts am Gleichgewicht einer Reaktion.

Eigenschaften eines Katalysators:

- beschleunigt eine Reaktion (erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit),
- verringert die Aktivierungsenergie,
- wirkt selektiv (bestimmte Reaktionen benötigen bestimmte Katalysatoren),
- bleibt nach der Reaktion unverändert [27] - [31]

Die Herabsetzung der Aktivierungsenergie wird in zwei Reaktionsdiagrammen (Abbildung 4-4) dargestellt. Das linke Diagramm zeigt den zeitlichen Reaktionsverlauf ohne Katalysator für eine vorgegebene Aktivierungsenergie. Das rechte Diagramm zeigt die gleiche Reaktion mit Katalysator. Die Aktivierungsenergie ist durch die Wirkung des Katalysators deutlich herabgesetzt.

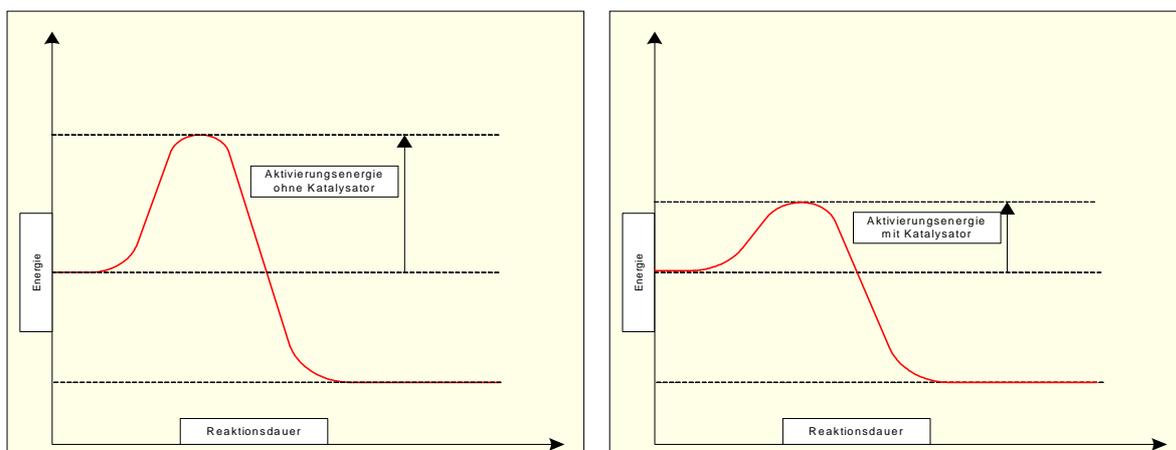


Abbildung 4-4: Reaktionsdiagramm für Reaktion ohne und mit Katalysator [10]

4.2.4 Der Einfluss des Strömungsverhaltens im Rohrreaktor auf den Umsatz

Das Strömungsverhalten kann den Umsatz einer Reaktion beeinflussen. Mit steigender Viskosität der Einsatzstoffe nimmt dieser Einfluss zu. Da es sich bei den zu verarbeitenden Rohstoffen um stark viskose Materialien handelt, soll das Strömungsverhalten dieser Einsatzstoffe in den Rohren des Reaktors untersucht und weiters der Einfluss des Strömungsverhaltens auf den Umsatz näher beschrieben werden.

Die Stoffeigenschaften beruhen auf den Stoffdatenbanken der beiden Programme AspenPlus V7.0 und ChemCad 6.1.4. Aus der dynamischen Viskosität und der Dichte lassen sich die kinematische Viskosität und weiters die Reynoldszahl mit Gleichung 19 berechnen:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = \frac{v \cdot d}{\nu} = \frac{\text{Massenkraft}}{\text{Oberflächenkraft}} \quad \text{Gleichung 19}$$

ρ ... Dichte (kg/m^3)

v ... Strömungsgeschwindigkeit des Fluides (m/s)

d ... Strömungsdurchmesser des Rohres (m)

η ... dynamische Viskosität des Fluides ($\text{kg/m} \cdot \text{s}$)

ν ... kinematische Viskosität des Fluides (m^2/s)

Für den turbulenten Bereich ($10^4 < Re < 10^6$) sind die Kennzahlen in Gleichung 20 bis Gleichung 22 angegeben

$$Pe_{ax} \approx \frac{0,28}{\sqrt{1,2656 \cdot \sqrt[4]{Re}}} \quad \text{Gleichung 20}$$

$$Pe = \frac{\text{stoffliche Konvektion}}{\text{stoffliche Dispersion}} \rightarrow Bo$$

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{l}{d} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$D_{ax} = \frac{u_0 \cdot l}{Bo} \quad \text{Gleichung 22}$$

Für die Damköhler-Zahl Dal für Reaktionen zweiter Ordnung gilt Gleichung 23

$$Dal = \frac{\text{reagierende Stoffmenge}}{\text{konvektive Stoffmenge}} = k \cdot t \cdot c_{A,0} \quad \text{Gleichung 23}$$

Anhand der Kennzahlen aus Gleichung 17 bis Gleichung 23 [94] kann nun der Umsatz für ein turbulentes Strömungsrohr (Gleichung 24) [95] und ein laminares Strömungsrohr (Gleichung 25) [91] unter Berücksichtigung von Strömungsnichtidealitäten über die Bodensteinzahl bzw. über die Damköhler-Zahl berechnet werden.

Der Umsatz für ein turbulentes Strömungsrohr berechnet sich nach Gleichung 24.

$$1 - X_A = \left(1 + \frac{\frac{2}{Bo} \cdot k \cdot c_{A,0} \cdot t \cdot \ln(1 + k \cdot c_{A,0} \cdot t)}{1 + k \cdot c_{A,0} \cdot t} \right) \cdot \frac{1}{1 + k \cdot c_{A,0} \cdot t} \quad \text{Gleichung 24}$$

Der Umsatz für ein laminares Strömungsrohr ($Re < 10^4$) für Reaktionen zweiter Ordnung lässt sich nach Gleichung 25 berechnen.

$$X_A = Dal \cdot \left(1 - \frac{Dal}{2} \cdot \ln \left(1 + \frac{2}{Dal} \right) \right) \quad \text{Gleichung 25}$$

5 Kinetik der Hochdruckveresterung höhermolekularer freier Fettsäuren

Die Beschreibung der Kinetik der Hochdruckveresterung hochmolekularer freier Fettsäuren dient als Grundlage zur Auslegung großtechnischer Anlagen. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde detailliert auf die Weiterentwicklung eines Hochdruckverfahrens zur Produktion von FAME eingegangen. Der Schwerpunkt lag auf der Quantifizierung der Flexibilität dieses Verfahrens zur Verarbeitung von beliebigen auf Öl basierenden Rohstoffen mit einem Gehalt an FFA und Glyceriden von bis zu 100Gew.-%. Im Labormaßstab wurden die prozessbestimmenden Parameter in einem 250ml und einem 2l Hochdruckautoklaven variiert. Diese waren

- das stöchiometrische Verhältnis von Alkohol zu Rohstoff
- die Verweilzeit
- die Menge an Katalysator und
- die Reaktionstemperatur.

Bei den Laborhochdruckautoklaven handelte es sich um diskontinuierliche Rührkessel.

Im Technikum wurden die Erkenntnisse aus dem Labor auf eine kontinuierliche Reaktionsführung übertragen. Dafür war die Bestimmung der Kinetik erforderlich.

Ziel dieser Forschungsarbeit war die reaktionstechnischen Grundlagen für die Auslegung von Großanlagen beziehungsweise die Überprüfung der Leistung von Großanlagen zu entwickeln. Daher wurde auch bei allen prozessbeeinflussenden Parametern großes Augenmerk auf die Wechselwirkung von Wirtschaftlichkeit des Verfahrens (Investitionskosten und Betriebskosten) und auf die Ausbeute gelegt. Um diese zu erhöhen wurde die einstufige Prozessführung auf eine zweistufige Prozessführung erweitert. Durch heterogene Katalyse konnte die Verweilzeit im Reaktor entscheidend verkürzt und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses gesteigert werden.

5.1 Einsatzstoffe

Bei den Einsatzstoffen handelte es sich ausschließlich um Abfall- und Nebenprodukte.

5.1.1 Rohstoffe

Die für die Umesterung und Veresterung eingesetzten Rohstoffe waren PFAD, Trap Grease, Lipofit® und Altspeiseöl.

PFAD, Trap Grease und Lipofit® wurden eingesetzt, um Rohstoffe mit hohen Gehalten an freien Fettsäuren (Free Fatty Acids, FFA) >90Gew.-% untersuchen zu können.

Altspeiseöl wurde untersucht, um auch die Verarbeitbarkeit von Rohstoffen mit niedrigen FFA-Gehalten von maximal 20Gew.-%, dafür aber hohen Gehalten an Glyceriden von bis zu 95Gew.-%, untersuchen zu können.

PFAD ist das Destillationsprodukt aus der Palmöldestillation. Es zeichnet sich je nach Reinheitsgrad durch einen hohen Gehalt an FFA bis zu 100Gew.-% aus.

Die Eigenschaften von Altspeiseöl sind sehr unterschiedlich und hängen vom Lieferanten ab. Im Zuge dieser Arbeit wurde Altspeiseöl von der Biodiesel Kärnten GmbH zur Verfügung gestellt.

Trap Grease sind Fettabscheiderfette aus Kläranlagen und Großküchen. Trap Grease besteht meistens aus Tri-, Di-, Monoglyceriden und FFA. Ein Produkt mit 8-12Gew.-% FFA bezeichnet man als yellow grease, ab 35 Gew.-% FFA als brown grease [48].

Lipofit® ist ein Trap Grease, das bereits einer Fettaufbereitung unterzogen und von der Wasserphase getrennt wurde.

Die Rohstoffe mussten aufgrund ihrer hohen Viskosität und Inhomogenität vor dem Verestern und Umestern in einen Zustand niedrigerer Viskosität umgewandelt werden. Dies erfolgte durch Vorwärmen und Rühren.

5.1.2 Reaktionspartner Alkohol

Im Zuge der Laborversuche wurde ausschließlich technisch reines Methanol der Firma Sigma Aldrich als Reaktionspartner verwendet. Die Technikumsversuche wurden zum Teil mit technisch reinem Methanol, aber hauptsächlich mit Recyclingmethanol der Firma Biodiesel Kärnten GmbH durchgeführt, um die Wiedereinsatzbarkeit des überschüssigen Alkohols untersuchen zu können. Die Stoffdaten des technisch reinen Methanols sind dem Stoffdatenblatt der Firma Sigma Aldrich [96] zu entnehmen. Die Stoffdaten des Recyclingmethanols werden im Kapitel 5.11 näher beschrieben.

5.1.3 Katalysator

Für die Versuchsreihen mit Katalysator wurde Natriumhydroxid der Firma Fluka verwendet, Magnesiumoxid der Firma Magnesia Lüneburg und Magnesiumstearat der Firma Sigma Aldrich und P. Greven. Die Qualität aller drei Katalysatoren war „technisch rein“. Die Stoffdaten sind dem Datenblatt der jeweiligen Hersteller zu entnehmen und sind im Anhang (Kapitel 8.1) aufgelistet.

5.2 Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung

5.2.1 Beschreibung der Versuchsanlagen im Labormaßstab

Die Versuchsreihen zur Hochdruckveresterung im Labormaßstab wurden in einem 250ml und einem 2l Hochdruckautoklaven durchgeführt.

In Abbildung 5-1 ist der 250ml Autoklav der Firma Roth [98] dargestellt.

Der 250ml Autoklav ist mit einem Autoklavkopf, in den das Edukt gefüllt wird, einer Heizhaube, mit der der Autoklavkopf auf Temperatur gebracht wird, und einer Regeleinheit, mit der die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann, ausgestattet. Der Autoklav besteht aus einem Autoklavbecher mit einem 250ml Glaseinsatz, in den die Edukte gefüllt werden. Am Deckel sind ein Manometer und ein Temperaturfühler sowie ein Ventil zur Druckentlastung eingebaut. Die Spezifikation ist in Tabelle 5-1 angegeben.

	Autoklav	Heizhaube	Temperaturregler
Modellbezeichnung	Roth Modell II	Roth 30 S	Roth WRX 2000
Ausstattung	Autoklavenbecher mit 250ml Glaseinsatz		Fe-CuNi Temperaturfühler
Leistung	Betriebsdruck bis 160 bar Betriebstemperatur bis 300°C	Heizleistung 400 W Magnetrührer 0 bis 1100 U/min	

Tabelle 5-1: Hauptbestandteile des 250ml Hochdruckautoklaven [97]



Abbildung 5-1: Autoklav, Heizhaube und Regelung des Apparates [98]

In Abbildung 5-2 ist der 2l Hochdruckautoklav dargestellt. Dieser Hochdruckautoklav der Firma Büchi, Schweiz, hat ein Fassungsvermögen von maximal 2l und es können Reaktionstemperaturen bis $T=350^{\circ}\text{C}$ und Drücke bis $p=350\text{bar}$ eingestellt werden. Ein Rührwerk mit einer maximalen Geschwindigkeit von 2400 U/min (Rührerdurchmesser $d_R=15\text{mm}$) ermöglicht eine homogene Durchmischung. Der elektrisch beheizte Hochdruckautoklav kann über einen wassergekühlten Mantel bei Bedarf rasch abgekühlt werden. Die Reaktionstemperatur und Abkühltemperatur können über eine Programmierereinheit vorgegeben werden. Das Probenahmeventil mit Schleuse ermöglicht eine Probenahme während des Betriebes ohne die Reaktion stoppen zu müssen. Es ist möglich über eine Gaseinleitung den Betriebsdruck einzustellen. Nach Beendigung der Reaktion kann der Ansatz über ein Bodenventil entnommen werden.

Tabelle 5-2 fasst die Ausstattung und Leistung des Laborhochdruckautoklaven zusammen.

	Autoklav	Heizung	Antrieb
Hersteller	Limbo 350	Roth 30 S	Roth WRX 2000
Ausstattung	2l Gefäß aus rostfreiem Stahl	Elektrische Heizung Programmierbarer PID-Regler	Ex Antrieb
Leistung	Betriebsdruck bis 350 bar Betriebstemperatur bis 350°C	Aufheizrate $14^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0-2400 U/min

Tabelle 5-2: Hauptbestandteile des 2l Hochdruckautoklaven [99]



Abbildung 5-2: Laborhochdruckautoklav: A...Manometer, B...Rührantrieb, C...Rührbehälter, D...Probenahmeventil, E...Prozessiereinheit [98]

5.2.2 Versuchsdurchführung der Hochdruckveresterung im Labormaßstab

	Siedetemperatur [°C]	Kritische Temperatur T_c [°C]	Kritischer Druck p_c [°C]
Methanol	64,7	239,5	81,0

Tabelle 5-3: Stoffdaten von Methanol aus der Stoffdatenbank des Programmes AspenPlus V7.0

Vorbereitung der eingesetzten Rohstoffe: Die unterschiedlichen Ölarten wurden vor ihrem Einsatz im Laborhochdruckautoklaven auf 60-80°C erwärmt und durchmischt, um feste Bestandteile aufzulösen. Danach wurde die Probe unter den Siedepunkt von Methanol abgekühlt und der Alkohol eingemischt. Bei Verwendung eines Katalysators wurde dieser zuletzt der Reaktionsmischung beigemischt.

Druck: der jeweilige Druck stellte sich je nach eingesetzten Mengen an Alkohol und gewählter Temperatur ein. Der Maximaldruck betrug während der Versuche $p_{abs}=80\text{bar}$.

Temperatur: die Temperatur wurde auf einen Zielwert der Reaktionstemperatur von $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ geregelt. Die Aufheizzeit betrug zwischen 15 und 50 Minuten und wurde für die Bestimmung der Kinetik dokumentiert.

Verweilzeit: die Verweilzeit wurde von 5 Minuten bis 60 Minuten in „5 Minuten Schritten“ gesteigert. Der Beginn der isothermen Verweilzeit wurde ab dem Erreichen des Zielwertes der Reaktionstemperatur angenommen.

Abbruch der Reaktion: nach Ablauf der jeweiligen Verweilzeit wurde die Reaktion gestoppt. Beim 250ml Autoklaven wurde durch das Entspannen auf Atmosphäre das überschüssige Methanol abgetrennt und somit die Reaktion gestoppt.

Beim 2l Autoklav wurde die Wasserkühlung aktiviert, um das Reaktionsmedium zu kühlen und somit die Reaktion zu stoppen.

Aufbereitung des Produktes für Analysen: um sicherzugehen, dass kein Methanol im Produkt vorhanden war, wurden die Proben mit Wasser extrahiert, zentrifugiert und anschließend analysiert.

5.2.3 Beschreibung der Versuchsanlage im Technikumsmaßstab

Die Veresterungs- und Umesterungsversuche im Pilotmaßstab wurden im Technikum des Process Development Centers PDC in Grambach an der Mehrzweckanlage durchgeführt. In Abbildung 5-3 ist die Mehrzweckanlage dargestellt.

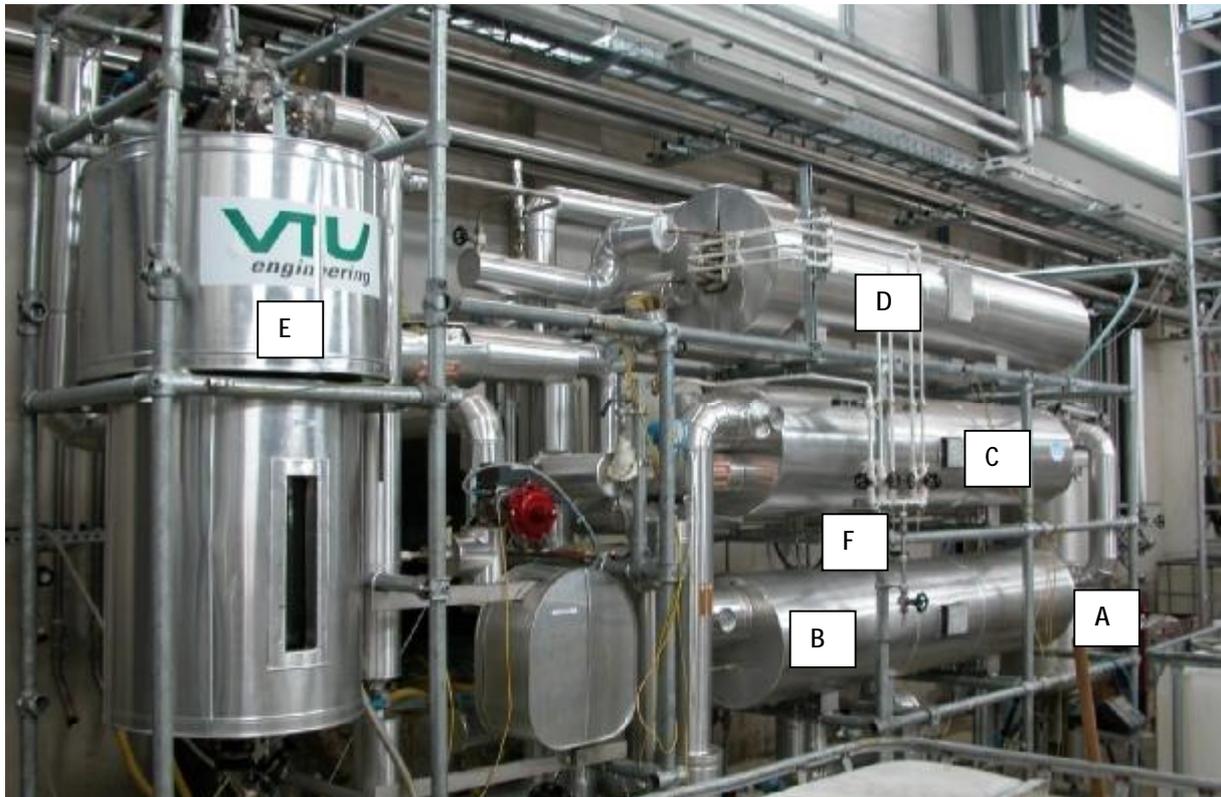


Abbildung 5-3: Mehrzweckanlage: A...Vorlagebehälter, B...Vorwärmer=1.Reaktor (auf 140°C), C...Reaktor 2 (aufheizen auf Reaktionstemperatur), D: Reaktor 3, E...Flashbehälter, F...Probenahmestelle

Tabelle 5-4 fasst Ausstattung und Leistung der Mehrzweckanlage zusammen.

	Rohrreaktor	Hochdruckpumpe
Hersteller	Höfer & Karpf	Lewa
Ausstattung	20 l Volumen	
Leistung	Betriebsdruck bis 101 bar Betriebstemperatur bis 300°C	Betriebsdruck bis 100 bar

Tabelle 5-4: Hauptkomponenten der Mehrzweckanlage der Firma PDC in Grambach [10]

5.2.4 Versuchsdurchführung der Hochdruckveresterung im Technikumsmaßstab

Vorbereiten der Einsatzstoffe und Befüllen der Anlage: Nach dem Verflüssigen und Homogenisieren der Rohstoffe in Metallfässern bei $T=130^{\circ}\text{C}$ wurden diese in den Vorlagebehälter mit Rührer gepumpt, auf $T<60^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und das Methanol unter Rühren zugegeben. Das Verflüssigen wurde mit einem heißwasserbeheizten Tauchsieder durchgeführt. Damit das Rohstoff-Methanol Gemisch nicht erstarren konnte, musste es über einen Wärmetauscher stetig im Kreis gepumpt und auf ca. 40°C bis 45°C temperiert werden. Zum Befüllen der Anlage wurde das Gemisch mit einer Hubkolbenpumpe mit einem Durchsatz von 36l/h befördert.

Druck: der gewünschte Druck wurde über eine Hubkolbenpumpe und über ein pneumatisch gesteuertes Regelventil konstant auf $p=83\text{bar}_{\text{ü}}$ gehalten. Der maximal zulässige Anlagendruck liegt bei $p_{\text{N}}=100\text{bar}_{\text{ü}}$.

Temperatur: Der Feedstrom wurde im Vorwärmer = 1. Reaktor indirekt mit Heißwasser auf 140°C aufgeheizt. Im zweiten Reaktor wurde das Gemisch indirekt mit Wärmeträgeröl auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der dritte Reaktor hielt das Gemisch auf Reaktionstemperatur und diente zur Verlängerung der Verweilzeit.

Verweilzeit: Die Strömungsgeschwindigkeit wurde durch den Hub der Kolbenpumpe definiert. Damit konnte die Verweilzeit eingestellt werden. Der Verlauf der Reaktion konnte über fünf Probenahmentile entlang der gesamten Verweilzeitstrecke in Reaktor drei mit verfolgt werden.

Abbruch der Reaktion: der Produktstrom wurde nach Austritt aus dem zweiten Reaktor in den Flashbehälter entspannt. Dort wurde die Produkt-Methanol-Mischung auf Atmosphärendruck entspannt, dadurch das überschüssige Methanol abgetrennt, und die Reaktion gestoppt.

Aufbereitung des Produktes für Analysen: um sicherzugehen, dass kein Methanol im Produkt vorhanden war, wurden die Proben mit Wasser extrahiert und zentrifugiert und anschließend analysiert.

In der kontinuierlichen Pilotanlage fand die Reaktion in einem Rohrreaktor statt. Rühren während der Hochdruckreaktion war nicht notwendig, da das Öl-/Alkohol-Stoffgemisch aufgrund des hohen Überschusses an Alkohol bei den gewählten Reaktionsbedingungen einphasig war. Die folgenden Abbildungen zeigen das Verhalten der Phasengrenzfläche in Abhängigkeit der Reaktortemperatur.

Edukt



Abbildung 5-4: Phasenverhältnis nach Befüllen bei $T=30^{\circ}\text{C}$ [10]



Abbildung 5-5: Phasenverhältnis bei Aufheizung auf 68°C [10]

Die Phasengrenzfläche ist in Abbildung 5-4 im oberen Drittel des Schauglases zu erkennen. Während des Aufheizvorganges zeigte sich eine milchig trübe Schicht zwischen der Ölphase und der leichteren Methanolphase wie Abbildung 5-5 zeigt. Mit steigender Temperatur erhöhte sich das Lösevermögen des Öls in Methanol und die Grenzfläche verschwand zunehmend.



Abbildung 5-6: Phasenverhältnis bei 130°C [10]



Abbildung 5-7: Phasenverhältnis bei 95°C [10]

Bei einer Temperatur von $T=130^{\circ}\text{C}$ war keine Grenzfläche zu beobachten, das Reaktionsgemisch war einphasig (Abbildung 5-6).

Nach dem Absenken der Systemtemperatur kam es bei einer Temperatur von $T \sim 100^\circ\text{C}$ allmählich wieder zur Bildung einer zweiten, schwereren Phase (Abbildung 5-7). Die Gasphase erklärte sich dadurch, dass die Versuchsanlage nicht zur Gänze mit Flüssigkeit gefüllt wurde. Dadurch konnte die Volumenänderung aufgrund der Temperaturänderung während des Aufheizens kompensiert werden. Aufgrund der Lage des Schauglases in der Anlage sammelte sich dort die Gasphase.

Reaktionsprodukt 1

Um das Löslichkeitsverhalten der Reaktionsprodukte untersuchen zu können, wurde eine Mischung aus Methylester, Glycerin und Methanol in dieser Versuchsanlage untersucht. Abbildung 5-8 zeigt die Mischung bei einer Temperatur von $T=30^\circ\text{C}$. Die beim Aufheizen auftretende Verschiebung der Phasengrenzfläche ist in den folgenden Bildern dargestellt.



Abbildung 5-8: Phasenverhältnis nach Befüllung bei $T=30^\circ\text{C}$ [10]



Abbildung 5-9: Trübung während Aufheizvorgang bei $T=68^\circ\text{C}$ [10]

Abbildung 5-9 zeigt zunächst eine Trübung der Methanolphase während des Aufheizvorganges. Ab einer Temperatur von $T=105^\circ\text{C}$ waren die beiden Flüssigphasen wieder deutlich zu erkennen. Je höher die Temperatur desto höher war wieder die Löslichkeit des Öles im Methanol und die Phasengrenzfläche verschwand zunehmend, wie Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 zeigt.

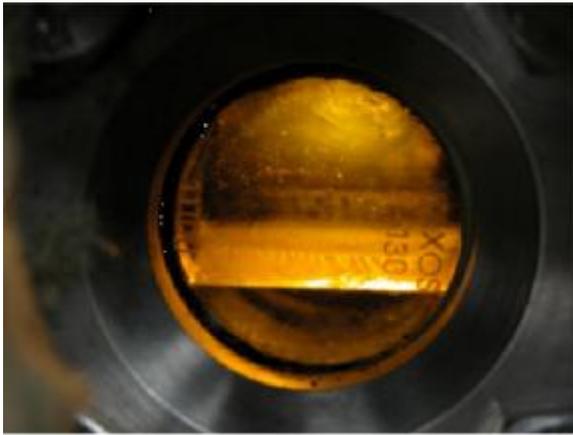


Abbildung 5-10: Phasenverhältnis bei $T=105^{\circ}\text{C}$ [10]

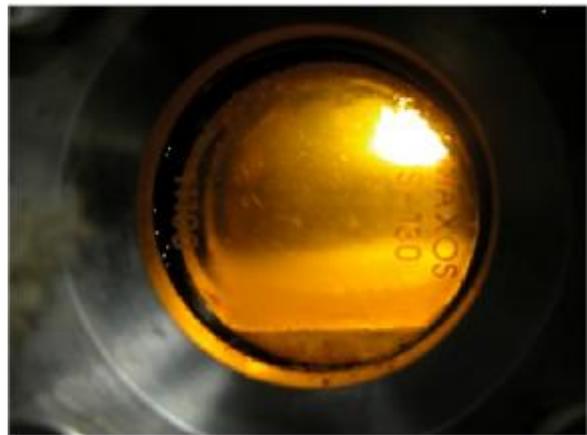


Abbildung 5-11: Phasenverhältnis bei $T=150^{\circ}\text{C}$ [10]

Bei einer Systemtemperatur von $T=185^{\circ}\text{C}$ ist das Dreikomponentengemisch vollständig ineinander löslich, wie Abbildung 5-12 deutlich zeigt.



Abbildung 5-12: Phasenverhältnis des Dreikomponentengemisches bei $T=185^{\circ}\text{C}$ [10]

Reaktionsprodukt 2

Um den Einfluss des Überschusses an Alkohol auf die Löslichkeit der Reaktionsprodukte zu bestimmen, wurde ein Versuch mit einem Gemisch aus Methylester und Glycerin durchgeführt. Die folgenden Bilder zeigen wieder das Löslichkeitsverhalten des Öles in Methanol in Abhängigkeit von der Temperatur.

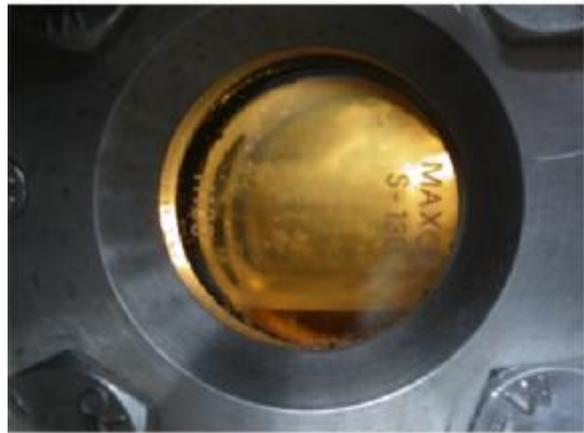


Abbildung 5-13: Phasenverhältnis während des Aufheizens [10] Abbildung 5-14: Phasenverhältnis bei 200°C [10]

Wie der Vergleich der Abbildung 5-13 und Abbildung 5-14 zeigt, änderte sich die Lage der Phasengrenzfläche während des Aufheizens von $T=30^{\circ}\text{C}$ auf $T=200^{\circ}\text{C}$ nicht. Auch nach mechanischer Durchmischung der beiden Flüssigkeiten, trennten sich diese wieder in die beiden Phasen. Eine höhere Temperatur als $T=200^{\circ}\text{C}$ kann aufgrund apparatebaulicher Grenzen nicht erreicht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Einsatzgemisch aus Öl und Methanol mit einem Gewichtsverhältnis von circa 1:1 ab einer Temperatur von $T=130^{\circ}\text{C}$ vollständig ineinander löslich ist.

Weiters zeigte sich bei dem Reaktionsprodukt aus Methylester, Glycerin und einem Überschuss an Methanol eine vollständige Löslichkeit der drei Komponenten bei einer Temperatur von $T=185^{\circ}\text{C}$.

Der Versuch ohne Zugabe von Methanol zum Reaktionsgemisch zeigte, dass Methanol im System Methylester – Glycerin als Lösungsvermittler wirkte. Die Abtrennung des Nebenproduktes Glycerin konnte erst nach Entfernung des Überschusses an Alkohol erfolgen, weil dieser als Lösungsvermittler wirkt [10].

Bei der Hochdruckveresterung von FFA ist für den erfolgreichen Abbau der FFA das Vorliegen der Methanolphase in flüssiger Form ausschlaggebend. Zur Untersuchung, ob das Methanol zur Gänze verflüssigt vorliegt, wurden zwei Betriebsdrücke $p=83\text{bar}_u$ und $p=70\text{bar}_u$ untersucht. Die Reaktionstemperatur betrug $T=260^{\circ}\text{C}$ (zum Vergleich die kritischen Daten von Methanol: kritische Temperatur $T_c=239^{\circ}\text{C}$, kritischer Druck $p_c=8,09\text{MPa}$) [100]. Nach Befüllen der Mehrzweckanlage wurde das Druckregelventil komplett geschlossen und der zeitliche Druckanstieg im System beobachtet. Während des Versuchsbetriebes war zu erkennen, dass der Druckanstieg bei 83 bar bei Verschließen des Druckregelventils viel schneller und sofort erfolgte, im Gegensatz zum Betriebsdruck von 70bar. Dies ließ darauf schließen, dass sich bei 70bar Gasblasen bildeten und das Methanol/Öl-Gemisch nicht vollständig verflüssigt werden konnte. Bei Verschließen des Ventils wurden zuerst diese Gasblasen komprimiert und dann stieg der Druck erst verzögert und langsamer an.

Zusätzlich wurde der Reaktionsfortschritt der Hochdruckveresterung von FFA am Beispiel des Einsatzstoffes PFAD bei $p=83\text{bar}_i$ und $p=70\text{bar}_i$ untersucht. In Tabelle 5-5 und Abbildung 5-15 sind die Ergebnisse aufgelistet. Man erkennt, dass bei einem Druck von $p=70\text{bar}_i$ der Endgehalt an FFA um über 1Gew.-% höher bleibt als bei einem Reaktionsdruck von $p=83\text{bar}_i$. Bei einem niedrigeren Druck erfolgte die Abnahme der Konzentration an FFA langsamer. Bei $p=70\text{bar}_i$ war das Methanol nicht zur Gänze verflüssigt und somit die Durchmischung des Öls mit Methanol schlechter, was eine schlechtere Veresterung zur Folge hatte.

Verweilzeit ab RT [min]			0	7	14	21	28	30
Versuchsreihe	Druck	Stöch. Verhältnis	FFA Gehalt [%]					
1	83	3:1	28,1	20,5	16,7	14,5	13,3	11,4
2	70	3:1	31,3	21,4	17,4	16,1	15,0	12,6

Tabelle 5-5: FFA Verlauf des Einsatzstoffes PFAD in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und Verweilzeiten bei $p=83\text{bar}_i$ und $p=70\text{bar}_i$

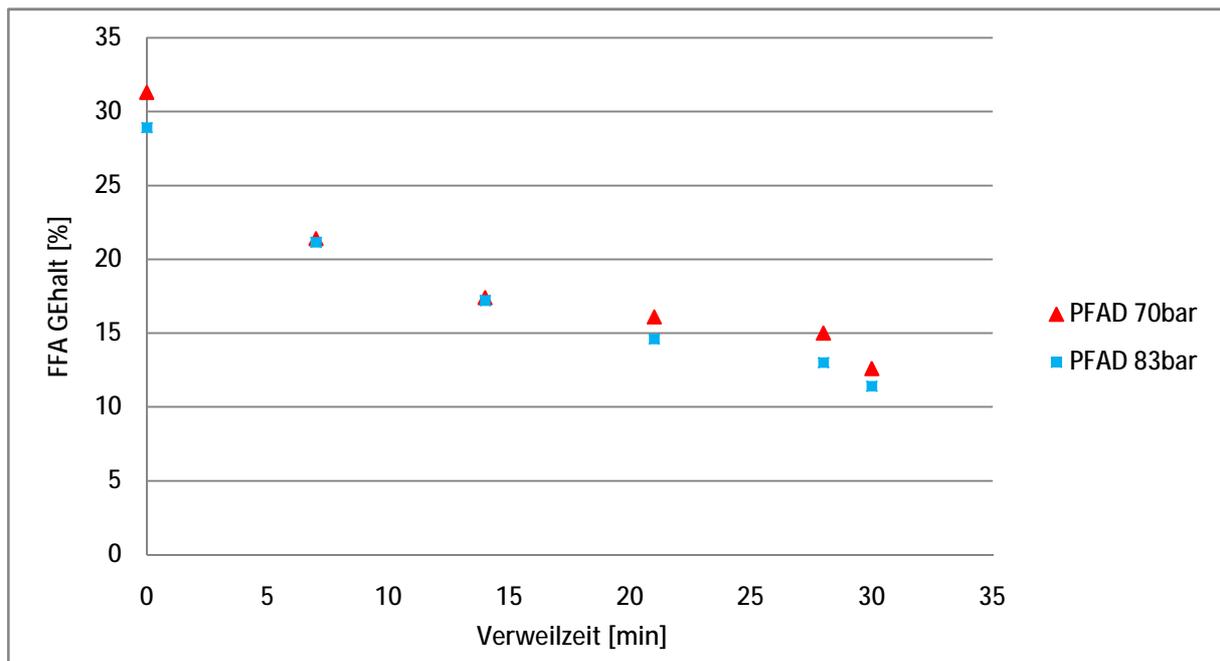


Abbildung 5-15: Der Konzentrationsverlauf an FFA des Einsatzstoffes PFAD im Technikum bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^\circ\text{C}$, einem 3-fachen molaren Überschuss an Methanol und einem Druck von $p=83\text{bar}_i$ und $p=70\text{bar}_i$

5.2.5 Aufbereitung der Produkte für die nachfolgenden Analysen

Der Rotavapor und die Laborzentrifuge waren für die Aufbereitung der Proben für die Analytik erforderlich. Die technische Beschreibung des Rotavapors ist in Tabelle 5-6 aufgelistet.

	Rotavapor	Vakuumpumpe	Druckmessung
Hersteller	Heidolph Laborota 4000	vacuubrand MZ2C	vacuubrand DVR 2
Ausstattung	Ölbad mit elektrischer Heizung	Membranvakuumpumpe	Digitalanzeige

Tabelle 5-6: Hauptkomponenten der Versuchsanordnung für die Lösungsmittelabtrennung am Rotavapor

Zur Probenvorbereitung wurden die Produkte entweder mit Wasser ausgeschüttelt und zentrifugiert oder bei 80°C vom überschüssigen Methanol 30 Minuten abgestreift.

5.3 Analytik

Zur Analyse der Proben wurden zwei Methoden angewendet:

- Bestimmung des Gehaltes an freien Fettsäuren mittels Titration [10]
- Bestimmung des Methylstergehaltes und der Tri-, Di und Monoglyceride mittels GC bzw. HPLC [10]

5.3.1 Titration zur Bestimmung der freien Fettsäuren

Der Gehalt an freien Fettsäuren und die daraus abgeleitete Neutralisationszahl NZ stellt einen Qualitätsparameter für Biodiesel dar. Die Bestimmung kann entsprechend den Richtlinien Ö NORM C 1146, DIN 51 558 T1, ASTM D 974-80 sowie IP 139/65 für die Farbtitration und nach DIN 51 809, ASTM D 664-81 bzw. IP 177/83 für die potentiometrische Titration erfolgen. Bei Zwischenprodukten der Biodieselproduktion gibt der Gehalt an freien Fettsäuren Aufschluss über den Grad der Veresterung. Die Konzentration an FFA wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Titration mit Farbindikation bestimmt.

Folgende Reagenzien wurden für die Titration verwendet:

Digitalbürette	Reagenzien	
Brand Easy Calibration	Riedel-de Haen	Sigma Aldrich
25 ml Digitalbürette	Kalilauge 0,1 mol/l in Ethanol, Art. Nr. 35127	Diethylether Art. Nr. 443522
	Ethanol absolut vergällt Art. Nr. 24194	Phenolphthalein Art. Nr. 10,594-5

Tabelle 5-7: Reagenzien für die Bestimmung der FFA und NZ

Das Lösungsmittelgemisch (Ether:Ethanol = 1:1) wird mit der Kalilauge vortitriert, dann die Probe zugegeben und bis zum Umschlagspunkt titriert.

Für die Berechnung des FFA - Gehalts wird die Definition nach Gleichung 27 herangezogen.

$$w_{FFA} = \frac{\text{Verbrauch}[ml] * \text{Molarität Lauge} [mol/l] * \text{Molmasse Fettsäure} [g/mol] * 100\%}{\text{Probe}[g] * 1000[ml/l]}$$

Gleichung 26

Die Bestimmung der Neutralisationszahl erfolgt ident zur FFA – Titration. Sie unterscheidet sich nur durch die Definition und wird nach Gleichung 28 berechnet.

$$NZ = \frac{\text{Verbrauch}[ml] * \text{Molarität Lauge} [mol/l] * \text{Molmasse KOH} [g/mol] * 100}{\text{Probe}[g] * 1000[ml/l]}$$

Gleichung 27

5.3.2 Bestimmung des Gehaltes an Methylester und Glyceriden

Der Methylestergehalt und der Gehalt der Tri-, Di- und Monoglyceride wurden gaschromatographisch oder mit HPLC gemessen. Die Analysen wurden am Institut für Chemie der Karl Franzens Universität Graz durchgeführt. Abbildung 5-16 zeigt am Beispiel PFAD eine gaschromatographische Auswertung und Tabelle 5-8 fasst diese Ergebnisse zusammen.

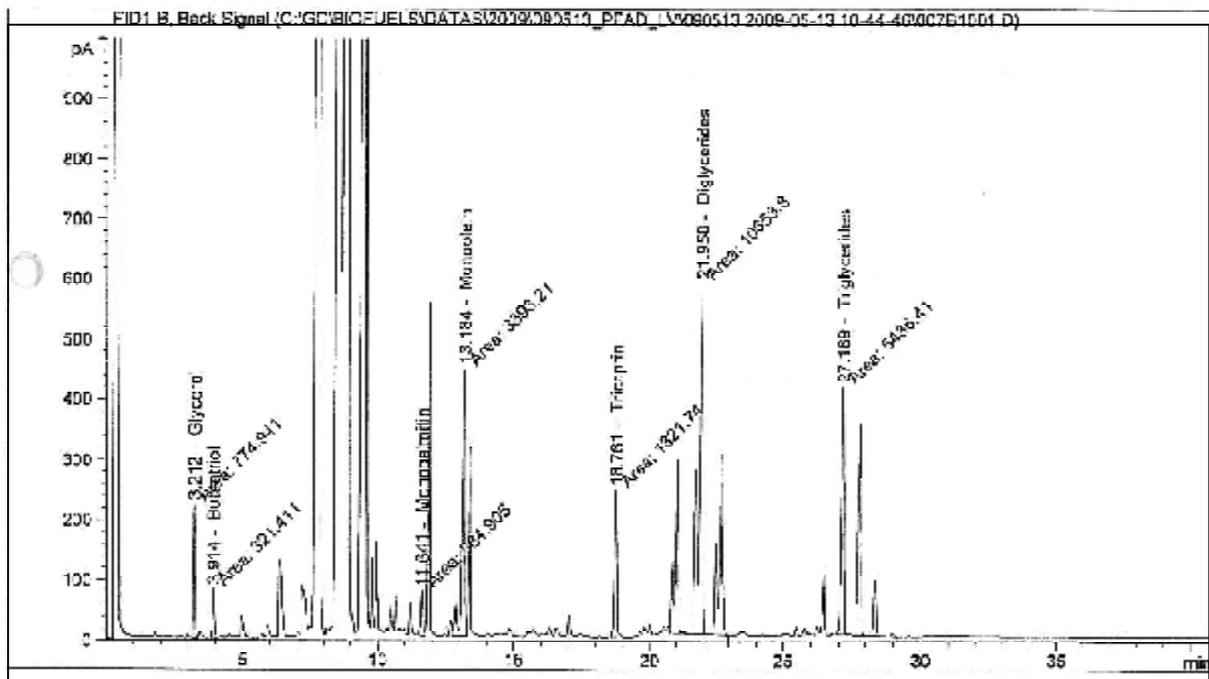


Abbildung 5-16: Gaschromatographische Analyse der Glyceride am Beispiel PFAD

Name	Total Area	Amount
	[pA*s]	[%]
Glycerol	774.94104	0.2222
Butantriol	321.41083	0.0864
Monopalmitin	384.91460	0.1589
Monoolein	3393.21021	1.5266
Tricaprin	1321.73682	0.8018
Diglycerides	1.06538e4	5.2556
Triglycerides	5436.40771	4.5443
Totals:		12.5958

Tabelle 5-8: Report der gaschromatographischen Analyse der Glyceride am Beispiel PFAD

Die Tri- und Diglyceride sowie Glycerin werden chromatographisch direkt erfasst. Monopalmitin und Monoolein können allgemein zu Monoglyceriden zusammengefasst werden. Der Gehalt an Monoglyceriden wird rechnerisch durch Addition dieser Bestandteile bestimmt.

5.4 Übersicht der einzelnen Versuchsreihen

Die Versuchsreihen wurden im Labor an einem 250ml und einem 2l Hochdruckautoklaven und im Technikum an der Pilotanlage des PDC Grambach durchgeführt. Die Versuche im Labor lieferten folgende prozessrelevante Parameter, die am Betreiben der Pilotanlage in größerem Maßstab verifiziert werden sollten:

- das stöchiometrische Verhältnis von Alkohol zu Rohstoff
- die Verweilzeit
- die Menge an Katalysator und
- die Reaktionstemperatur.

5.4.1 Versuchsreihen im 250ml und 2l Hochdruckautoklaven

Die Versuche im Labor dienten zunächst zur Untersuchung der Wirksamkeit unterschiedlicher Katalysatoren im 250ml Hochdruckautoklaven. Es wurden Natriumhydroxid und Magnesiumstearat als Alternative zu Magnesiumoxid herangezogen. Die Einsatzstoffe waren Altspeiseöl der Firma Biodiesel Kärnten GmbH und raffiniertes Rapsöl. Beide Rohstoffe zeichneten sich durch hohe Gehalte an Triglyceriden (>90 Gew.-%) aus.

Weiters wurden Rohstoffe mit hohem Gehalt an FFA verarbeitet, um das Hochdruckkonzept auf die Anwendbarkeit an beliebigen auf Öl basierenden Rohstoffen weiter zu verfolgen. Im Zuge dieser Versuchsreihen wurden die Rohstoffe Trap Grease, PFAD und Lipofit® eingesetzt. Im Labor wurden die Prozessparameter festgelegt, auf die Rohstoffe adaptiert und optimiert. Diese waren:

- das stöchiometrische Verhältnis von Alkohol:Einsatzstoff
- die Verweilzeit
- die Menge an Katalysator und
- die Reaktionstemperatur.

Die Stöchiometrie befasst sich mit den Mengenverhältnissen der Elemente in Verbindungen und mit den quantitativen Beziehungen zwischen Verbindungen oder Elementen, die an chemischen Reaktionen beteiligt sind. Unter stöchiometrischem Verhältnis versteht man das korrekte Verhältnis von Edukten und Produkten in einer chemischen Reaktion [101]. Im Falle der Veresterung von Fettsäuren mit Alkohol reagiert 1 mol Fettsäure mit 1 mol Alkohol zu 1 mol Ester und 1 mol Wasser. Die Reaktionsgleichung dazu ist in Abbildung 5-17 dargestellt.

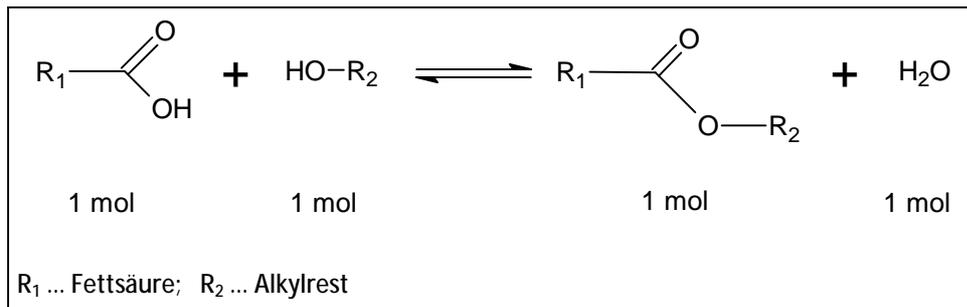


Abbildung 5-17: Veresterung von Fettsäure mit Alkohol

Durch Nebenreaktionen und unvermeidbaren Verlusten werden die Produktausbeuten, die bei idealem Reaktionsablauf zu erwarten wären, erheblich unterschritten. Zusätzlich ist der Reaktionsablauf meist nicht vollständig. Es stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem sich an der Konzentration der Edukte und Produkte nichts mehr ändert [102]. Um diesen Gleichgewichtszustand zu verändern, wird einer der Reaktionspartner im Überschuss zugegeben. Im Fall der Veresterung von freien Fettsäuren mit Alkohol wird der Alkohol im Überschuss zugegeben. Der in dieser Arbeit verwendete Ausdruck für stöchiometrisches Verhältnis von Alkohol:Einsatzstoff stellt den molaren Überschuss an Alkohol dar.

Um die Versuchsergebnisse auf die Technikumsanlage übertragen zu können, musste die Reaktionskinetik bestimmt werden. Zusätzlich zum Hochdruckprozess wurde der Rohstoff PFAD mit starker Säure (rauchende Schwefelsäure) verestert, um die Anwendbarkeit des Standardverfahrens bei Normaldruck auf einen Rohstoff mit FFA > 20Gew.-% zu prüfen.

Um die Ausbeute des Hochdruckprozesses erhöhen zu können, wurden Versuchsreihen mit zweistufiger Prozessführung durchgeführt. Im Labor kamen für die Verarbeitung der Einsatzstoffe mit FFA > 20Gew.-% ausschließlich Versuchsreihen ohne Einsatz eines Katalysators im Hochdruckteil zum Einsatz.

5.4.2 Versuchsreihen in der Pilotanlage

Die Versuche in der Pilotanlage wurden bei Reaktionstemperaturen von $T=210^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ durchgeführt. Das stöchiometrische Verhältnis eingesetzter Rohstoffe:MeOH betrug 1:3 und 1:6. Durch den definierten Hub an der Hochdruckkolbenpumpe von 5mm beziehungsweise 10mm wurde eine Verweilzeit von $t=60$ Minuten beziehungsweise $t=30$ Minuten erreicht. Die Variation von Temperaturführung, stöchiometrischem Verhältnis und Verweilzeit ergab die notwendigen Versuchsreihen. Diese sind in Tabelle 5-9 aufgelistet.

Versuchsreihen	Rohstoff	stöch.	Probenart	Temperatur	Probenahme	Hub
P1-P-1-1 bis 5	PFAD	3:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	10 mm
P1-P-2-1 bis 5	PFAD	3:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	10 mm
P1-P-3-1 bis 5	PFAD	3:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	10 mm
P2-P-1-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	10 mm
P2-P-2-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	10 mm
P2-P-3-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	10 mm
P2b-P-1-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	10 mm
P2b-P-2-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	10 mm
P2b-P-3-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	10 mm
P3-P-1-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	5 mm
P3-P-2-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	5 mm
P3-P-3-1 bis 5	PFAD	6:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	5 mm
P4-P-1-1 bis 5	LIPOFIT	3:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	10 mm
P4-P-2-1 bis 5	LIPOFIT	3:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	10 mm
P4-P-3-1 bis 5	LIPOFIT	3:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	10 mm
P4-P-4-1 bis 5	LIPOFIT	3:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	5 mm
P5-P-1-1 bis 5	LIPOFIT	6:1	Produkt	210°C	1 bis 5*	10 mm
P5-P-2-1 bis 5	LIPOFIT	6:1	Produkt	230°C	1 bis 5*	10 mm
P5-P-3-1 bis 5	LIPOFIT	6:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	10 mm
P5-P-4-1 bis 5	LIPOFIT	6:1	Produkt	260°C	1 bis 5*	5 mm

Tabelle 5-9: Reaktionsbedingungen zu den Versuchsreihen P1 bis P5 zur Hochdruckveresterung der Rohstoffe PFAD und Lipofit®

* Probenahme 1 (Erreichen der Reaktionstemperatur)

Probenahme 2 (Reaktionszeit von ca. 7 bzw. 15 Minuten ab Erreichen der Reaktionstemperatur)

Probenahme 3 (Reaktionszeit von ca. 15 bzw. 30 Minuten ab Erreichen der Reaktionstemperatur)

Probenahme 4 (Reaktionszeit von ca. 22 bzw. 45 Minuten ab Erreichen der Reaktionstemperatur)

Probenahme 5 (Reaktionszeit von ca. 30 bzw. 60 Minuten ab Erreichen der Reaktionstemperatur)

Im Technikum wurde die zweistufige Hochdruckreaktion sowohl mit als auch ohne Katalysator durchgeführt. Die Wirksamkeit des Katalysators wurde für die zweite Stufe und für beide Stufen untersucht.

Auch im Technikum wurde die Kinetik bestimmt. Dies erlaubte den qualitativen Vergleich der Labor- und Technikumsversuche trotz der unterschiedlichen Prozessführung.

5.5 Vorversuche zum Einsatz von NaOH und Mg-stearat als alternative Katalysatoren

Der Einsatz von Natriumhydroxid als Katalysator im Hochdruckbereich geht auf den Artikel „Transesterification of the crude oil with NaOH in supercritical and subcritical methanol“ zurück [69]. Der Autor gibt vor, dass Katalysatormengen im ppm Bereich ausreichen, um einen befriedigenden Umsatz der Glyceride in die jeweiligen Methylester zu erzielen. Der große Vorteil ist, dass es aufgrund der geringen Menge an Katalysator zu keiner ungewollten Seifenbildung kommt, was einen Ausbeuteverlust bedeuten würde. Es sollte Natriumhydroxid den vorher eingesetzten Magnesium-basierten Katalysatoren gegenübergestellt werden. Der erwartete Vorteil von NaOH ist, dass nur circa ein Fünftel der Menge an Katalysator ausreicht, um die Reaktion der Hochdruckveresterung zu unterstützen. Dadurch könnte Fouling im Reaktor entweder ganz verhindert, oder wenigstens verlangsamt werden.

5.5.1 Versuchsdurchführung im 2l Hochdruckautoklav mit NaOH als Alternative zu MgO

Als Ausgangsstoffe wurden die beiden Rohstoffe Altspeiseöl und Rapsöl eingesetzt. Methanol als Reaktionspartner wurde in technisch reiner Form zugegeben. Die gewählte Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ wurde nach einer Aufheizzeit von 30 Minuten erreicht. Die Verweilzeit von $t=20$ Minuten wurde ab Erreichen der Reaktionstemperatur berücksichtigt. Der Reaktionsdruck stellte sich in Abhängigkeit des Überschusses an Methanol ein und lag zwischen $p=40\text{bar}_u$ und $p=60\text{bar}_u$. Der stöchiometrische Überschuss an Methanol wurde mit 6:1 und 11:1 gewählt. Die Mengen an Katalysator wurden zwischen $m=1,3$ kg und $m=1,8$ kg pro Tonne Öl variiert. Die konkreten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-2 aufgelistet.

Versuchsbedingungen	Sollwert		
Reaktionstemperatur [°C]	230		
Verweilzeit [min]	20		
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [-]	6:1	11:1	
Reaktionsdruck [bar _ü]	40	60	
Masse an Katalysator [kg/tÖl]	1,3	1,8	0

Tabelle 5-10: Versuchsbedingungen der Laborversuche mit Katalysator NaOH als Alternative zu MgO

Der Autoklav wurde zuerst mit dem Rohstoff gefüllt. Der Katalysator und das Methanol wurden nacheinander zugegeben. Als Blindversuch wurden je ein Versuch mit Altspeiseöl und ein Versuch mit Rapsöl, beide ohne Katalysator, und einem stöchiometrischen Verhältnis von MeOH:Öl = 11:1 durchgeführt.

Abbildung 5-18 zeigt die Verläufe der Methylestergehalte in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit und ohne NaOH. Bei den Versuchen ohne Katalysator wurde sowohl mit Altspeiseöl als auch mit Rapsöl ein Methylestergehalt unter 10 Gew.-% erreicht. Die Versuche mit Katalysator lieferten dagegen bei 20 minütiger Verweilzeit über 90Gew.-% an Methylester. Damit konnte eine deutliche Aktivität von NaOH als Katalysator zur Unterstützung der Umesterung bei Temperaturen über $T=200^{\circ}\text{C}$ und Reaktionsdrücken von $p\sim 50\text{bar}_{\bar{u}}$ nachgewiesen werden.

Die Umesterung folgt einer Gleichgewichtsreaktion. Dies kann in Abbildung 5-18 mit dem Rohstoff Rapsöl deutlich veranschaulicht werden. Der Gleichgewichtswert und somit die Ausbeute an Methylester wurde bereits während der Aufheizzeit erreicht. Der Methylestergehalt blieb über die gesamte Verweilzeit konstant und betrug 96Gew.-%. Eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirkte keinen höheren Methylestergehalt.

Bei Altspeiseöl als Einsatzstoff verlief die Reaktion langsamer als mit Rapsöl. Die Umesterung setzte während der Aufheizzeit bereits ein, der Methylestergehalt konnte jedoch während der Verweilzeit noch erhöht und erst nach 20 minütiger Verweilzeit ein Endwert von 96Gew.-% erzielt werden. Vergleicht man die beiden Versuchsreihen mit 6-fachem und 11-fachem Überschuss an Methanol ist deutlich zu erkennen, dass ein höherer Überschuss an Alkohol die Reaktion beschleunigt und der Gleichgewichtswert in kürzeren Verweilzeiten erreicht werden konnte.

20 Minuten Verweilzeit bei beiden stöchiometrischen Verhältnissen reichten aus um unabhängig vom Einsatzstoff einen Methylestergehalt über 90Gew.-% zu erzielen.

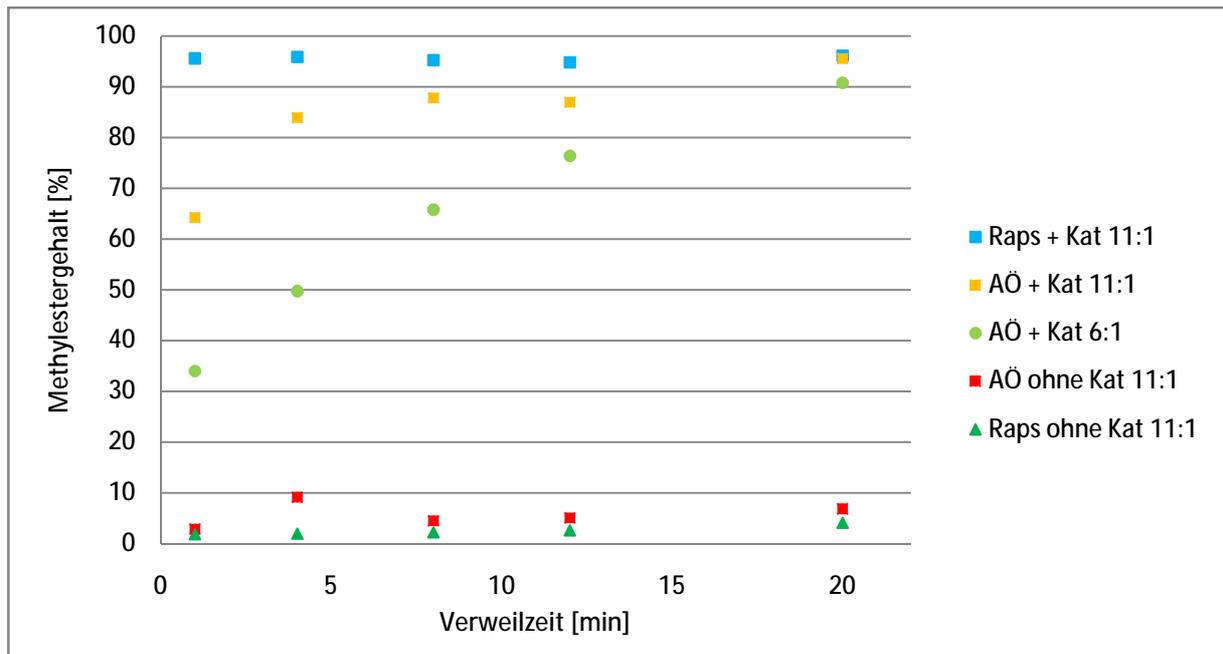


Abbildung 5-18: Gegenüberstellung der Versuchsreihen mit NaOH als Katalysator in den Laborversuchen zur Umesterung von Raps- und Altspeiseöl

5.5.2 Versuchsdurchführung von NaOH als Alternative zu MgO im Technikum

Im Labor konnte die Umesterungsreaktion von Rapsöl und Altspeiseöl mit Natriumhydroxid als alternativer Katalysator erfolgreich durchgeführt werden. Weiters wurden Versuchsreihen mit Altspeiseöl im Technikum durchgeführt, um die Wirksamkeit des Katalysators auch im größeren Maßstab zu untersuchen. Die Bedingungen der Technikumsversuche wurden hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Realisierbarkeit in einer Großanlage angepasst. NaOH wurde separat in Methanol angemischt und dann im Vorlagebehälter mit Altspeiseöl 5 Stunden bei 50°C gerührt. Erst dann wurde Methanol im 4 fachen Überschuss zugegeben. Die Reaktionstemperaturen wurden zwischen $T=230^{\circ}\text{C}$, $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ variiert, eine Verweilzeit von 20 bis 40 Minuten eingestellt und ein konstanter Druck von $p=83\text{bar}_u$ gewählt. Die konkreten Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-11 aufgelistet.

Versuchsbedingungen	Sollwert			
	Reaktionstemperatur [°C]	230	240	260
Verweilzeit [min]	20, 30 und 40			
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [-]	4:1			
Reaktionsdruck [bar _u]	83			
Masse an Katalysator [kg/tÖl]	0,2	0,5	0,8	2,5

Tabelle 5-11: Versuchsbedingungen der Technikumsversuche mit NaOH als Alternative zu MgO zur Umesterung von Altspeiseöl

In Abbildung 5-19 sind die Versuchsreihen bei einer einheitlichen Verweilzeit von $t=30$ Minuten ab dem Erreichen der Reaktionstemperatur dargestellt. Der Nullversuch ohne Katalysator zeigte den geringsten Umsatz zu Methylester von 25Gew.-% nach 30 Minuten.

Die Versuchsreihen mit Katalysator zeigten, dass eine höhere Temperatur einen stärkeren Einfluss auf den Fortschritt der Reaktion ausübte als eine höhere Menge an Katalysator. Mit 0,5kg Katalysator pro Tonne Einsatzstoff konnte bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ der höchste Gehalt an Methylester mit knapp 90 Gew.-% erreicht werden. Allgemein konnte festgestellt werden, dass bei gleicher Katalysatormenge eine höhere Reaktionstemperatur erwartungsgemäß, da die Reaktion endotherm reversibel ist, die Zunahme des Umsatzes zu Methylester bewirkte. Dies gilt für den untersuchten Temperaturbereich von $T=230^{\circ}\text{C}$ bis $T=260^{\circ}\text{C}$. Die Reaktionstemperaturen $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ führten zu sehr ähnlichen Ergebnissen, bei Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ lagen die Methylestergehalte bereits deutlich darunter. Es konnten nur mehr Gehalte von 65 bis 75Gew.-% erzielt werden.

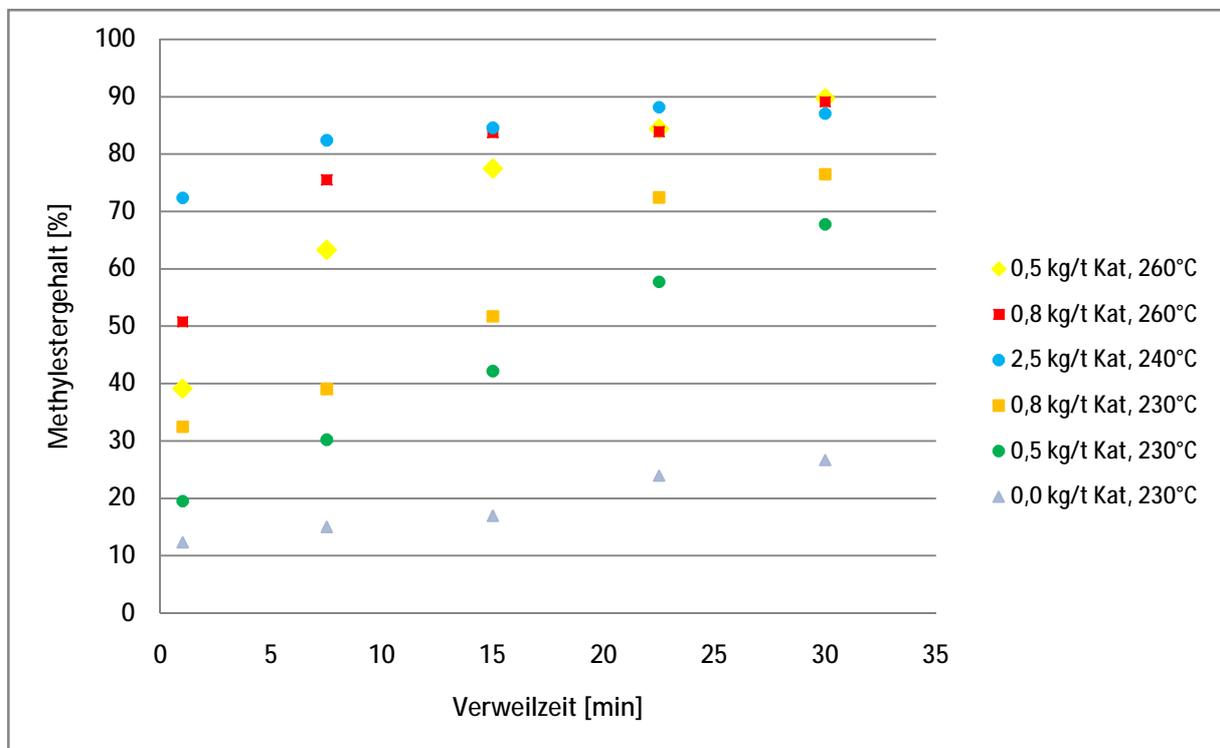


Abbildung 5-19: Gegenüberstellung der Versuchsreihen im Technikum mit unterschiedlicher NaOH-Konzentration zur Umesterung von Altspiseöl bei konstanter Verweilzeit von $t=30$ min bei $T=230^{\circ}\text{C}$, $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$

Abbildung 5-20 verdeutlicht die große Temperaturabhängigkeit. Dabei wurde die Menge an eingesetztem Katalysator gleich gehalten. Die Verweilzeiten und Reaktionstemperaturen wurden variiert. Zwischen $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ konnte keine signifikante Steigerung des Methylestergehaltes erzielt werden.

Der Endgehalt an Methylester betrug rund 85Gew.-% nach 40 minütiger Verweilzeit. Bei einer Reaktionstemperatur von $T=220^{\circ}\text{C}$ lag der Endwert an Methylester mit 70Gew.-% deutlich darunter.

Bei einer Reaktionstemperatur von $T=240^{\circ}\text{C}$ kann nach einer Verweilzeit von $t=20$ Minuten ein Endgehalt von 70Gew.-% an Methylester erreicht werden. Senkt man die Reaktionstemperatur um 20°C auf $T=220^{\circ}\text{C}$ braucht man die doppelte Verweilzeit, um den gleichen Endgehalt an Methylester zu erreichen.

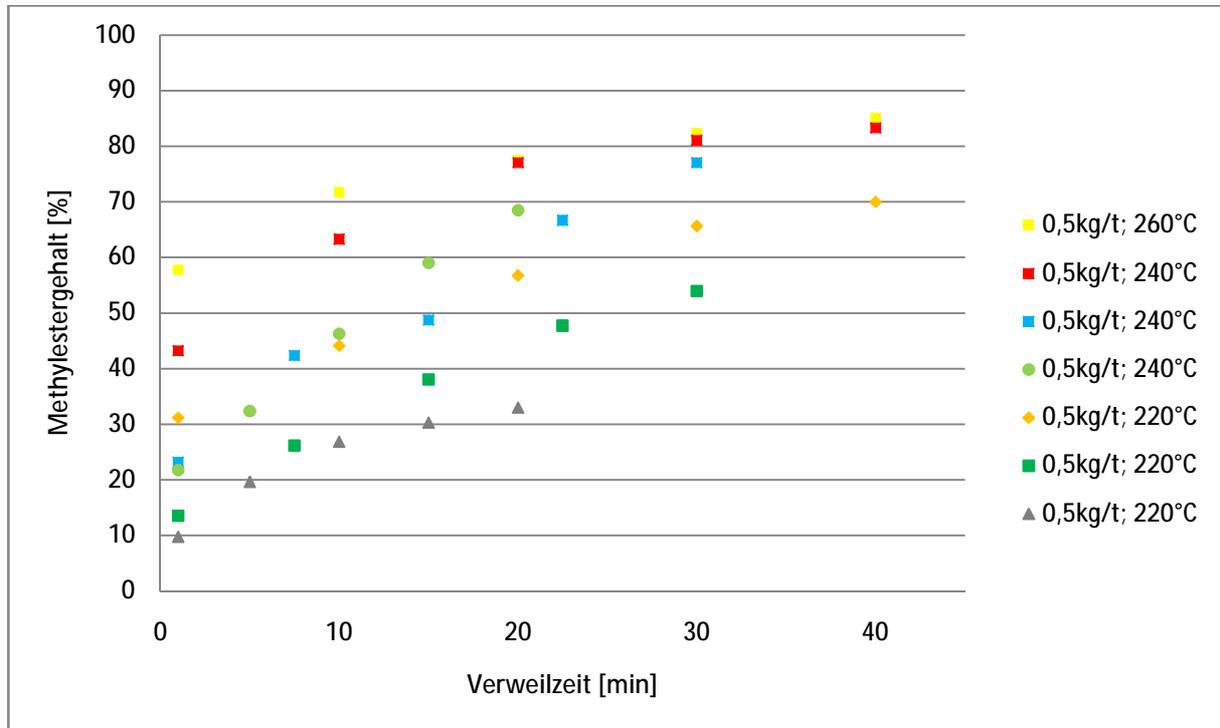


Abbildung 5-20: Gegenüberstellung der Versuchsreihen im Technikum mit konstanter NaOH-Menge bei Variation der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur zur Umesterung von Altspeiseöl

Abbildung 5-21 zeigt, dass bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten bei der Verwendung von NaOH und auch MgO der zu erreichende Gehalt an Methylester gleich ist und bei rund 75Gew.-% liegt. Die Menge an benötigtem Katalysator konnte unter diesen Bedingungen für Magnesiumoxid optimiert werden, wodurch der Einsatz von NaOH keine Vorteile brachte. Diese Versuchsserien wurden daher nicht weiter verfolgt und als Standardkatalysator MgO weiter verwendet.

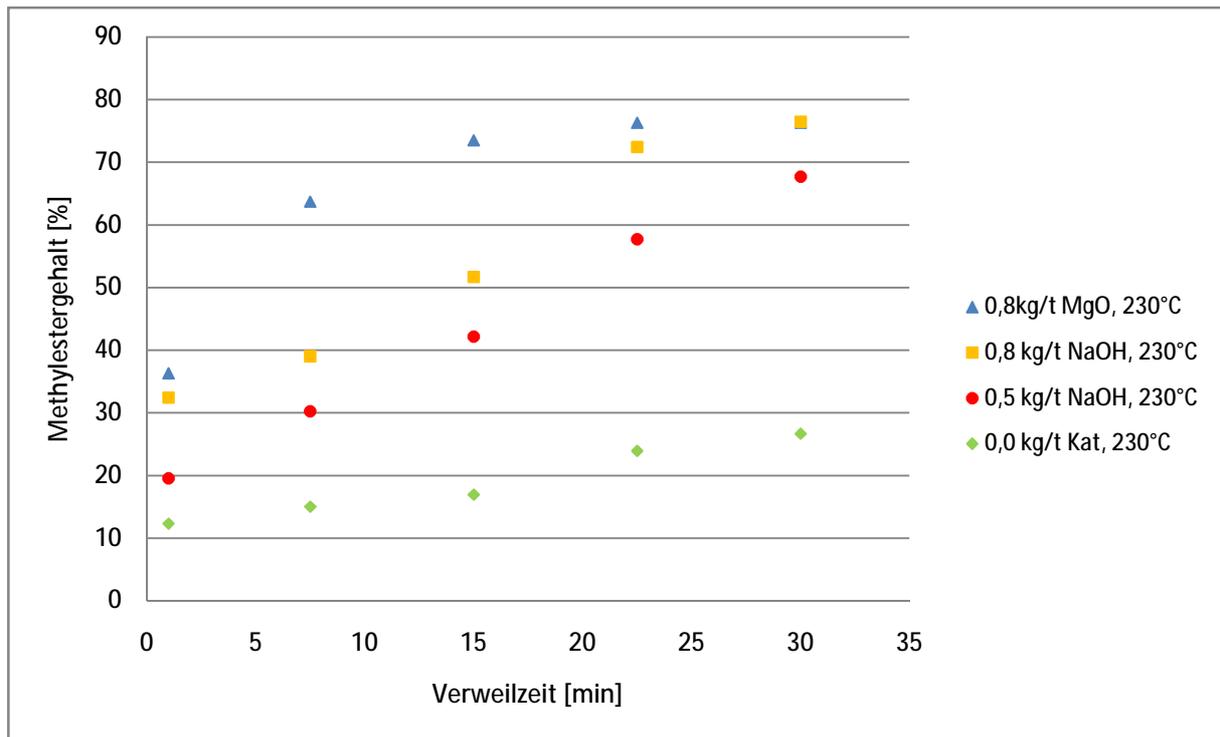


Abbildung 5-21: Gegenüberstellung von MgO und NaOH als Katalysator für die Umesterung von Altspeiseöl im Technikum bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von $t = 30$ Minuten

5.5.3 Zusammenfassung der Versuche mit NaOH als Alternative zu MgO

Bei den Versuchen zur Hochdruckveresterung von FFA mit dem Katalysator NaOH als Alternative zu MgO konnte bestätigt werden, dass nur geringe Mengen an Katalysator notwendig waren, um die Triglyceride mit Methanol in den jeweiligen Methylester umzuwandeln. Im Labor reichte circa 1kg Katalysator pro Tonne Einsatzstoff aus, um einen Methyl ester gehalt von 90 bis 95Gew.-% zu erreichen.

Im Technikum konnte bei einer Menge von 0,5 kg Katalysator pro Tonne eingesetztem Öl ein Methyl ester gehalt von über 85Gew.-% erreicht werden. Allerdings waren dazu Reaktionstemperaturen von mindestens $T=240^{\circ}\text{C}$ notwendig. Einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration folgte keine weitere Erhöhung der Methyl ester ausbeute.

Die Versuche wurden nicht weiter verfolgt, da ähnliche Ergebnisse mit dem bereits eingesetzten Katalysator MgO erzielt werden konnten und keine Verbesserung mit NaOH erkennbar war. Die Katalysatorkonzentration von MgO konnte von 5kg auf circa 1kg pro Tonne Einsatzstoff reduziert werden, wodurch dem Verschleiß der Reaktorrohre in Großanlagen entgegen gewirkt werden kann. Daher bestand aus wirtschaftlichen Gründen für die Forschungsaktivität, einen alternativen Katalysator zur Reduzierung der Katalysatormenge einzusetzen, keine Notwendigkeit.

5.5.4 Versuchsdurchführung im 250ml Hochdruckautoklaven mit Mg-Stearat als Alternative zu MgO

Für die folgenden Versuchsreihen im 250ml Hochdruckautoklaven kamen Mg-Seifen zum Einsatz, um die Verseifungsreaktion als Retardation für die eigentliche Veresterungsreaktion prüfen zu können. Durch den Einsatz von Mg-Seifen wurde ein höherer Umsatz erwartet (der Einsatz von MgO bei der Veresterung von FFA führt zur Verseifungsreaktion). Diese Mg-Seifen wirken im Hochdruckverfahren katalytisch.

Für diese Versuchsreihen wurde Altspiseöl mit 9-fachem Überschuss an Methanol im 250ml Hochdruckautoklaven im Labor bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ zur Reaktion gebracht und Magnesiumstearat (MgSeifen) als Katalysator eingesetzt. Die Katalysatormengen betragen $5\text{kg}_{\text{Kat}}/t_{\text{Altspiseöl}}$ und die Verweilzeit $t=10$ Minuten ab Erreichen der Reaktionstemperatur. Zur Untersuchung der Auswirkung des Stearats auf den Reaktionsfortschritt im Vergleich mit dem Oxid wurden parallel Versuche mit MgO und Mg-Seifen durchgeführt. In Abbildung 5-22 und Tabelle 5-12 sind die Analysenergebnisse von Magnesiumoxid und Magnesiumstearat als Katalysator gegenübergestellt. Die Methylestergehalte mit Stearat-Katalysatoren waren in allen Versuchsreihen niedriger als mit Oxid-Katalysatoren. Sie lagen bei rund 70Gew.-%. Mit MgO konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Methylestergehalt von 77Gew.-% erreicht werden. Mit Seifen konnte keine Verbesserung des Reaktionsfortschrittes erzielt werden.

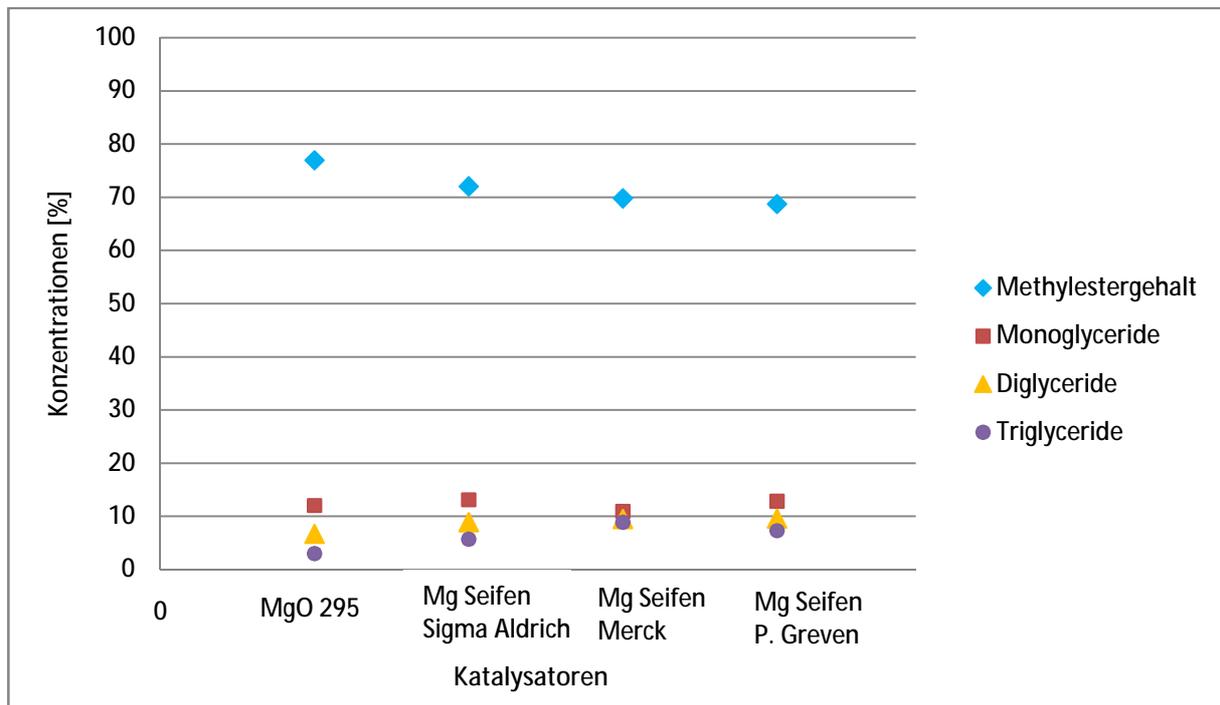


Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Katalysatoren MgO 295, Mg-stearat Sigma Aldrich, Mg-stearat Merck und Mg-stearat P. Greven

Parameter	Einheit	Methode	295 MgO	Sigma Aldrich Mg.stearat	Merck Mg.stearat	P. Greven Mg.stearat
			[5 kg Kat/t Altspeiseöl]			
FFA	Gew.-%	ISO 16931	1,34	0,59	0,82	0,87
Methylester	Gew.-%	ISO 16931	76,905	72,01	69,75	68,7
Monoglyceride	Gew.-%	ISO 16931	12,015	13,1	10,95	12,85
Diglyceride	Gew.-%	ISO 16931	6,7	8,9	9,5	9,6
Triglyceride	Gew.-%	ISO 16931	3,0	5,7	8,9	7,3
Polymere	Gew.-%	ISO 16931	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 5-12: Gegenüberstellung der Analysenergebnisse der Hochdruckversuche mit MgO und Mg-stearat als Katalysator

Die Bezeichnungen Sigma Aldrich, P.Greven und Merck der verschiedenen Mg.stearat-Katalysatoren sind Zuordnungen zu den Lieferanten. Die Produktspezifikation der einzelnen Katalysatoren und die Eigenschaften des verwendeten Altspeiseöls sind im Anhang angeführt.

Die Oxid- und Stearat-Katalysatoren wurden zusätzlich in einem Langzeitversuch mit einer Reaktionszeit von eineinhalb und drei Stunden durchgeführt. Dafür wurde die Reaktionstemperatur auf $T=260^{\circ}\text{C}$ erhöht. Die Methanolmenge wurde von 9-fachem Überschuss auf 6-fachen Überschuss reduziert. In Tabelle 5-13 sind die Analysenergebnisse der Langzeitversuche aufgelistet. Bei den Stearat-Versuchen blieb die erreichte Konzentration an Methylester unverändert bei 84Gew.-%. Die verlängerte Verweilzeit hatte keinen Einfluss auf die Ausbeute. Es konnten weder Rückreaktionen noch Zersetzungsreaktionen beobachtet werden.

Bei den Oxid-Versuchen sank die Konzentration des Methylesters während der verlängerten Verweilzeit um 10Gew.-%. Der Methylestergehalt änderte sich von 85 Gew.-% nach 1,5 Stunden Verweilzeit weiteren 1,5 Stunden Verweilzeit auf 76Gew.-%. Parallel dazu stieg der Gehalt an freien Fettsäuren von 0Gew.-% auf 15Gew.-%. Der Katalysator unterstützte nach Erreichen des Gleichgewichtswertes die Rückreaktion zu den freien Fettsäuren, wodurch eine niedrigere Ausbeute und ein höherer Gehalt an FFA erzielt wurden. Trotz 6-fachem Überschuss an Methanol konnte das Gleichgewicht der reversiblen Reaktion nicht auf die Produktseite verschoben werden.

Parameter	Einheit	Methode	[5 kg Kat/t Altspeiseöl]			
			P. Greven Mg.st.		295 MgO	
Verweilzeit [h]			1,5	3	1,5	3
Freie Fettsäuren	Gew.-%	ISO 16931	0,74	1,65	n.n.	15,02
Methylester	Gew.-%	ISO 16931	84,0	83,5	84,5	76,0
Monoglyceride	Gew.-%	ISO 16931	8,3	8,7	6,9	4,4
Diglyceride	Gew.-%	ISO 16931	6,4	6,1	5,9 *	4,5
Triglyceride	Gew.-%	ISO 16931	0,5	n.n.	2,7	n.n.
Polymere	Gew.-%	ISO 16931	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

Tabelle 5-13: Langzeitversuch bei einer Verweilzeit von eineinhalb und drei Stunden: Katalysator: Mg-stearat

Der Einsatz von Mg-stearat anstelle von MgO würde höhere Kosten bedeuten, da der Preis der Magnesiumseifen höher liegt, als der Preis des Oxides. Da mit Mg-stearat keine höheren Ausbeuten erzielt werden konnten, wurden die Versuche mit diesem Katalysator eingestellt und mit MgO für die Erarbeitung des optimierten Hochdruckkonzeptes weiter gearbeitet.

5.6 Untersuchung der Prozessparameter der einstufigen Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

In diesem Projektteil wurden die Prozessparameter zur Hochdruckveresterung von FFA im Labor untersucht. Ziel dieser Versuchsreihen war die Untersuchung von Einsatzstoffen mit hohem FFA-Gehalt (PFAD, Trap Grease und Lipofit®). Es galt zu klären, ob für die Hochdruckreaktion ein Katalysator notwendig ist, oder ob es unter noch zu ermittelnden Prozessbedingungen auch möglich ist die Veresterung ohne Katalysator durchzuführen. Unter diesen Vorgaben sollten in Laborversuchen geeignete Prozessparameter gefunden werden.

Als Vergleich zur Hochdruckveresterung sollte der Einsatzstoff unter Standardbedingungen sauer verestert werden.

Die Einsatzstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® mussten vor ihrem Einsatz im Trockenschrank bei T=80°C verflüssigt und danach homogenisiert werden. Da die Rohstoffe sehr rasch wieder fest wurden, musste jeder produktführende Anlagenteil beheizbar sein, um ein Verstopfen oder Verkleben zu verhindern.

5.6.1 Einstufige Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

Die Hochdruckveresterung von Rohstoffen mit hohem Gehalt an FFA ohne Katalysator im Labormaßstab wurde im 2l Autoklaven durchgeführt. Als Einsatzstoffe wurden PFAD, Trap Grease und Lipofit® eingesetzt. Der Reaktionsvorgang setzte sich aus einer Aufheizzeit und der Verweilzeit bei Reaktionstemperatur zusammen. Die gewünschte Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ wurde nach einer Aufheizzeit von $t=30$ Minuten erreicht, jene von $T=260^{\circ}\text{C}$ nach 38 Minuten. Die Verweilzeit von $t=60$ Minuten wurde ab Erreichen der Reaktionstemperatur berücksichtigt. Der Reaktionsdruck stellte sich in Abhängigkeit des Überschusses an Methanol ein und lag zwischen $p=50\text{bar}_{\text{ü}}$ und $p=80\text{bar}_{\text{ü}}$. Der stöchiometrische Überschuss an Methanol zum Einsatzstoff wurde mit 3:1, 6:1 und 9:1 gewählt. Durch das Variieren der Reaktionstemperatur und des Methanolüberschusses konnte der Einfluss dieser Prozessparameter auf die Reaktion untersucht werden. Am Probenahmeventil des Hochdruckreaktors wurden während der Reaktionszeit Proben genommen. Damit konnte der Reaktionsverlauf inklusive Aufheizzeit und Verweilzeit dokumentiert werden ohne die Reaktion abbrechen zu müssen. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-14 aufgelistet.

PFAD	Sollwert			
Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	230	260		
Stöchiometrisches Verhältnis MeOH:Öl	3:1	3:1	6:1	9:1
Trap Grease und Lipofit®				
Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	230	260		
Stöchiometrisches Verhältnis MeOH:Öl	3:1	3:1	6:1	
Verweilzeit [min]	60			
Reaktionsdruck [$\text{bar}_{\text{ü}}$]	50 bis 80			

Tabelle 5-14: Versuchsbedingungen für die Laborversuche zur Veresterung von PFAD, Trap Grease und Lipofit® mit Methanol im 2l Hochdruckautoklaven

5.6.1.1 Ergebnisse aus der Untersuchung zur Hochdruckveresterung von PFAD

Die Abnahme an FFA des Einsatzstoffes PFAD in Abhängigkeit der Verweilzeit ist in Abbildung 5-23 dargestellt. Der Verlauf ist trotz unterschiedlicher Reaktionsführung sehr ähnlich. Zuerst kommt es zu einer starken Abnahme der Konzentration an FFA. Je näher die Produktzusammensetzung am Gleichgewichtswert liegt, desto geringer wird die Abnahme an FFA über die Zeit und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt. Es ist ersichtlich, dass die Veresterung bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur einsetzt (die blauen Linien in Abbildung 5-23 markieren den Zeitpunkt des Erreichens der Reaktionstemperatur).

Der Vergleich der beiden Reaktionen bei $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ zeigt, dass durch die höhere Reaktionstemperatur der Gehalt an FFA weiter gesenkt werden konnte. Bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ kann nach einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten eine Endkonzentration an FFA von knapp über 11Gew.% erreicht werden, wohingegen bei $T=260^{\circ}\text{C}$ die Endkonzentration unter 10Gew.-% liegt. Dies zeigt, dass bei höherer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist und eine schnellere Abnahme an FFA erreicht werden kann. Eine Erhöhung des Überschusses an Alkohol ergibt keinen höheren Veresterungsgrad. Die Reproduzierbarkeit wurde durch Wiederholen der Versuche nachgewiesen.

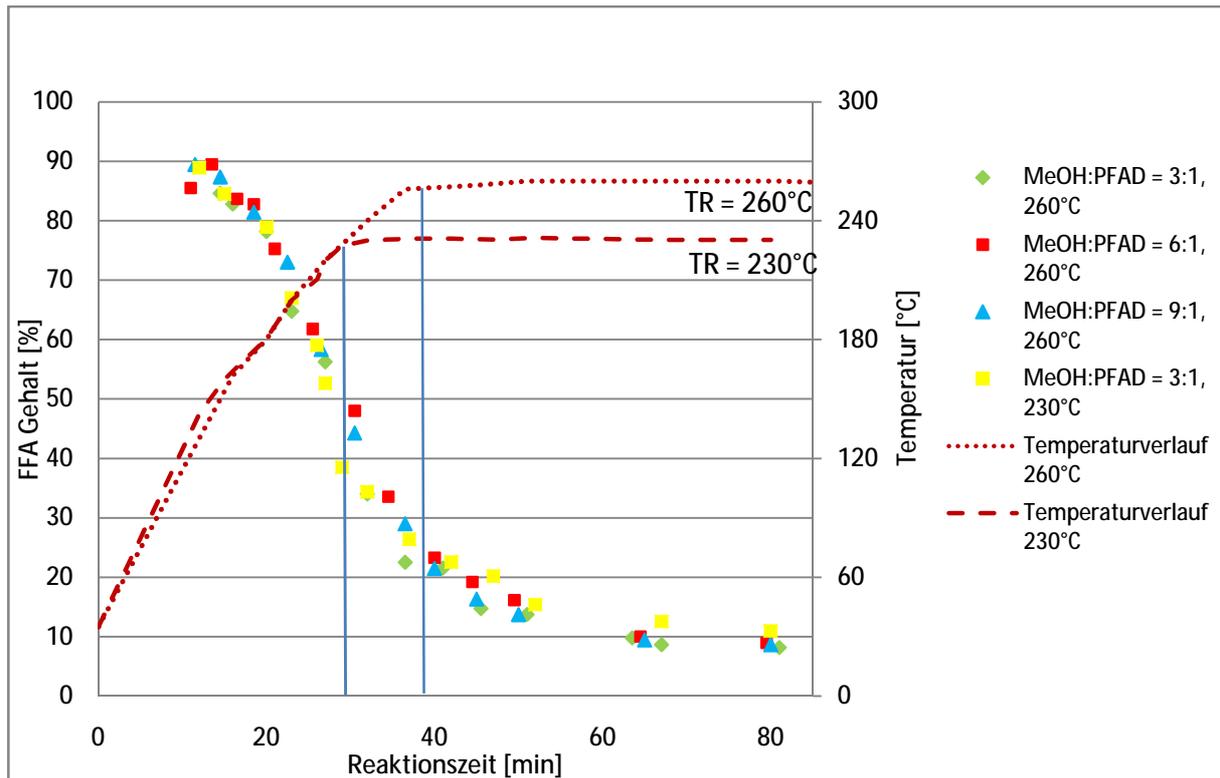


Abbildung 5-23: Zeitliche Abnahme der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu PFAD von 3:1, 6:1 und 9:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$

5.6.1.2 Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Hochdruckveresterung von Trap Grease

Bei der Hochdruckveresterung des Einsatzstoffes Trap Grease übte die Reaktionstemperatur keinen Einfluss auf den Fortschritt der Reaktion aus. Nach Ablauf der 60 minütigen Verweilzeit erreichten alle Versuchsreihen eine Endkonzentration von circa 4Gew.-% an FFA. Mit einem 6-fach stöchiometrischen Überschuss an Methanol konnte das Gleichgewicht schneller erreicht werden als mit 3-fachem Überschuss. Die zeitliche Entwicklung der drei Versuchsreihen ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Bei der Hochdruckveresterung von Trap Grease stellte sich das Gleichgewicht unmittelbar nach Erreichen der Reaktionstemperatur ein. Bei langer Verweilzeit konnte keine signifikante Senkung der Konzentration an FFA beobachtet werden.

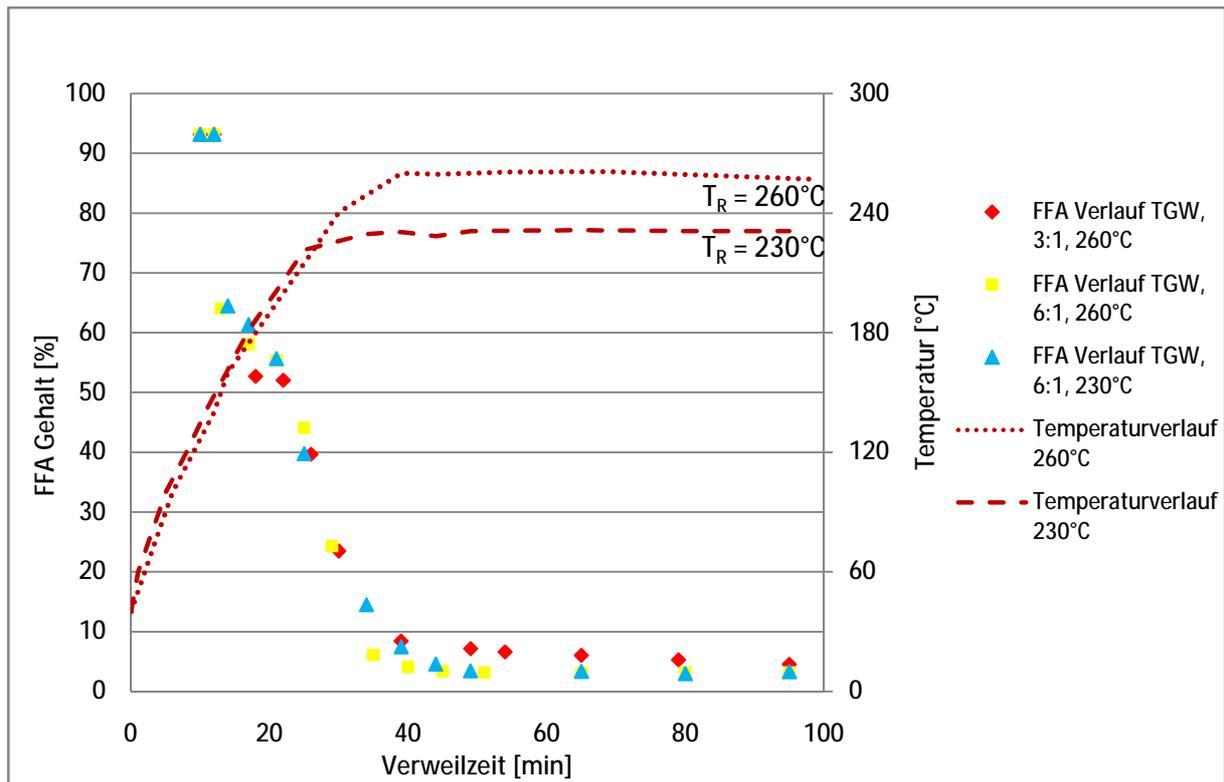


Abbildung 5-24: Zeitliche Entwicklung der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu Trap Grease von 3:1 und 6:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$

5.6.1.3 Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Hochdruckveresterung von Lipofit®

Gleich den Erkenntnissen mit Trap Grease kann bei den Hochdruckveresterungen des Einsatzstoffes Lipofit® bei hohen Überschüssen an Methanol keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktion nachgewiesen werden. Die Reaktion läuft bei beiden Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ sehr ähnlich ab. Zu Beginn der Reaktion ist bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur ein deutlicher Abfall der Konzentration an FFA zu erkennen und je näher die Produktzusammensetzung am Gleichgewicht liegt, desto geringer ist die Abnahme an FFA über die Zeit. Die zeitliche Entwicklung der Konzentration an FFA für den Einsatzstoff Lipofit® ist in Abbildung 5-25 dargestellt.

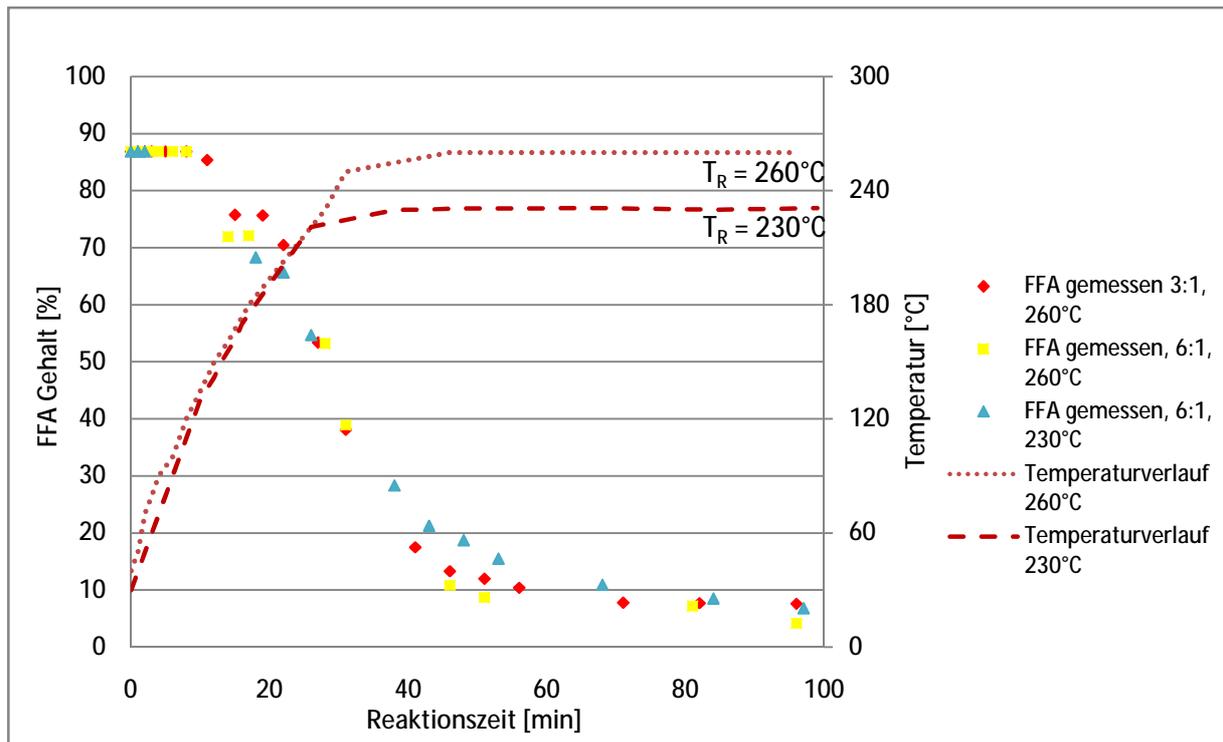


Abbildung 5-25: Zeitliche Entwicklung der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$

5.6.2 Zusammenfassung der Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator

Die Hochdruckveresterung der Einsatzstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® wurde im 2l Hochdruckautoklav durchgeführt. Mit einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und den stöchiometrischen Verhältnissen von Alkohol zu Einsatzstoff von 3:1 und 6:1 reichte eine Verweilzeit von $t=60$ Minuten aus, um die Konzentration an FFA unter 8Gew.-% zu senken. An den Reaktionsverläufen war zu erkennen, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelte. Je weiter der Reaktionsfortschritt voranging, umso mehr kam es zu einer Rückreaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion sank. Je höher der Überschuss an Methanol gewählt wurde, desto stärker wurde die Hinreaktion unterstützt. Aus den beiden untersuchten Reaktionstemperaturen kann abgeleitet werden, dass eine höhere Reaktionstemperatur den Gleichgewichtszustand früher erreichen lässt. Eine weitere Verkürzung der Verweilzeit kann für höhere Reaktionstemperaturen angenommen werden, ist aber nicht weiter Teil dieser Arbeit, da der Schwerpunkt auf der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit im industriellen Maßstab liegt.

5.6.3 Saure Veresterung unter Standardbedingungen im Labor

Es wurde untersucht, ob der FFA-Anteil der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® ($\text{FFA} > 90\text{Gew.}\%$) unter Standardbedingungen und mit saurem Katalysator unter 2Gew.-% gesenkt werden kann. Entscheidend dafür sind die notwendigen Stufen, weil ihre Anzahl ausschlaggebend dafür ist, ob dieses Verfahren großtechnisch umgesetzt werden kann.

Als Vergleich zu der Hochdruckveresterung im Laborautoklaven wurden die Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® als 1:1 Gemisch auch bei atmosphärischem Druck und Reaktionstemperaturen von $T=70^{\circ}\text{C}$ mit Schwefelsäure (98Gew.-%) verestert. Die FFA auf circa 2 Gew.-% zu senken konnte in einem dreistufigen Prozess erreicht werden. Die Katalysatormenge hing von der Anfangskonzentration an FFA des Einsatzstoffes ab. In der ersten Stufe wurde der Katalysator mit 1,5Gew.-%, in der zweiten Stufe mit 3Gew.-% und in der dritten Stufe mit 6Gew.-% bezogen auf die verbliebene Menge an FFA eingesetzt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5-15 aufgelistet.

PFAD+Lipofit®	Sollwert		
Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	70		
Reaktionsdruck [bar]	1,013		
	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
Stöchiometrisches Verhältnis MeOH zu Öl	150	110	50
Katalysatormenge [$\text{kg}_{\text{Kat}}/\text{t}_{\text{Öl}}$]	15	10	8
Verweilzeit [min]	120	90	120

Tabelle 5-15: Versuchsbedingungen für die Laborversuche zur sauren Veresterung des 1:1 Gemisches aus PFAD und Lipofit® bei $p=1,013\text{bar}$ und $T=70^{\circ}\text{C}$ bei einer FFA Ausgangskonzentration von 94Gew.-%

5.6.3.1 Ergebnisse aus den Untersuchungen zur sauren Veresterung von PFAD und Lipofit®

Die Ergebnisse zur sauren Veresterung des 1:1 Gemisches von PFAD und Lipofit® sind in Tabelle 5-16 und Abbildung 5-26 dargestellt.

1. Stufe		2. Stufe		3. Stufe	
VZ (min)	FFA (Gew.-%)	VZ (min)	FFA (Gew.-%)	VZ (min)	FFA (Gew.-%)
0	93,83	0	31,91	0	13,00
30	49,73	30	17,80	30	4,62
60	40,20	60	15,07	60	2,95
90	35,50	90	13,11	90	2,51
120	33,17			120	2,34

Tabelle 5-16: Abnahme der FFA in drei Veresterungsschritten bei Verweilzeiten (VZ) von $t=120\text{ min.}$ bzw. $t=90\text{ Minuten}$ und einer Reaktionstemperatur von $T=70^{\circ}\text{C}$

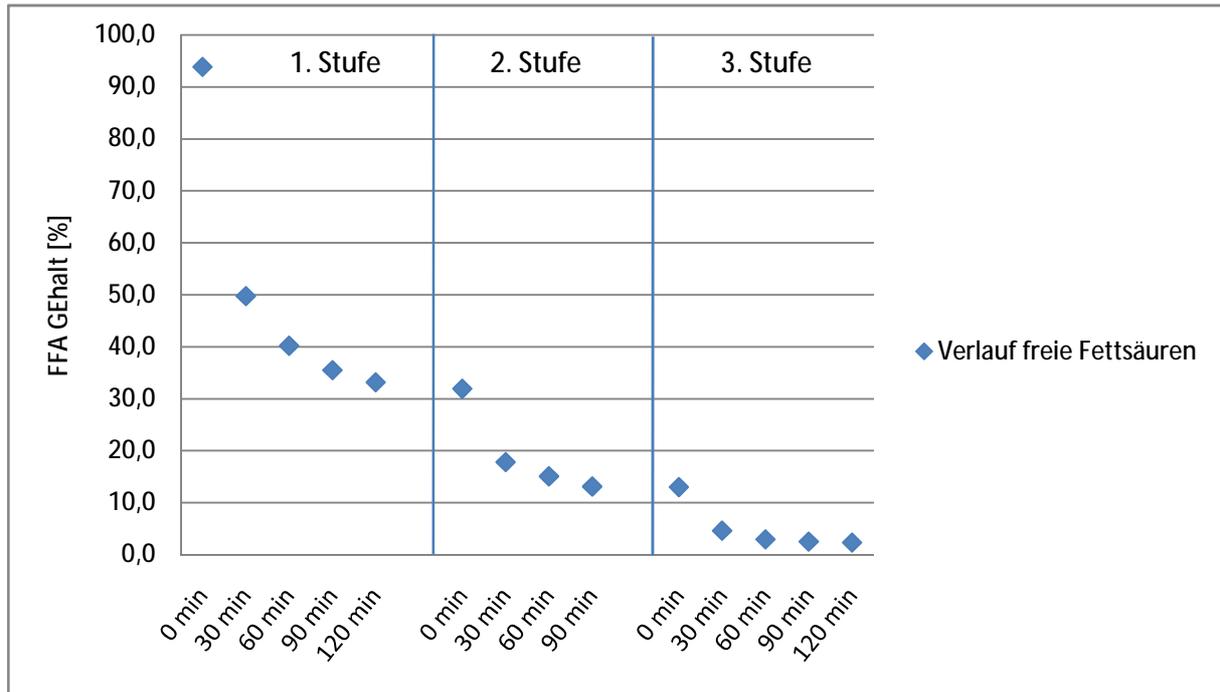


Abbildung 5-26: Verlauf der Abnahme an FFA aller drei Veresterungsschritte bei Verweilzeiten von 120 min. bzw. 90 Minuten und einer Reaktionstemperatur von $T=70^{\circ}\text{C}$

Bei der sauren Veresterung von FFA handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Zu Beginn der Reaktion, wenn ein Überschuss an Methanol vorhanden und noch kein Reaktionswasser gebildet war, verlief die Veresterung der FFA schnell. Sobald Reaktionswasser als Nebenprodukt gebildet worden war, kam es zur Rückreaktion und die Reaktionsgeschwindigkeit sank.

Daher musste die Reaktion mehrstufig durchgeführt werden. Zwischen den Reaktionsstufen wurde das überschüssige Methanol und Reaktionswasser abgezogen und die Reaktion mit frischem Methanol und neuerlicher Zugabe von Katalysator gestartet. In Abbildung 5-26 ist die höhere Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn jeder Stufe durch die schnelle Abnahme der Konzentration an FFA zu erkennen. In der ersten Veresterungsstufe konnte die Anfangskonzentration von 94Gew.-% an FFA auf 33Gew.-% gesenkt werden, in einer zweiten Stufe auf weitere 13Gew.-% und in der dritten Stufe auf 2,3Gew.-%.

Somit konnte die saure Veresterung erfolgreich durchgeführt werden. Allerdings waren dafür drei Prozessstufen notwendig, was hohe Apparatekosten aber auch einen hohen Verbrauch an homogenem Katalysator bedeutet. Im Vergleich mit der sauren Veresterung unter Standardbedingungen ist trotz des höheren Energieverbrauches der Hochdruckprozess wirtschaftlicher, da viel kürzere Verweilzeiten und somit kleinere Apparate notwendig sind und bei Einsatz eines heterogenen Katalysators dieser wieder eingesetzt werden kann.

5.7 Bestimmung der Reaktionskinetik der Hochdruckveresterung von FFA im Labor

Die theoretischen Grundlagen zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden in Kapitel 5 beschrieben. Mit Hilfe der Differenzenmethode konnte die Reaktionsordnung der Versuchsreihen bestimmt werden. In Abbildung 5-27 ist als Beispiel für die Ermittlung der Reaktionsordnung der Verlauf der Hochdruckveresterung des Einsatzstoffes PFAD angegeben.

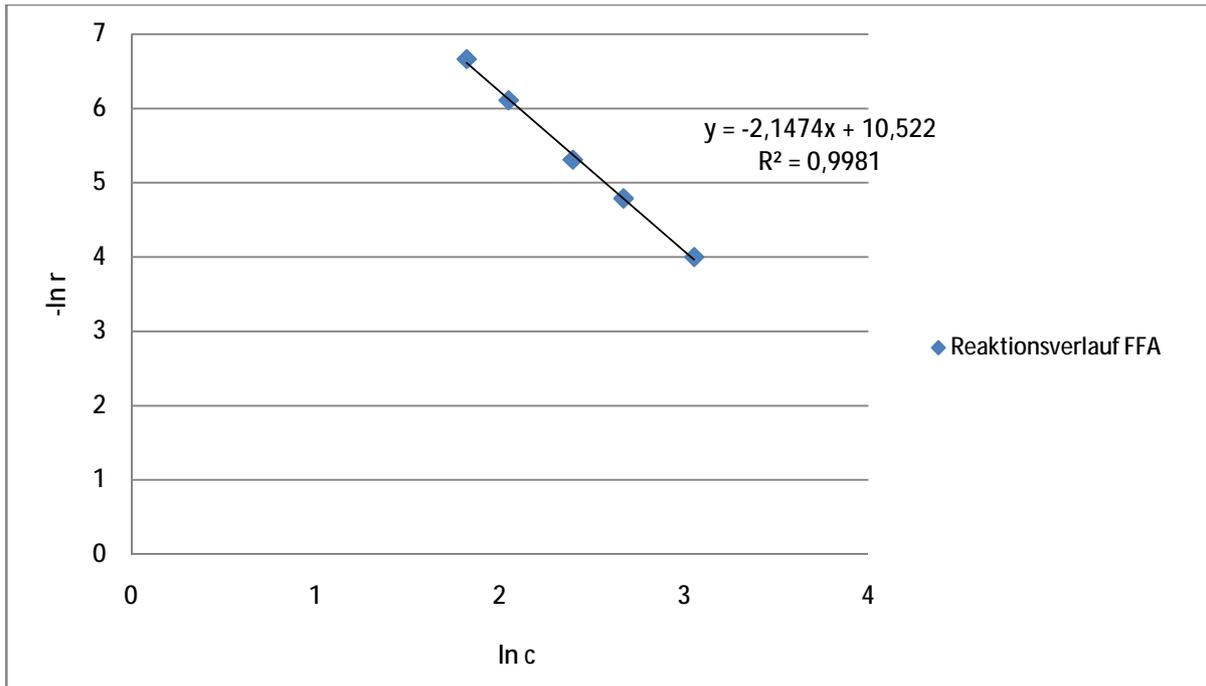


Abbildung 5-27: Bestimmung der Reaktionsordnung am Beispiel der Laborhochdruckveresterung von PFAD nach der Differenzenmethode

Anhand der linearen Interpolation konnte für die Hochdruckveresterung von FFA ab Erreichen der konstanten Reaktionstemperatur eine Reaktion zweiter Ordnung ermittelt werden.

Wie bereits in Kapitel 5 erwähnt wurde, streben chemische Reaktionen ein Gleichgewicht an. Es liegen dann sowohl Reaktanten als auch Produkte vor, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bleibt konstant. Man spricht von einer reversiblen Reaktion. Auch bei der Hochdruckveresterung von freien Fettsäuren handelt es sich um eine reversible Reaktion. Bei einem Umsatz von 90 bis 95Gew.-% wird ein Gleichgewichtszustand erreicht und die Konzentrationen der Edukte und Produkte verändern sich nicht mehr. Für die kinetische und thermodynamische Auswertung wurde eine reversible Reaktion angenommen. Für die Beschreibung des Reaktionsverlaufes allerdings wurde zur Vereinfachung eine quasi irreversible Reaktion zweiter Ordnung angenommen. Dafür wurde der Nullpunkt zur Konzentration $c_{\text{Glg.}} = c_{\infty}$ verschoben und ein Bestimmtheitsmaß von circa $R=1$ erhalten. Die grafische Darstellung dafür ist in Abbildung 5-28 angeführt.

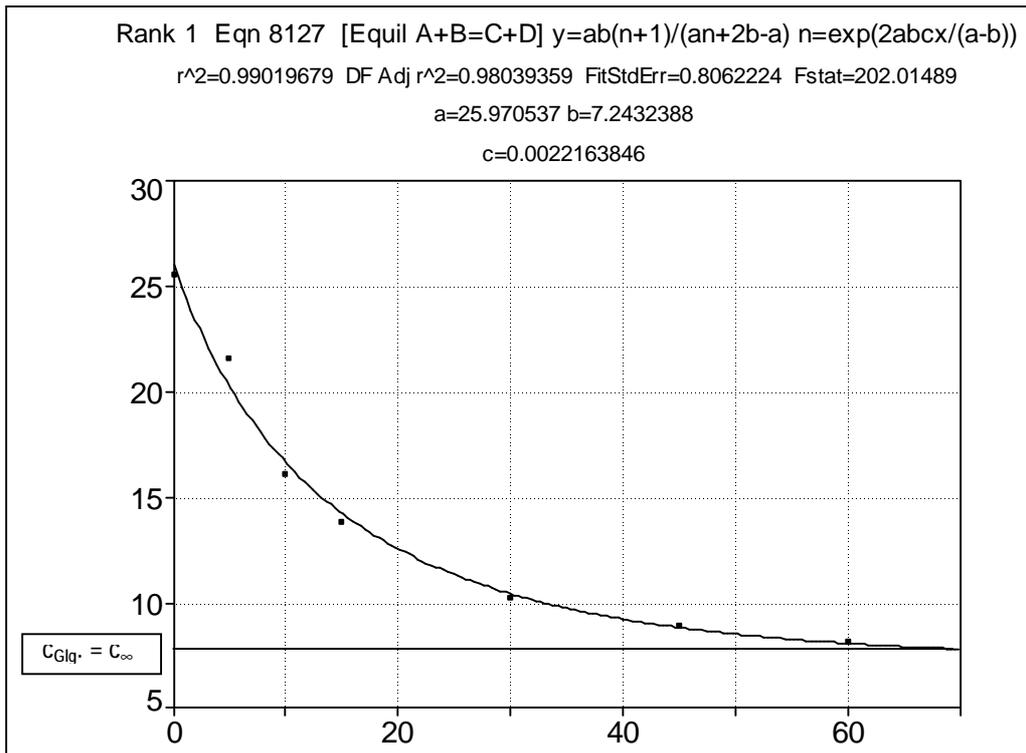


Abbildung 5-28: Nullpunktverschiebung einer Reaktion zweiter Ordnung zur Beschreibung der Hochdruckveresterung von FFA modelliert in Table Curve

Der folgende Abschnitt dient der Beweisführung, dass die vereinfachte Interpretation der Reaktion als quasi irreversible Reaktion erlaubt ist. Dafür wurde einerseits die Übereinstimmung der Messpunkte mit einer reversiblen und einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung untersucht und andererseits das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion berechnet.

Zuletzt wurde mit Hilfe einer Zeit-Temperatur-Funktion die Aufheizzeit für die Hochdruckveresterung von FFA mitberücksichtigt und die Gesamtreaktion kinetisch mit einer irreversiblen Reaktion beschrieben und diese den erhaltenen Messwerten gegenübergestellt.

In Abbildung 5-29 ist die Interpretation für eine reversible Reaktion angegeben, in Abbildung 5-30 die Interpretation für eine irreversible Reaktion. Die Bestimmtheitsmaße sind für beide Fälle gleich und liegen bei über 90%.

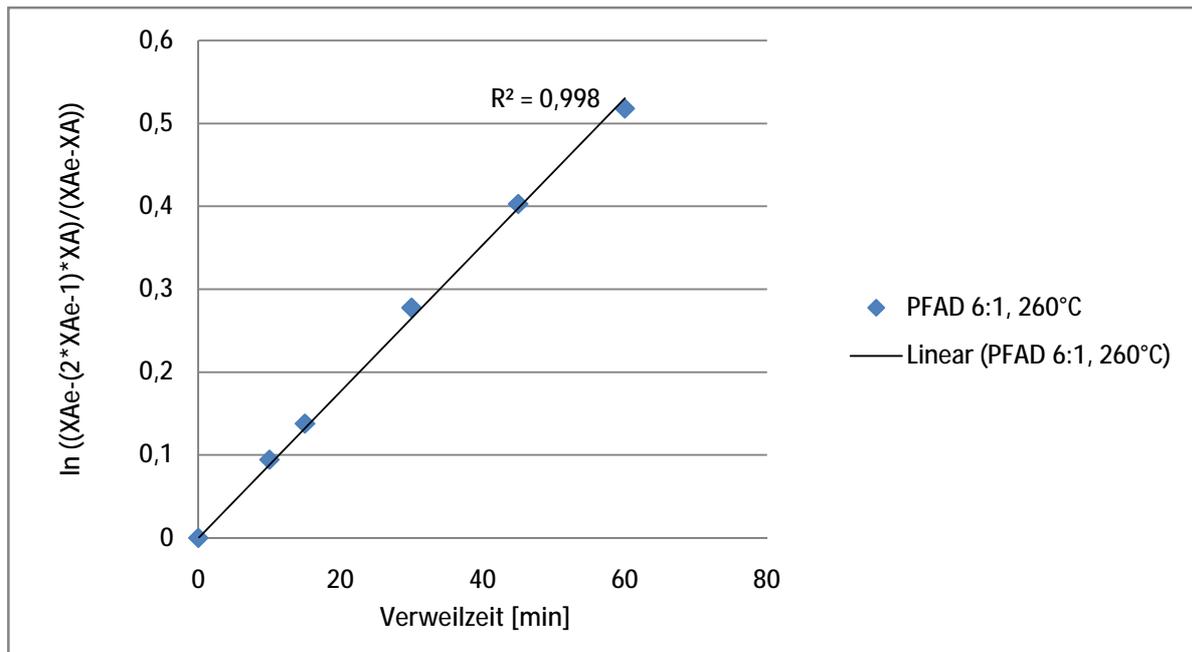


Abbildung 5-29: Übereinstimmung der Messwerte mit einer reversiblen Reaktion 2. Ordnung für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^\circ\text{C}$ und einem 3-fach stöchiometrischen Überschuss an Methanol

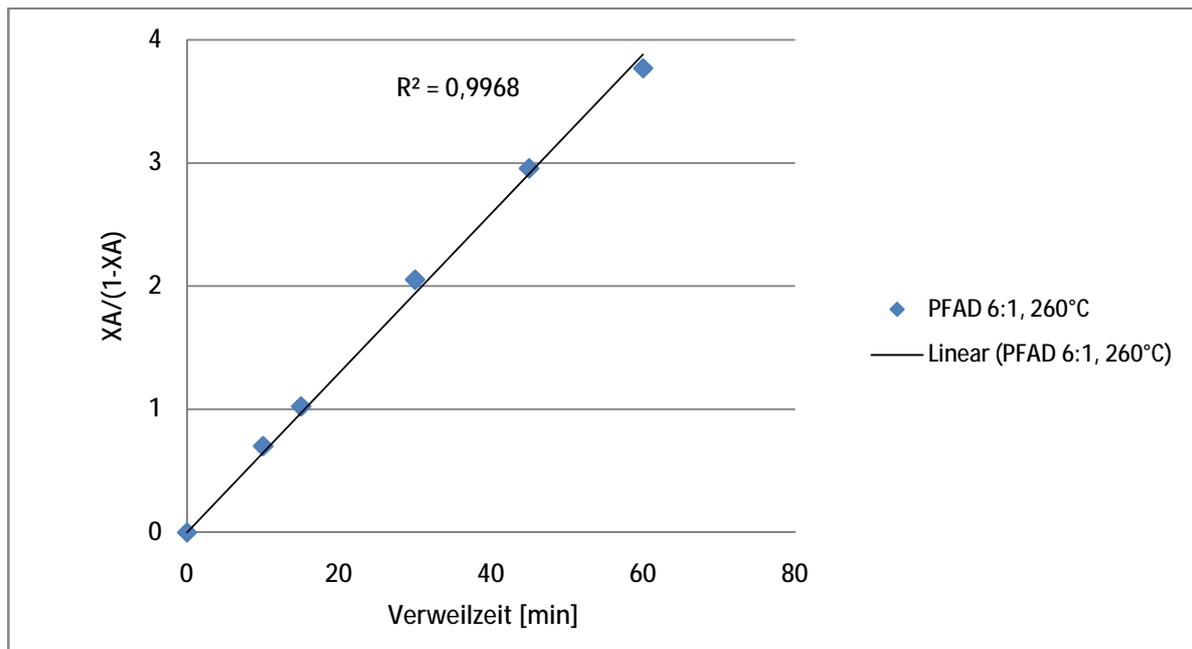


Abbildung 5-30: Übereinstimmung der Messwerte mit einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^\circ\text{C}$ und einem 3-fach stöchiometrischen Überschuss an Methanol

Mit der Ausgangskonzentration $c_{\text{FFA},0}$ und der erreichten Gleichgewichtskonzentration c_{FFAGlg} an FFA konnte der Gleichgewichtsumsatz X_{Glg} und die Gleichgewichtskonstante K_{Glg} ermittelt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ist um ein 200 bis 500-faches kleiner, als die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion. Dies beweist, dass der Überschuss an Methanol das Gleichgewicht auf die Produktseite verschiebt und die Rückreaktion von untergeordneter Bedeutung ist.

Die Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtsumsätze für die Einsatzstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® sind in Tabelle 5-17 angegeben. Auf die Interpretation der Gleichgewichtskonstanten wird in Kapitel 5.10 noch näher eingegangen.

<u>Labor PFAD</u>		Reaktionstemperatur [°C]	$c_{\text{FFA},0}$ [Gew.-%]	$c_{\text{FFA,Glg}}$ [Gew.-%]	X_{Glg} [-]	K [-]
60 min VZ	MeOH:PFAD = 3:1	260	89	8,3	0,91	310
	MeOH:PFAD = 6:1	260	89	6,0	0,94	280
	MeOH:PFAD = 3:1	230	89	10,9	0,88	210
<u>Labor Lipofit</u>						
60 min VZ	MeOH:Lipo = 3:1	260	92,2	7,2	0,92	390
	MeOH:Lipo = 6:1	260	92,2	4,2	0,95	380
	MeOH:Lipo = 6:1	230	92,2	6,0	0,92	200
<u>Labor TGW</u>						
60 min VZ	MeOH:TGW = 3:1	260	83,4	6,0	0,93	490
	MeOH:TGW = 6:1	260	83,4	3,0	0,96	470
	MeOH:TGW = 6:1	230	83,4	4,1	0,95	330

Tabelle 5-17: Gleichgewichtsumsätze X_{Glg} und Gleichgewichtskonstanten K_{Glg} für die Hochdruckveresterung von PFAD, Trap Grease und Lipofit® im Labor, $c_{\text{FFA},0}$ =Ausgangskonzentration, $c_{\text{FFA,Glg}}$ =Gleichgewichtskonzentration

Die Differenzenmethode kann nur zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante für Reaktionsführung bei konstanter Reaktionstemperatur angewendet werden. Daher wird die Konzentrationsänderung während des Aufheizvorganges nicht miteinbezogen.

Aus den Experimenten ist allerdings ersichtlich, dass die Veresterung der FFA bereits vor Erreichen der Reaktionstemperatur statt findet. Es soll daher eine Gleichung zur Beschreibung der gesamten Reaktionszeit inklusive Aufheizzeit gefunden werden.

Daher muss die Aufheizrate miteinbezogen und die Temperatur in eine Temperatur-Zeit-Funktion umgewandelt werden. Aus dem gemessenen Zeit-Temperatur-Verlauf kann eine Sigmoid-Funktion (Gleichung 28) bestimmt werden. Sie ist in Abbildung 5-31 dargestellt.

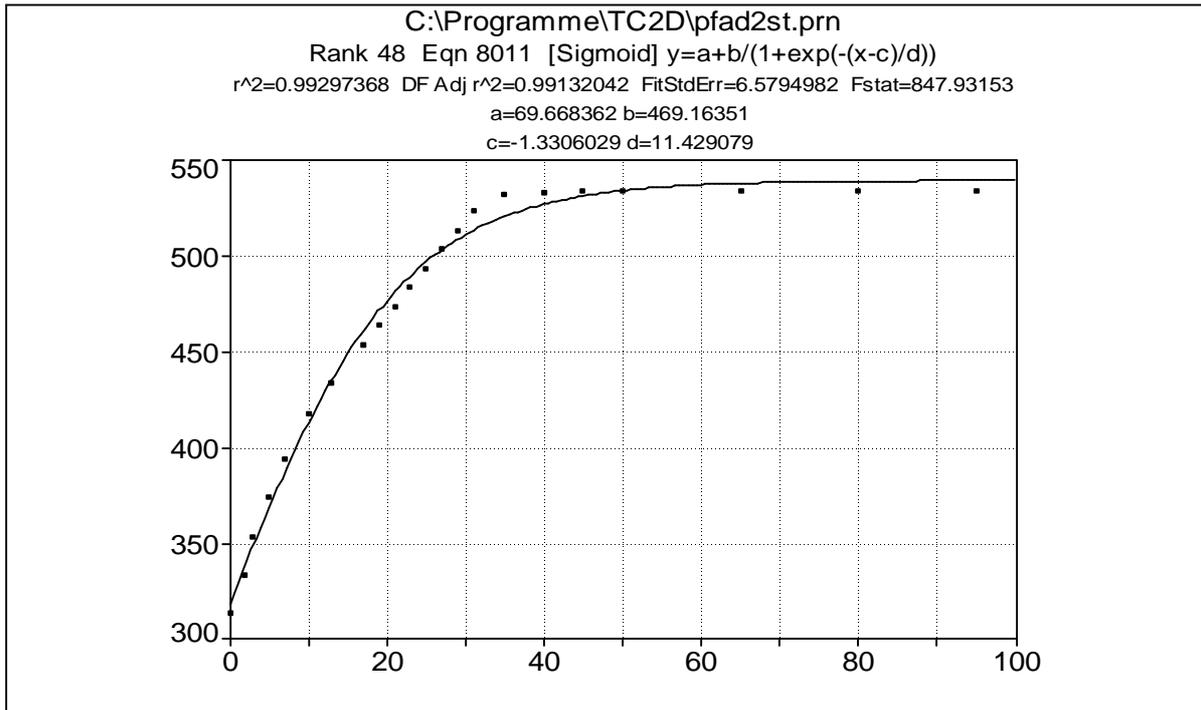


Abbildung 5-31: Sigmoid Funktion zur Beschreibung der Aufheizkurve der Hochdruckveresterung im Laborautoklaven

$$f(T, t) = a + b / (1 + \exp\left(\frac{-(t-c)}{d}\right)) \quad \text{Gleichung 28}$$

a, b, c, d Koeffizienten (im Table Curve 2D berechnet), die die Energiedichte und Wärmekapazität beschreiben

Die Aufheizfunktion miteinbezogen ergibt für die Gleichungen einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung folgende Formel:

$$C_{FFA} = \frac{1}{\frac{1}{C_{FFA,0}} + k_0 * e^{\frac{-E_A}{R * f(T,t)}} * t} \quad \text{Gleichung 29}$$

t Zeit [s]

$C_{FFA,0}$... Konzentration der freien Fettsäuren, Ergebnis der Eingangsanalyse von PFAD [Gew.-%]

C_{FFA} ... Endkonzentration an freien Fettsäuren [Gew.-%]

A ... Häufigkeitsfaktor [abhängig von der Reaktionsordnung]

k ... Geschwindigkeitskonstante [abhängig von der Reaktionsordnung]

E_A ... Aktivierungsenergie [kJ/kmol]

R ... allgemeine Gaskonstante; [8,314kJ/kmol*K]

In Abbildung 5-32 sind die experimentellen und berechneten Daten der gesamten Reaktion inklusive Aufheizzeit zusammengefasst. Sie basieren auf einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung (der FFA-Gehalt wurde um FFA_{GG} korrigiert). Die berechneten und im Labor experimentell ermittelten Daten stimmen bei allen drei Einsatzstoffen PFAD, Lipofit® und Trap Grease sehr gut überein.

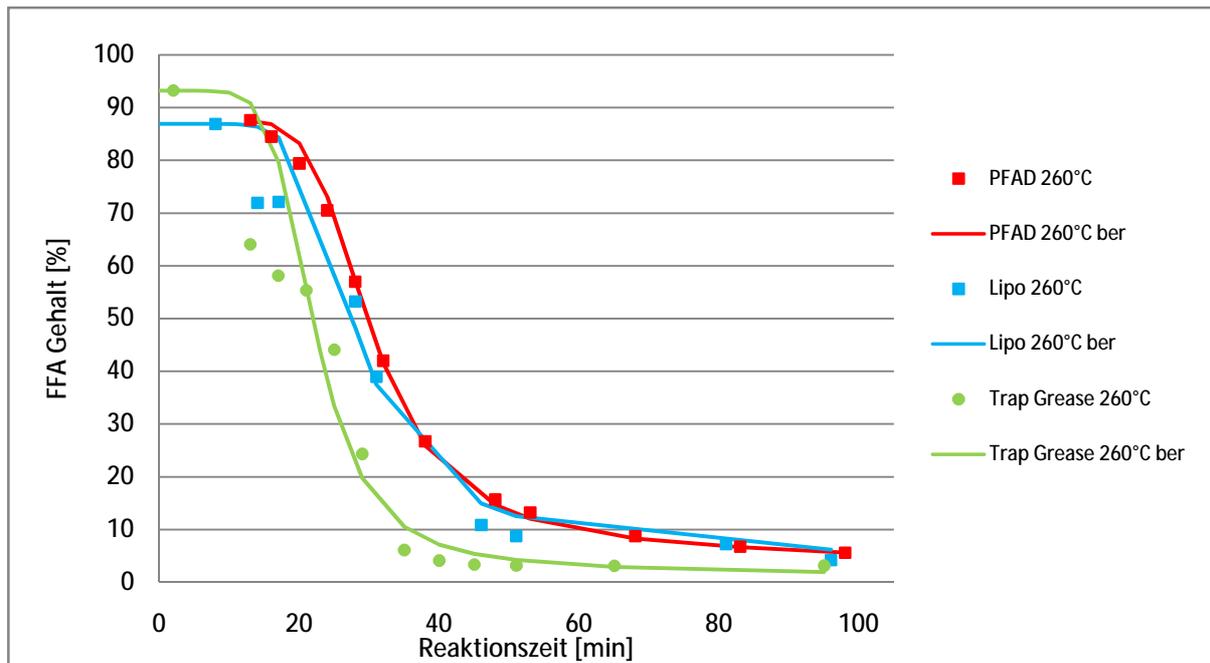


Abbildung 5-32: Gegenüberstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Daten basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung für die Hochdruckveresterung der Rohstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® im Labor bei $T=260^{\circ}\text{C}$

Der Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A wurden iterativ berechnet. Dafür werden diese beiden Größen solange variiert bis das Quadrat der Differenz zwischen gemessener und berechneter Ausgangskonzentration an FFA ein Minimum wird. Die Werte für A und E_A sind in Tabelle 5-18 aufgelistet. Der Häufigkeitsfaktor ist in [Gew.-%/s] angegeben. Die Konzentration für die FFA's kann durch Dividieren durch die Molmasse von FFA (Molmasse für Ölsäure beträgt $M=282\text{g/mol}$) in die Einheit [mol/kg] umgerechnet werden, woraus sich für eine Reaktion 2. Ordnung für den Häufigkeitsfaktor eine Einheit von [kg/mols] ergibt.

Je höher die gewählte Reaktionstemperatur war, umso höher war die erreichte Aktivierung und umso höher der erzielte Reaktionsumsatz.

	Reaktionsbedingungen		Charakteristische Größen für eine Reaktion 2. Ordnung	
	Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Stöch. Überschuss v. MeOH zu FFA	A [Gew.-% s^{-1}]	E_A [kJ/kmol]
V1 + V7	260	3:1	$1,00 \cdot 10^6$	$1,08 \cdot 10^5$
V4 + V9	260	6:1	$1,00 \cdot 10^6$	$1,09 \cdot 10^5$
V5 + V8	260	9:1	$1,00 \cdot 10^6$	$1,10 \cdot 10^5$
V6	230	3:1	$1,00 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^5$

Tabelle 5-18: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für alle Versuche im Labor für eine Reaktion 2. Ordnung

Um die Kinetik der Hochdruckveresterung und sauren Veresterung unter Standardbedingungen vergleichen zu können, werden in Tabelle 5-19 die Aktivierungsenergien der beiden Prozesse aufgetragen. Die Aktivierungsenergie der Hochdruckveresterung ist um 30 bis 40% höher, als die der Standardveresterung bei Normaldruck und einer Reaktionstemperatur von $T=70^{\circ}\text{C}$. Der saure Katalysator setzt die Aktivierungsenergie herunter, wodurch auch bei niedrigen Temperaturen von $T=70^{\circ}\text{C}$ und milden Bedingungen von $p=1,013\text{bar}$ die Veresterung statt findet. Die Ergebnisse für A und E_A sind in Tabelle 5-19 aufgelistet.

Hochdruck	2. Ordnung		Standardbedingung	2. Ordnung		
	A [%/s]	E_A [kJ/kmol]		A [%/s]	E_A [kJ/kmol]	
260°C	$1,00 \cdot 10^6$	110000	p=1,013 bar T=70°C	1. Stufe	$1,00 \cdot 10^6$	68500
230°C	$1,00 \cdot 10^6$	105000		2. Stufe	$1,00 \cdot 10^6$	68600
				3. Stufe	$1,00 \cdot 10^6$	60200

Tabelle 5-19: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für eine Reaktion 2. Ordnung für Versuche im Hochdruckautoklaven bei $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ und unter Standardbedingungen bei $p=1,013\text{bar}$ und $T=70^{\circ}\text{C}$

5.8 Verifizierung der Prozessparameter aus der Laborhochdruckveresterung im Technikum

Aufgrund der erfolgreich durchgeführten Hochdruckveresterung von PFAD, Trap Grease und Lipofit® im Labor, sollte diese Reaktion auch in größerem Maßstab durchgeführt werden. Die im Labor gewonnenen Erkenntnisse waren im Technikum zu verifizieren. Die Kinetikdaten aus dem Labor dienen als Basis für die Auslegung einer kontinuierlich arbeitenden Hochdruckanlage. Im Technikum stellt die kontinuierliche Reaktionsführung eine einfachere Variante vor allem im Hinblick auf die industrielle Umsetzbarkeit dar.

Stillstandzeiten und somit höhere Betriebskosten können vermieden und eine konstante Qualität der Produkte garantiert werden. Zusätzlich ist der kontinuierliche Betrieb automatisierungsfreundlich, was den Betrieb der Anlage vereinfacht.

5.8.1 Technikumhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

Aus den Ergebnissen der Laborversuche war bekannt, dass eine Verweilzeit von $t=60$ Minuten ausreichte, um eine Konzentration an FFA $<20\text{Gew.}\%$ zu erreichen. Daher sollte die Verweilzeit zwischen $t=30$ und $t=60$ Minuten variiert und neben den Reaktionstemperaturen $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ zusätzlich eine Reaktionstemperatur von $T=210^{\circ}\text{C}$ untersucht werden. Die Dauer der Aufheizperiode zählt nicht zur Verweilzeit. Der Überschuss an Methanol wurde in 3-fachem und 6-fachem Überschuss gewählt. Die Prozessbedingungen sind in Tabelle 5-20 im Detail aufgelistet.

PFAD und Lipofit®	Sollwert		
Reaktionstemperatur [°C]	210	230	260
Stöchiometrischer Überschuss MeOH zu Öl	3:1 und 6:1		
Verweilzeit [min]	30 und 60		
Reaktionsdruck [bar _g]	83		

Tabelle 5-20: Prozessbedingungen für die Technikumsversuche zur Veresterung von PFAD und Lipofit®

Die Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® wurden im Liefergebinde durch Erwärmen verflüssigt, anschließend in den Rührbehälter gepumpt und abgekühlt. Sobald die Temperatur unter der Normalsiedetemperatur von Methanol $T_B=65^\circ\text{C}$ lag wurde dieses dazu gemischt.

5.8.1.1 Ergebnisse PFAD und Lipofit®

Die Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes PFAD über die Reaktionszeit von $t=30$ Minuten ist in Abbildung 5-33 dargestellt. Die Reaktionstemperaturen betragen $T=210^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ und der stöchiometrische Überschuss an Methanol wurde zwischen 3-fach und 6-fach variiert.

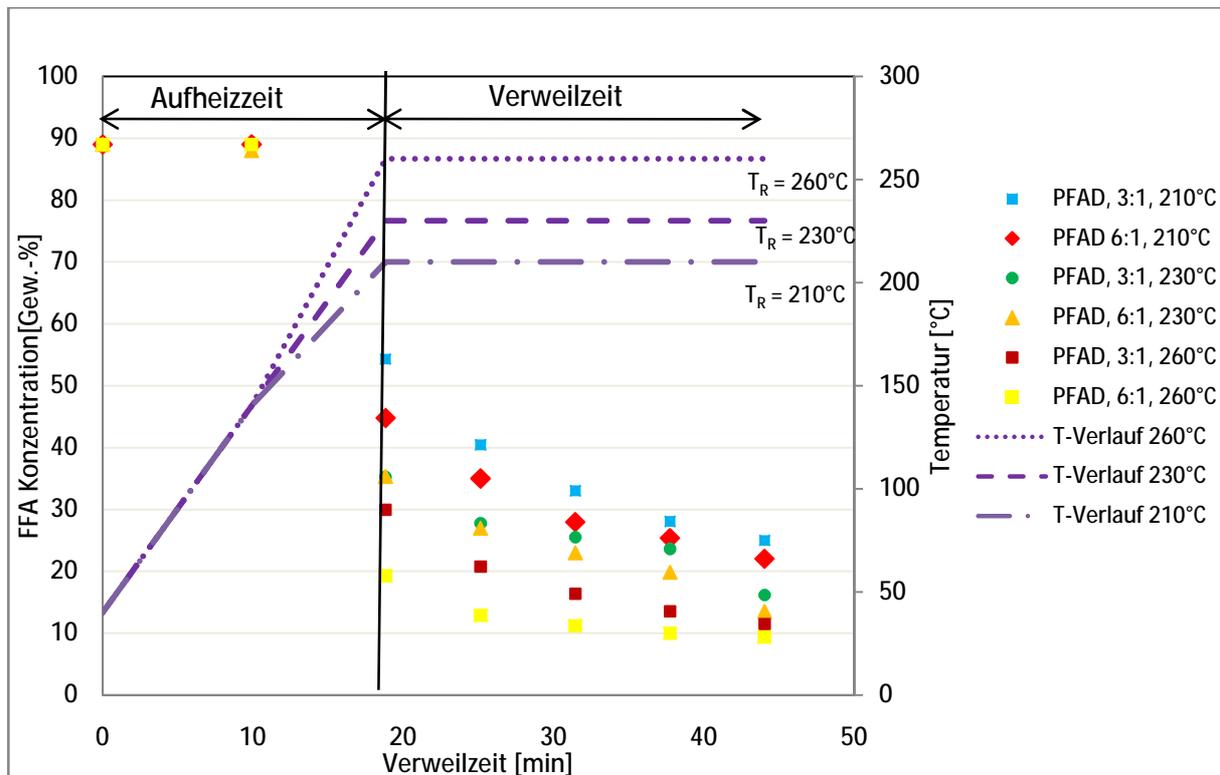


Abbildung 5-33: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes PFAD bei einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu PFAD von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von $T=260^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$ und $T=210^\circ\text{C}$ im Technikumsversuch

Die Veresterungsreaktion setzte in den Technikumsversuchen ebenfalls vor dem Erreichen der Reaktionstemperatur ein. Bei der im Technikum kürzer gewählten Verweilzeit von $t=30$ Minuten war der Einfluss der Reaktionstemperaturen auf den Fortschritt der Reaktion deutlich erkennbar. Bei Reaktionstemperaturen von $T=210^{\circ}\text{C}$ konnte die Endkonzentration an FFA nicht unter 20Gew.-% gesenkt werden. Sowohl bei einem 3-fachen und 6-fachen stöchiometrischen Überschuss an Methanol wurde nur eine Endkonzentration von circa 23Gew.-% erreicht. Bei den Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ konnten Endkonzentrationen von 15Gew.-% bzw. 10Gew.-% erzielt werden. Je höher die gewählte Reaktionstemperatur war, desto weiter konnte die Konzentration an FFA gesenkt werden. Bei der Erhöhung der Temperatur um 20°C bzw. 30°C und gleichem Überschuss an Methanol konnten bis zu 5 Gew.-% geringere Endkonzentrationen an FFA erzielt werden. Die erhöhte Reaktionstemperatur erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit und innerhalb der fix vorgegebenen Reaktionszeit konnte bei höherer Reaktionstemperatur eine niedrigere Konzentration an FFA erzielt werden.

Bei gleicher Temperatur und unterschiedlichem Überschuss an Methanol lag der Unterschied bei 1Gew.-% bis 3Gew.-%. Ein Überschuss an Methanol verschob die Gleichgewichtszusammensetzung auf die Produktseite. Da dieses allerdings durch die verkürzte Verweilzeit nicht erreicht wurde, konnte auch der Einfluss des Überschusses an Methanol nicht so deutlich beobachtet werden.

In Abbildung 5-34 sind die Messergebnisse aus den Technikumsversuchen mit dem Einsatzstoff PFAD bei einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten dargestellt. Es wurde ein stöchiometrischer Überschuss von Methanol zu Einsatzstoff von 6:1 gewählt, um bei diesen Versuchsreihen herausfinden zu können, wie weit die Konzentration an FFA innerhalb von $t=60$ Minuten Verweilzeit maximal gesenkt werden kann. Die Reaktionstemperaturen variierten zwischen $T=210^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$. Bei dieser Verweilzeit konnte bei allen drei Reaktionstemperaturen die Konzentration an FFA unter 20Gew.-% gesenkt werden. Die niedrigste Endkonzentration an FFA von 6Gew.-% wurde mit einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ erreicht. Bei der Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ bzw. $T=210^{\circ}\text{C}$ konnten Konzentrationen von 9Gew.-% bzw. 15Gew.-% erreicht werden.

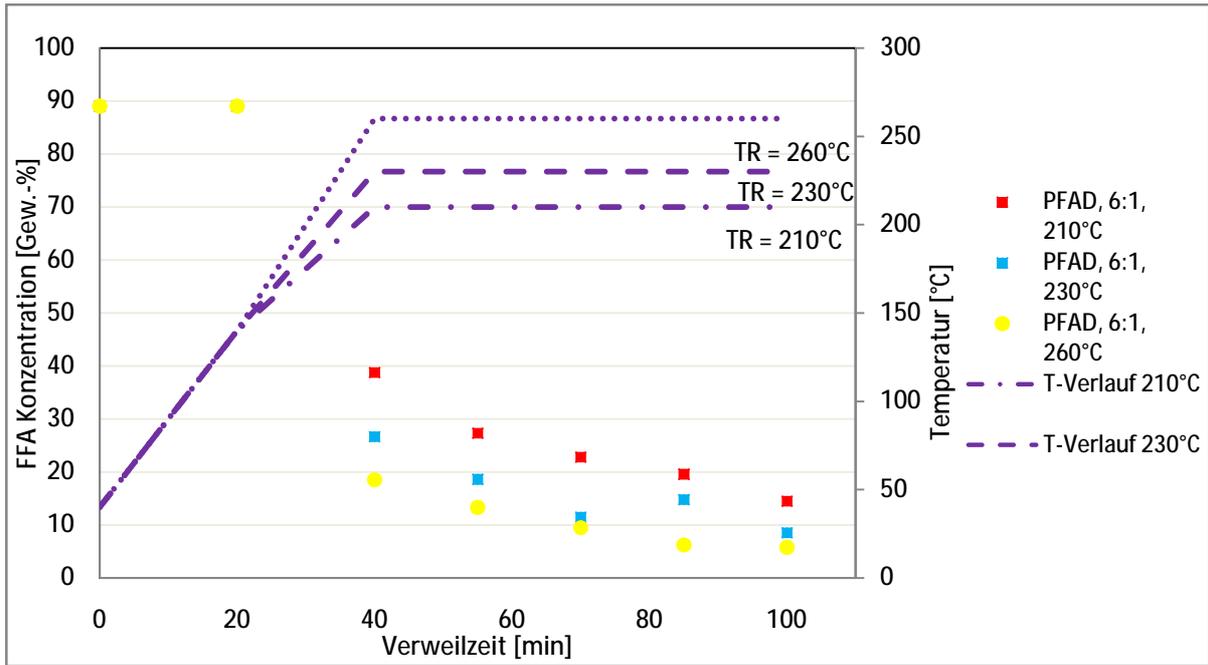


Abbildung 5-34: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes PFAD bei einer Verweilzeit von t=60 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu PFAD von 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C, T=230°C und T=210°C im Technikumsversuch

In Abbildung 5-35 ist die Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes Lipofit® der Technikumsversuche bei einer Verweilzeit von t=60 Minuten aufgetragen. Bei dem Einsatzstoff Lipofit konnten die FFAs bei allen drei Reaktionstemperaturen unter 10Gew.-% gesenkt werden. Bei T=210°C wurden 10Gew.% erreicht, bei T=230°C wurden 9Gew.-% erreicht und bei T=260°C 4Gew.-%.

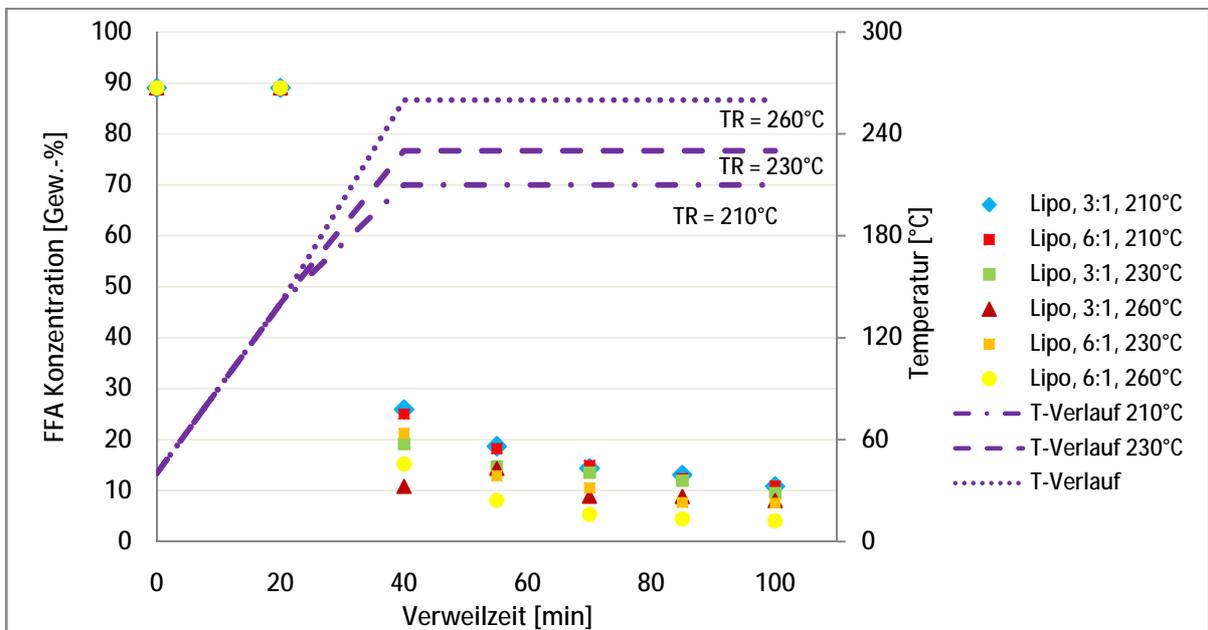


Abbildung 5-35: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes Lipofit® bei einer Verweilzeit von t=60 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C, T=230°C und T=210°C im Technikumsversuch

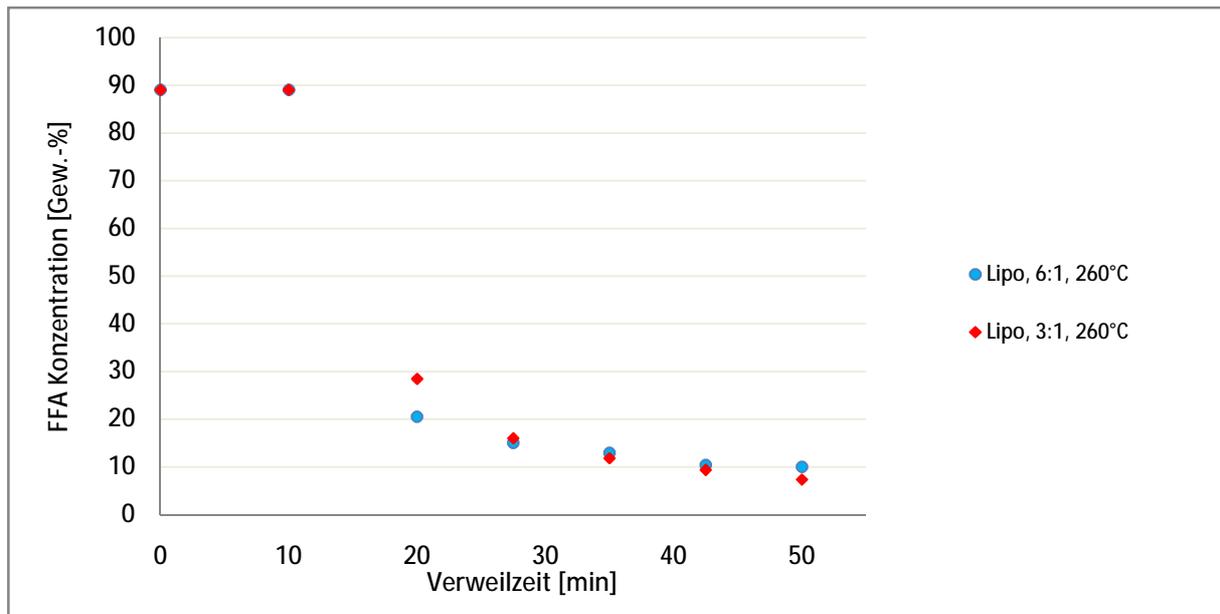


Abbildung 5-36: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes Lipofit® bei einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von $T=260^{\circ}\text{C}$ im Technikumsversuch

In Abbildung 5-36 ist der FFA-Verlauf des Rohstoffes Lipofit bei einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten dargestellt. Bei dem 3-fachen und 6-fachen Überschuss an Methanol wurde die gleiche Endkonzentration an FFA von 10 Gew.-% erreicht. Der 3-fache Überschuss an Methanol war bereits so hoch gewählt, dass eine weitere Erhöhung (6-facher Überschuss) den Reaktionsverlauf nicht weiter beeinflussen konnte.

5.8.2 Zusammenfassung der Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator

Bei der Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® im Technikum konnte eine Endkonzentration von 15Gew.-% an FFA bei einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten und den Reaktionstemperaturen $T=210^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ unterschritten werden. Um dies bei einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten zu erreichen, musste bei Verwendung von PFAD die Reaktionstemperatur mindestens $T=230^{\circ}\text{C}$ betragen.

Für den Einsatzstoff Lipofit® wurde bei einer Verweilzeit von $t=30$ Minuten nur die Reaktionstemperatur $T=260^{\circ}\text{C}$ untersucht. Bei dieser Temperatur konnte eine Konzentration von 10Gew.-% an FFA erreicht werden. Bei einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten konnte die Konzentration an FFA bei Reaktionstemperaturen von $T=210^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ auf 5Gew.-% bis 10Gew.-% reduziert werden.

5.9 Bestimmung der Reaktionskinetik bei der Hochdruckveresterung von FFA im Technikum

Analog zu den Laborversuchen wurde auch die Kinetik der Technikumsversuche charakterisiert. Mit Hilfe der Differenzenmethode wurde zuerst die Reaktionsordnung bestimmt. Mit der Ausgangskonzentration $c_{\text{FFA},0}$ und der erreichten Gleichgewichtskonzentration $c_{\text{FFA,Glg}}$ an FFA konnte der Gleichgewichtsumsatz X_{Glg} und die Gleichgewichtskonstante K_{Glg} ermittelt werden. Da die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion um ein 40- bis 400-faches kleiner war als die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion wurde wie auch bei den Ergebnissen aus den Laborversuchen eine quasi irreversible Reaktion 2. Ordnung zur Beschreibung der Hochdruckveresterung von FFA herangezogen. Die Gleichgewichtskonstanten und Gleichgewichtsumsätze sind in Tabelle 5-21 und Tabelle 5-22 angegeben. In Kapitel 5.10 wird auf die Interpretation der Gleichgewichtskonstanten näher eingegangen.

<u>Technikum PFAD</u>		Reaktionstemperatur [°C]	$c_{\text{FFA},0}$ [Gew.-%]	$c_{\text{FFA,Glg}}$ [Gew.-%]	X_{Glg} [-]	K [-]
60 min VZ, MeOH:PFAD = 6:1		210	89	14,5	0,84	80
		230	89	9,8	0,89	165
		260	89	5,7	0,96	265
30 min VZ, MeOH:PFAD = 3,5:1		210	89	28,1	0,68	44
		230	89	16,1	0,82	115
		260	89	12,1	0,86	170
30 min VZ, MeOH:PFAD = 6:1		210	89	22,1	0,75	43
		230	89	12,9	0,86	100
		260	89	8,9	0,90	160
30 min VZ	M:P = 1,4:1	260	89	18,5	0,79	415
	M:P = 2:1	260	89	12,3	0,86	420
	M:P = 2,4:1	260	89	10,0	0,89	410
45 min VZ, M:P = 2:1		260	89	13,9	0,84	420

Tabelle 5-21: Gleichgewichtsumsätze und Gleichgewichtskonstanten für die Hochdruckveresterung von PFAD im Technikum

Technikum Lipofit®		Reaktionstemperatur [°C]	$C_{FFA,0}$ [Gew.-%]	$C_{FFA,Glg}$ [Gew.-%]	X_{Glg} [-]	K [-]
60 min VZ, MeOH:PFAD = 3:1		210	92,2	11,0	0,88	210
		230	92,2	10,4	0,89	230
		260	92,2	8,0	0,91	340
60 min VZ, MeOH:PFAD = 6:1		210	92,2	10,9	0,88	110
		230	92,2	6,5	0,93	210
		260	92,2	4,2	0,95	350
30 min VZ	M:P=3,5:1	260	92,2	10,5	0,89	230
	M:P=6:1	260	92,2	7,3	0,92	220

Tabelle 5-22: Gleichgewichtsumsätze und Gleichgewichtskonstanten für die Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® im Technikum

Die Gegenüberstellung der modellierten und experimentell ermittelten Daten ist in Abbildung 5-37 angeführt. Bei den gemessenen und modellierten Werten lag eine gute Übereinstimmung vor und die Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung konnte bestätigt werden. Während der Aufheizzeit konnten keine Proben und somit kein Verlauf der Konzentration an FFA aufgenommen werden. Daher wurde der Bereich bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur im Diagramm strichliert dargestellt.

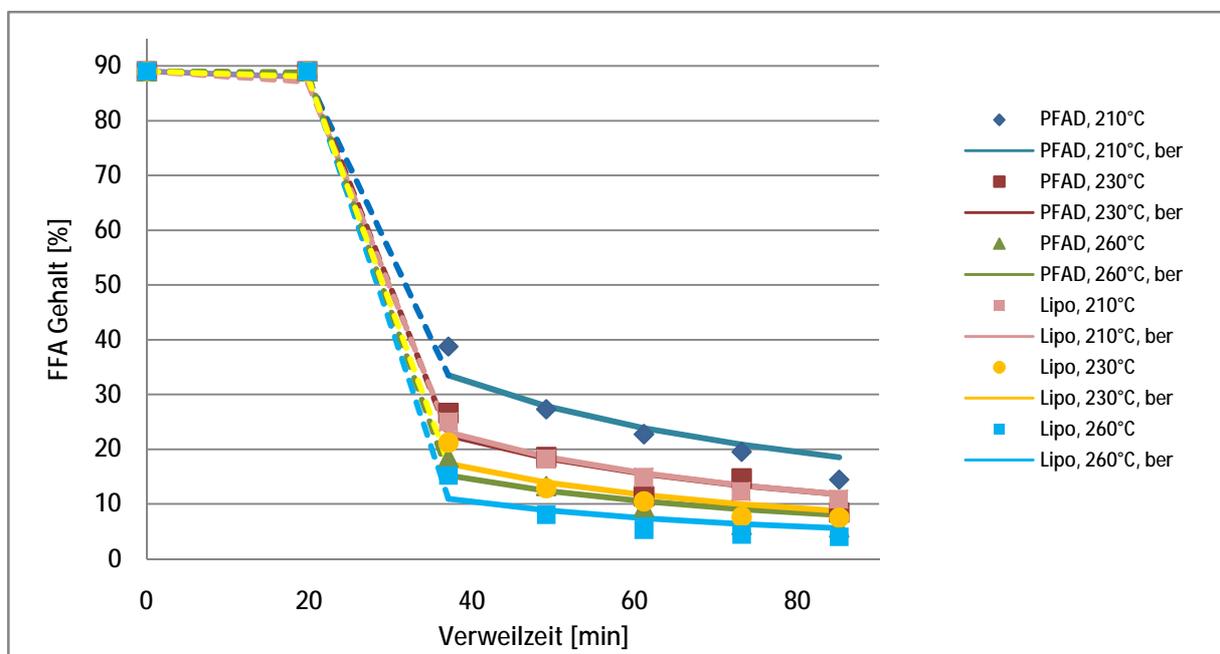


Abbildung 5-37: Darstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und modellierten Daten basierend auf einer Reaktion zweiter Ordnung bezüglich FFA für die Hochdruckveresterung der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® im Technikumsversuch

Der Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A für die Technikumsversuche von PFAD und Lipofit® sind in Tabelle 5-23 aufgelistet.

PFAD			Lipofit®		
Versuchsreihe	A [%/s]	E_A [kJ/kmol]	Versuchsreihe	A [%/s]	E_A [kJ/kmol]
P1-P-1-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	101000	P4-P-1-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	100000
P1-P-2-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	103000	P4-P-2-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	103000
P1-P-3-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	105000	P4-P-3-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	108000
P2-P-1-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	101000	P4-P-4-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	106000
P2-P-2-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	103000	P5-P-1-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	100000
P2-P-3-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	108000	P5-P-2-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	103000
P3-P-1-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	102000	P5-P-3-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	106000
P3-P-2-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	104000	P5-P-4-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	107000
P3-P-3-1 bis 5	$1 \cdot 10^6$	108000			

Tabelle 5-23: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die Versuche im Technikum für eine quasi irreversible Reaktion 2. Ordnung

Die Technikumsversuche wurden bei den drei verschiedenen Reaktionstemperaturen $T=210^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ durchgeführt. Damit konnte anhand des Arrhenius Diagrammes untersucht werden, ob die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten auf einer Geraden liegen oder in diesem Temperaturbereich eine temperaturabhängige Mechanismenänderung auftritt. Im Arrhenius Diagramm wurde der Kehrwert der Temperatur gegen den Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante aufgetragen. Ergibt sich daraus eine Gerade, kommt es zu keiner temperaturabhängigen Mechanismenänderung. In Abbildung 5-38 ist das Arrhenius Diagramm für die Hochdruckveresterung des Einsatzstoffes PFAD bei den Reaktionstemperaturen $T=210^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ aufgetragen. Da allerdings nur die Möglichkeit der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit bei drei Temperaturen gegeben war und keine exakte Gerade aus den Werten resultierte, wäre eine Aussage über eine temperaturabhängige Mechanismenänderung nicht zulässig.

Es konnte keine Aussage getroffen werden, ob es sich um einen Ausreißer oder tatsächlich um eine Mechanismenänderung handelte. Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung kann angenommen werden, dass im untersuchten Temperaturbereich keine Mechanismenänderung auftritt.

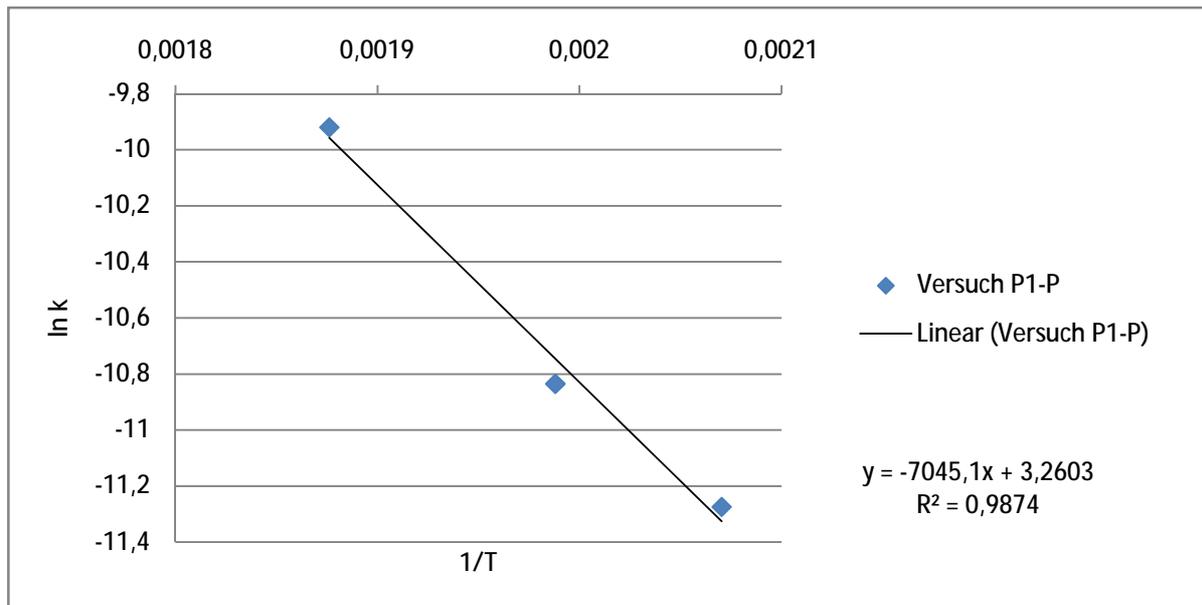


Abbildung 5-38: Arrhenius Diagramm für die Hochdruckveresterung des Einsatzstoffes PFAD bei Reaktionstemperaturen von $T=210^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$

Die Werte für die Häufigkeitsfaktoren A und Aktivierungsenergien E_A wurden für die rechnerische Gegenüberstellung der Labor- und Technikumsversuche in Kapitel 5.9.1 weiter verwendet.

5.9.1 Qualitativer Vergleich der Laborversuche mit den Technikumsversuchen der Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit®

Die Laborversuche und Technikumsversuche wurden miteinander verglichen, um den Unterschied von diskontinuierlichem und kontinuierlichem Betrieb diskutieren zu können. Um die Versuchsreihen vergleichen zu können, musste die kinetische Analyse zu Hilfe genommen werden, da beide Versuchsweisen mit unterschiedlichen Aufheizraten und Verweilzeiten durchgeführt wurden. Mit Hilfe der kinetischen Analyse konnte diese Problematik umgangen werden. In den Zeit-Temperaturverlauf der Technikumsversuche wurde die Aktivierungsenergie E_A und der Häufigkeitsfaktor A der Technikumsversuche aus Kapitel 5.9 für die Berechnung der theoretisch erreichbaren Endwerte an FFA eingesetzt. Als Vergleich dazu wurde im gleichen Diagramm die Aktivierungsenergie E_A und der Häufigkeitsfaktor A der Laborversuche aus Kapitel 5.7 in den Zeit-Temperaturverlauf der Technikumsversuche eingesetzt. Somit konnten die Versuchsreihen direkt und unabhängig von der Verweilzeit miteinander verglichen werden. Die Abnahme der Konzentration an FFA mit den Labor- und Technikumskinetikdaten sind in Abbildung 5-39 bis Abbildung 5-41 dargestellt.

Bei den Versuchsreihen mit dem Einsatzstoff PFAD konnte bei den Technikumsversuchen bei Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ eine niedrigere Endkonzentration an FFA erreicht werden als bei den Laborversuchen. Dies ist auf den Druckunterschied zwischen den Technikums- und Laborversuchen zurückzuführen.

Bei den Technikumsversuchen wurde ein konstanter Druck von $p=83\text{bar}_u$ gehalten, bei den Laborversuchen variierte der Druck zwischen $p=40\text{bar}_u$ und $p=70\text{bar}_u$ in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Methanol. Der höhere Druck im Technikum verbessert thermodynamisch bedingt den Phasenkontakt zwischen Ölphase und Methanol. Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung im Labor wurde der Phasenkontakt durch ständiges Rühren verbessert.

Bei den Versuchsreihen mit dem Einsatzstoff Lipofit® wurden im Labor und Technikum sehr ähnliche Reaktionsfortschritte erzielt. Es ist kein Unterschied zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Reaktionsführung erkennbar.

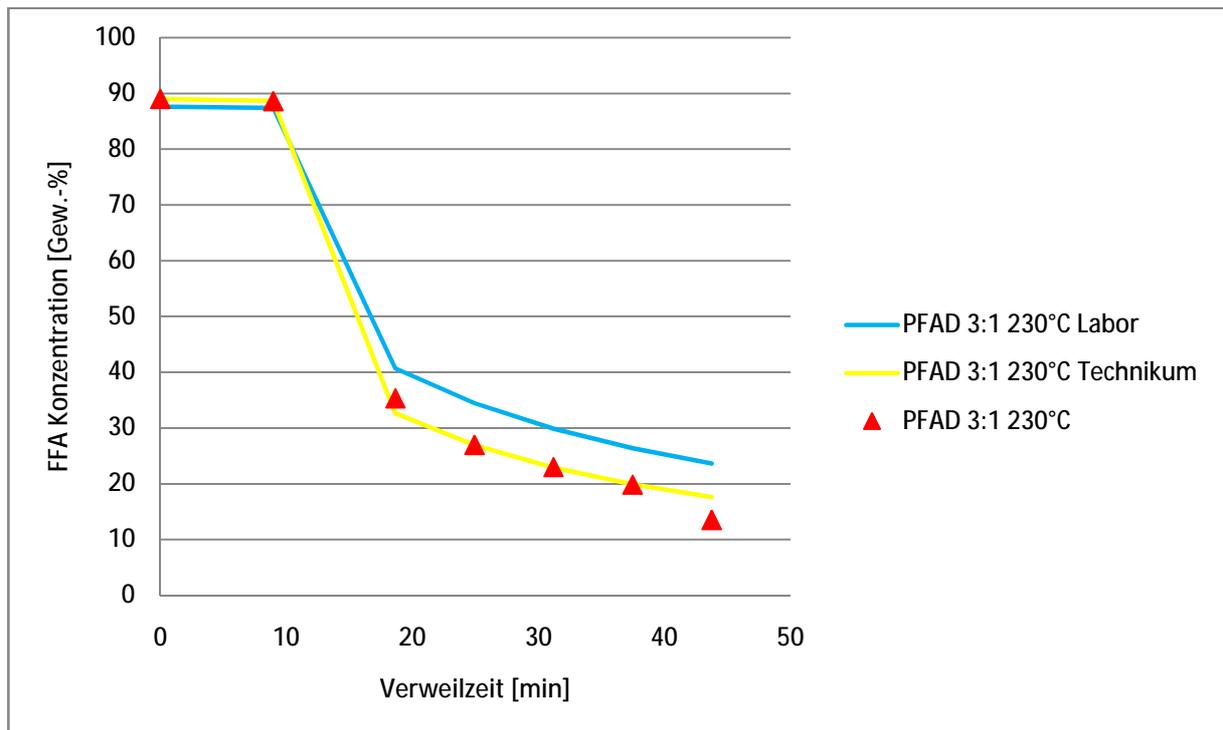


Abbildung 5-39: Gegenüberstellung der Kinetikdaten der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^\circ\text{C}$ (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)

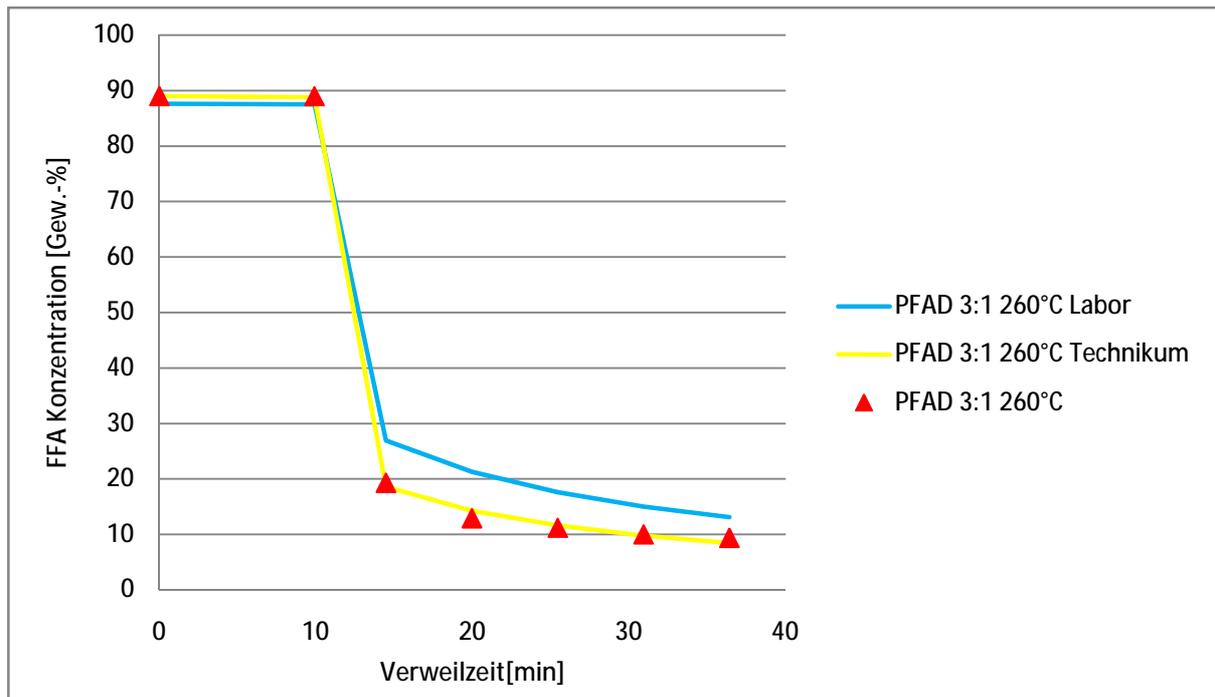


Abbildung 5-40: Gegenüberstellung der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)

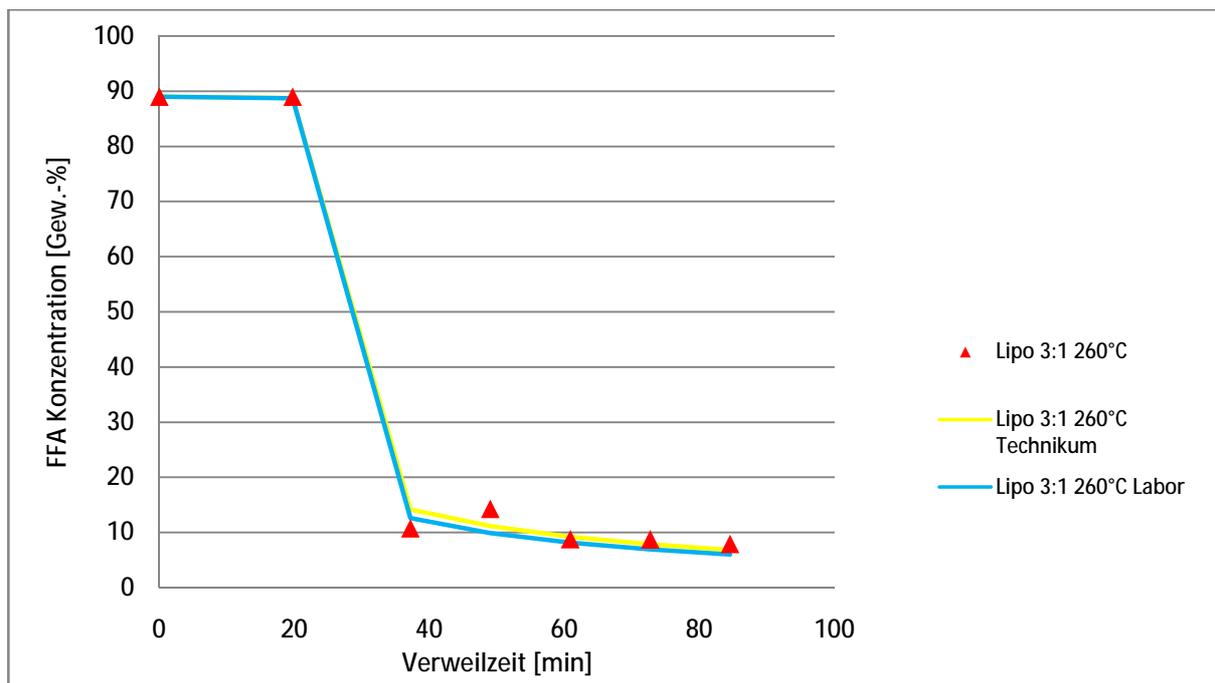


Abbildung 5-41: Gegenüberstellung der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff Lipofit® bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)

5.10 Diskussion der kinetischen und thermodynamischen Beschreibung der Hochdruckveresterung von FFA

Erst die kinetische und thermodynamische Beschreibbarkeit einer Reaktion liefert ausreichend Informationen, um eine industrielle Anlage auslegen zu können. Ein Scale Up Faktor für den Durchsatz alleine reicht nicht aus, um auch in Großanlagen die nötige Ausbeute zu erzielen. Die Ausbeute kann nur durch das Verschieben des chemischen Gleichgewichtes erhöht werden. Dafür müssen die Lage des Gleichgewichtes und die Einflussgrößen, die eine Änderung der Gleichgewichtszusammensetzung zulassen, bekannt sein. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante K und der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ kann der Reaktionsablauf und die Energiebilanz beschrieben werden. Diese Kenngrößen sind in Tabelle 5-24 aufgelistet. Bei einer Gleichgewichtskonstante von $K > 10^{10}$ läuft die Reaktion vollständig ab. Man spricht von einer irreversiblen Reaktion. Bei $1 < K < 10^{10}$ überwiegen die Produkte, allerdings läuft sie nicht vollständig ab, es kommt zu einem Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten und man spricht von einer reversiblen Reaktion, bei der die Produkte überwiegen, wie es bei der Hochdruckveresterung von FFA der Fall ist. Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ ist > 0 . Dies ist ein Beweis für eine endotherme Reaktion. Durch Erhöhen der Temperatur kann das Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben werden. Das heißt, dass die Reaktion endotherm reversibel ist. Dies ist auch an den unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu erkennen. Je höher die Temperatur, desto höher die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten. Die verschiedenen Fettsäuren weisen auch bei den Gleichgewichtskonstanten und Enthalpien Unterschiede auf.

Vergleicht man die Kennzahlen der Laborversuche mit denen aus den Technikumsversuchen gibt es im Fall des Einsatzstoffes Lipofit® eine gute Übereinstimmung. Die diskontinuierliche Laborführung konnte problemlos auf die kontinuierliche Technikumsanlage übertragen werden.

Bei PFAD als Einsatzstoff allerdings konnten die Ergebnisse der Laborversuche in den Technikumsversuchen nicht wiederholt und damit bestätigt werden. Die Laborversuche sind nicht direkt aufs Technikum übertragbar. Im Falle des Einsatzstoffes PFAD ist die Änderung der Reaktionsführung von diskontinuierlich auf kontinuierlich mit Vorsicht zu behandeln. Die Reaktionsenthalpie bei den Technikumsversuchen ist um das 3-fache höher als bei den Laborversuchen. Bei den Technikumsversuchen des Einsatzstoffes PFAD wurde das Sicherheitsventil ausgelöst und nach neuerlicher Inbetriebnahme nicht mehr vollständig dicht. Aus diesem Grund wurde davon ausgegangen, dass ein Teil der Reaktionslösung verdampfte und daraus durch die Verdampfungsenthalpie eine scheinbar höhere Reaktionsenthalpie resultierte.

	Stöch. Verhältnis MeOH:Einsatzstoff	Temperatur [K]	$c_{\text{FFA},0}$ [mol/kg]	K [-]	$\Delta_{\text{R}}H^{\circ}$ [J/mol]
Labor PFAD	3	533	0,029	302	60530
	6	533	0,029	272	42201
	3	503	0,029	213	
Labor Lipo	3	533	0,042	390	87451
	6	533	0,042	383	83975
	6	503	0,042	236	
Labor TGW	3	533	0,018	490	71817
	6	533	0,018	475	66399
	6	503	0,018	324	
Technikum Lipo	3	503	0,042	256	84853
	6	503	0,042	241	79993
	3	533	0,042	387	71840
	6	533	0,042	380	81670
Technikum PFAD	6	483	0,029	71	180256
	3	483	0,029	65	188992
	6	483	0,029	71	180256
	3	533	0,029	425	178927
	1	533	0,029	442	185752
	2	533	0,029	420	176998
	2	533	0,029	413	173858
	6	533	0,029	414	174613

Tabelle 5-24: Gleichgewichtskonstante K und Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H^{\circ}$ der Hochdruckveresterung von PFAD, Lipofit® und Trap Grease aus Versuchsergebnissen im Labormaßstab und im Technikumsmaßstab

5.11 Analyse der Zersetzungsprodukte während der einstufigen Technikumhochdruckveresterung

In diesem Kapitel wurden allfällige Zersetzungsprodukte während der einstufigen Hochdruckveresterung im Technikum analysiert. Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen bis zu $T=260^{\circ}\text{C}$ und Verweilzeiten bis zu $t=60$ Minuten konnte die Bildung von Zersetzungsprodukten angenommen und in weiterer Folge ihr Auftreten nachgewiesen werden. Die Reaktionstemperaturen für diese Versuchsreihe betragen $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ und die Verweilzeiten $t=30$ und $t=60$ Minuten. Methanol wurde in einem 3-fachen molaren Überschuss eingesetzt. Es wurden zwei unterschiedliche Temperaturen und Verweilzeiten gewählt, um sowohl den Einfluss der Temperatur als auch der Verweilzeit auf die Zersetzungsreaktion untersuchen zu können. Die Versuchsbedingungen dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 5-25 detailliert aufgelistet.

Lipofit®	Sollwert	
Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	230	260
Stöchiometrische Verhältnis MeOH:Öl	3:1	
Verweilzeit [min]	30 und 60	
Reaktionsdruck [bar_i]	83	

Tabelle 5-25: Versuchsbedingungen der Technikumsversuche von Lipofit® zur Untersuchung der Bildung von Zersetzungsprodukten während der Reaktion

Sowohl das überschüssige Methanol als auch die Produkte wurden bezüglich Bildung von kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen untersucht. Die gebildeten Zersetzungsprodukte wurden als Komponente „organischer Rest“ dargestellt. In Tabelle 5-26 sind die Analysenergebnisse für eingesetztes, überschüssiges und nach der Reaktion wieder zurückgewonnenes Methanol aufgelistet. Der Einsatzstoff Methanol weist bereits 0,28Gew.-% an organischem Rest auf, da es sich dabei um Recyclingmethanol (Analyse Einsatzstoff im Anhang Kapitel 8.1 „Recyclingmethanol Arnoldstein“) aus einem Hochdruckprozess ($T=240^{\circ}\text{C}$) zur Biodieselherstellung handelt.

Bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ konnte durch eine Verdoppelung der Verweilzeit keine Erhöhung der Konzentration an Zersetzungsprodukten beobachtet werden. Der prozentuelle Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen stieg während der ersten 30 Minuten von 0,3Gew.-% auf 4,7Gew.-% und blieb dann während der restlichen 30 Minuten Verweilzeit unverändert. Bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ kam es zu einer stetigen Zunahme an kurzkettigen Verbindungen während der 60 Minuten Verweilzeit. Nach $t=30$ Minuten befanden sich 5,0Gew.-% kurzkettige Verbindungen im Methanol, nach $t=60$ Minuten bereits 7,6Gew.-%.

		Einsatz-MeOH	RecMeOH T=230°C a)	RecMeOH T=230°C b)	RecMeOH T=260°C a)	RecMeOH T=260°C b)
Wasser	Gew.- %	0,12	22,76	21,97	22,88	20,85
GC-FID / Methanol		99,6	72,5	73,3	72,0	71,6
Rest		0,28	4,74	4,73	5,08	7,6

Tabelle 5-26: Analysen des eingesetzten Methanols bzw. des überschüssigen Methanols nach der Reaktion, a) t=30 min., b) t=60 min.

In Tabelle 5-27 sind die Analysen der Produkte dargestellt. Bei der Untersuchung der Produktproben zeigte sich kein Unterschied zwischen den Proben bei T=230°C und T=260°C. Die GC-MS Chromatogramme fielen ähnlich aus und der Anteil der kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen lag bei 6,0Gew.-% bis 7,5Gew.-%. Der Grund dafür lag darin, dass es sich bei den Zersetzungsprodukten hauptsächlich um kurzkettige leichtflüchtige Kohlenwasserstoffverbindungen handelte, die vor allem mit dem überschüssigen Recyclemethanol nach der Reaktion abgezogen wurden und nicht im Produkt zurückblieben. Zusätzlich wurden die Proben auf Polymere untersucht. Ein exakter Polymeranteil konnte nicht ausgewertet werden, da sich mehrere HPLC Peaks überlagerten. Es war allerdings zu erkennen, dass die längere Verweilzeit die Bildung von Polymeren nicht beeinflusste. Die Peaks waren annähernd ident.

		Produkt Lipo T=230°C a)	Produkt Lipo T=230°C b)	Produkt Lipo T=260°C a)	Produkt Lipo T=260°C b)
Freie Fettsäuren	Gew. %	11,73	8,38	8,4	7,59
Methylestergehalt		73,77	81,89	81,0	80,6
Wasser		0,26	0,23	0,2	0,2
Monoglyceride		2,44	1,67	1,86	1,6
Diglyceride		2,84	1,04	1,03	0,72
Triglyceride		0,75	0,17	0,15	0,08
Freies Glycerin		0,12	0,08	0,15	0,09
Totales Glycerin		1,23	0,67	0,79	0,61
Rest		6,86	5,87	6,42	7,67

Tabelle 5-27: Analysen des bei der Hochdruckveresterung erhaltenen Produktes, a) t=30 min., b) t=60 min.

5.12 Prozessparameter der 2-stufigen Hochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

Die zweistufige Hochdruckveresterung soll die Ausbeute in verkürzter Verweilzeit erhöhen. Die Verweilzeit kann durch Erhöhen der Reaktionsgeschwindigkeit verkürzt werden. Da es sich bei der Veresterung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhen des Überschusses an Alkohol oder durch Entfernen des Nebenproduktes Wasser erhöht werden.

Mit der einstufigen Hochdruckveresterung kann der Einsatzstoff innerhalb einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten auf 5Gew.-% bis 10Gew.-% Restgehalt an FFA verestert werden. 5Gew.-% bis 10Gew.-% bleiben unverestert und werden nicht in ihre Methylester umgewandelt. Dies bedeutet einerseits einen hohen Ausbeuteverlust und andererseits, dass den Qualitätsanforderungen der Biodieselnorm nicht entsprochen werden kann. Daher soll eine zweite Hochdruckveresterungsstufe nachgeschaltet werden. Nach der ersten Stufe wird das entstandene Reaktionswasser mit dem verbliebenen Methanol abgetrennt und in der zweiten Stufe frisches Methanol erneut im Überschuss zugegeben.

Durch das Entfernen des Reaktionswassers und neuerliches Zugeben von Methanol kann das Gleichgewicht erneut in Richtung Produktseite verschoben und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden. Man erhält ein Produkt mit niedrigerer Endkonzentration an FFA und höherer Endkonzentration an Methylester.

Die für eine zweite Hochdruckstufe erforderlichen Prozessparameter wurden im Labor untersucht und im Technikum verifiziert und optimiert. Die Optimierung bezog sich auf die Verkürzung der Verweilzeit, da die Größe der Reaktoren einen wesentlichen Einfluss auf die Betriebsmittelkosten hat. Die Verweilzeit konnte durch optimale Aufteilung auf die erste und zweite Hochdruckstufe und durch den Einsatz eines Katalysators am effektivsten reduziert werden.

5.12.1 2-stufige Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator

Die Versuchsreihen zur Untersuchung der 2-stufigen Laborhochdruckveresterung wurden mit den Einsatzstoffen PFAD und Lipofit® durchgeführt. Ziel der Untersuchung war, eine Endkonzentration von < 2 Gew.-% an FFA zu erreichen.

Die erste Hochdruckstufe wurde bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$, einem 6-fach molaren Überschuss an Methanol und einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten durchgeführt. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 5.6.1 angeführt.

Die zweite Stufe wurde ebenfalls bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten durchgeführt. Das Methanol wurde in einem 6-fach molaren Überschuss zugegeben. Die Reaktionsbedingungen beider Hochdruckstufen sind in Tabelle 5-28 aufgeführt.

PFAD und Lipofit®	Sollwert
1. Stufe	
Reaktionstemperatur [°C]	260
Stöchiometrischer Überschuss an MeOH zu Öl	6:1
Verweilzeit [min]	60
Reaktionsdruck [bar _ü]	74
2. Stufe	
Reaktionstemperatur [°C]	260
Stöchiometrischer Überschuss an MeOH zu Öl	6:1
Verweilzeit [min]	60
Reaktionsdruck [bar _ü]	74

Tabelle 5-28: Versuchsbedingungen für die 2-stufigen Laborhochdruckveresterungsversuche von PFAD und Lipofit®

Die Endkonzentration der ersten Stufe betrug bei PFAD 7,5Gew.-% und bei Lipofit® 6Gew.-% an FFA. Bei diesen Produktproben wurde nach einer Stunde Absetzzeit die Methanol-/Wasserphase abgezogen und neuerlich Methanol im Überschuss zugegeben. In Abbildung 5-42 ist die Abnahmen der Konzentration an FFA der zweiten Stufe der Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® aufgetragen. Der Startwert der beiden Reaktionen lag bei 6Gew.-% an FFA für Lipofit® und bei 7,5Gew.-% an FFA für PFAD. Während der 60 Minuten Verweilzeit konnte diese Anfangskonzentration auf <1Gew.-% gesenkt werden. Auch die zweite Stufe der Hochdruckveresterung setzte vor Erreichen der Reaktionstemperatur ein. Der Gleichgewichtswert der Reaktion wurde innerhalb der 60 Minuten Verweilzeit erreicht, da die FFA-Konzentrationen innerhalb der letzten 20 Minuten Verweilzeit konstant blieb.

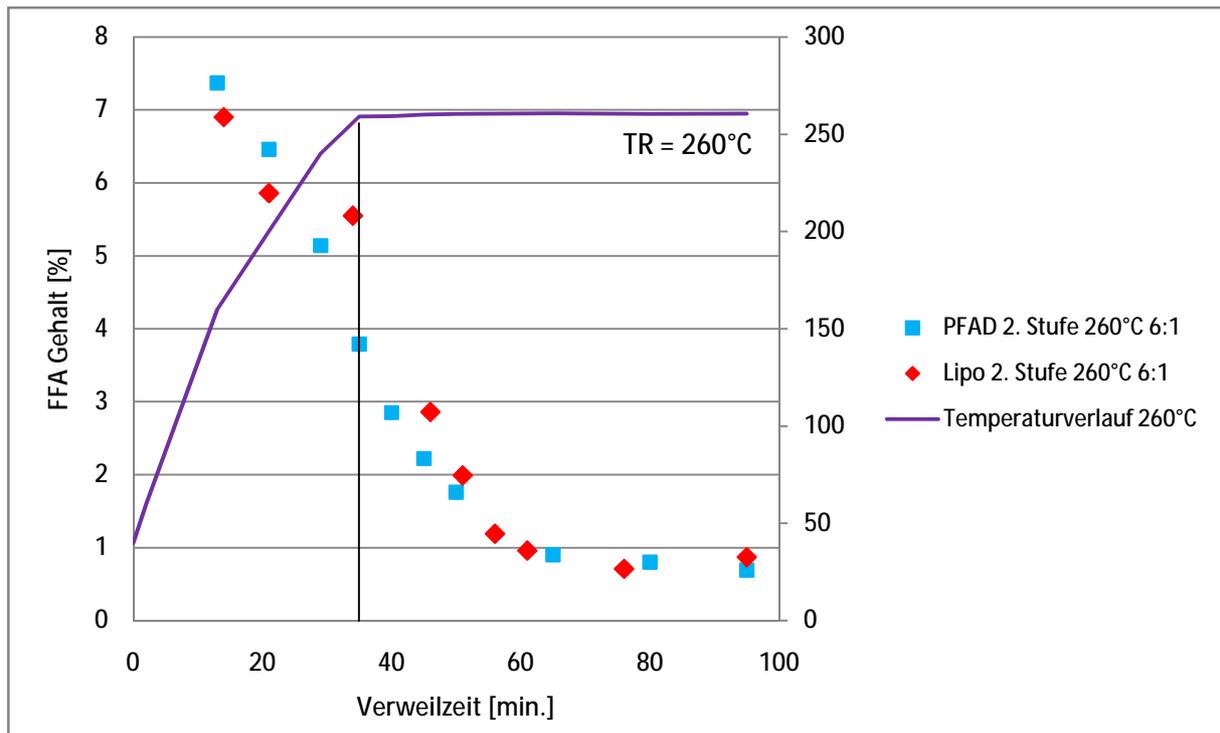


Abbildung 5-42: Abnahme der Konzentration an FFA der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® in der zweiten Laborhochdruckveresterungsstufe bei $t=60$ Minuten und $T=260^{\circ}\text{C}$ und einem 6-fachen Überschuss an Methanol in Bezug auf das Produkt aus der ersten Stufe

5.12.2 2-stufige Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator

Die 2-stufige Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator wurde mit ähnlichen Prozessparametern wie im Labor durchgeführt. Die erste Hochdruckveresterungsstufe wurde bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$, einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:1 und einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten durchgeführt. In der zweiten Hochdruckstufe wurden die Reaktionstemperaturen zwischen $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ variiert, der Überschuss an Methanol wurde zwischen 3:1 und 6:1 gewählt und die Verweilzeit betrug $t=30$ Minuten. Die Reaktionsbedingungen für die erste und zweite Hochdruckstufe sind in Tabelle 5-29 angeführt.

PFAD und Lipofit®	Sollwert
<u>1. Stufe</u>	
Reaktionstemperatur [°C]	260
Stöchiometrischer Überschuss an MeOH zu Öl	3:1
Verweilzeit [min]	60
Reaktionsdruck [bar _ü]	83
Gemisch aus PFAD und Lipofit® <u>2. Stufe</u>	
Reaktionstemperatur [°C]	230 und 260
Stöchiometrische Verhältnis MeOH:Öl	3:1 und 6:1
Verweilzeit [min]	30
Reaktionsdruck [bar _ü]	83

Tabelle 5-29: Versuchsbedingungen der 2-stufigen Technikumhochdruckveresterung des Reaktionsgemisches PFAD und Lipofit®

In der ersten Hochdruckveresterungsstufe wurde eine Konzentration von 8Gew.-% an FFA erreicht. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 5.8.1 angeführt. Diese Endkonzentration diente als Ausgangskonzentration für die zweite Hochdruckveresterungsstufe. Für diese wurden die Produkte der ersten Stufe der Rohstoffe PFAD und Lipofit® gemischt, das Methanol-/Wassergemisch durch Entspannen auf Normaldruck abgetrennt, Methanol im Überschuss zugegeben und dieses Gemisch einer zweiten Hochdruckveresterungsstufe unterzogen. Der Wassergehalt des Reaktionsproduktes wurde regelmäßig gemessen und lag zwischen 1300 und 1600ppm.

Die Ergebnisse dieser zweiten Stufe sind in Abbildung 5-43 dargestellt.

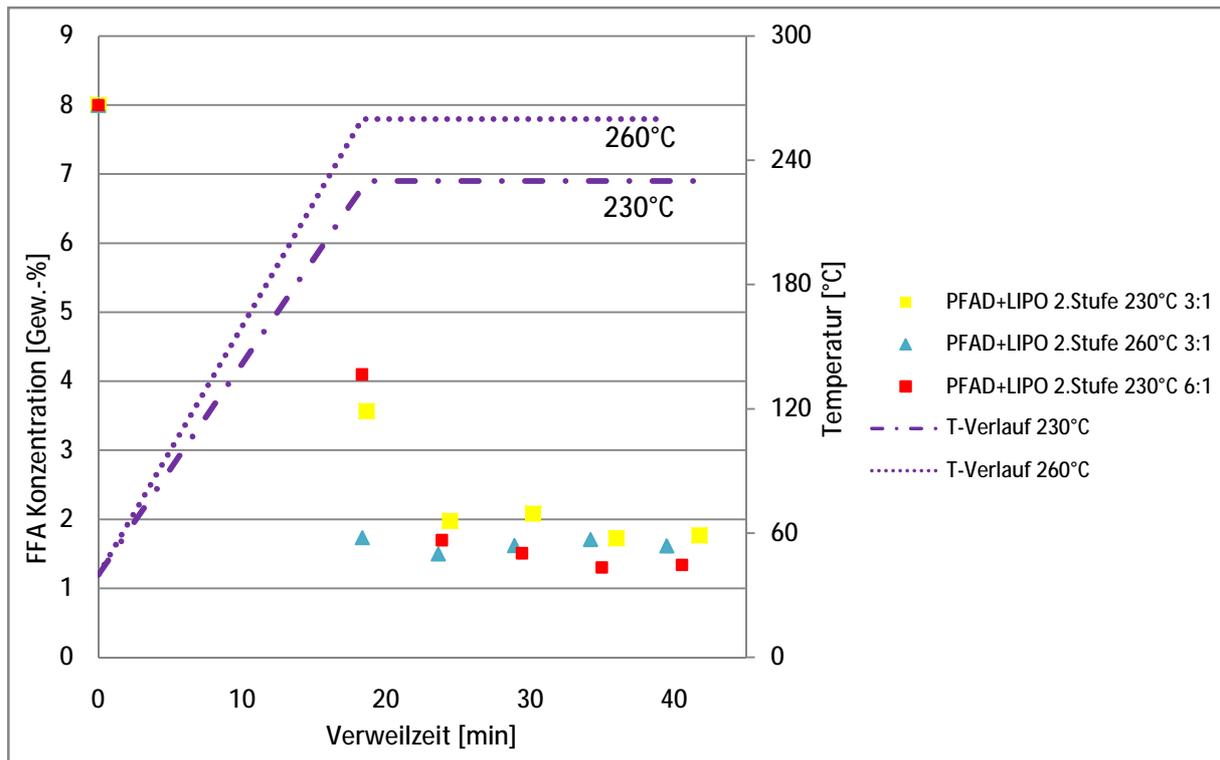


Abbildung 5-43: Abnahme der Konzentration an FFA des Gemisches aus PFAD und Lipofit® in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe bei $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$, Überschuss an Methanol von 3:1 und 6:1 und $t=30$ Minuten

Im Technikum setzte die Reaktion der Veresterung auch bei der zweiten Hochdruckveresterungsstufe während der Aufheizzeit noch vor Erreichen der Reaktionstemperatur ein. Die blauen Messpunkte zeigen den Konzentrationsverlauf an FFA bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$. Bereits bei Erreichen der Reaktionstemperatur war die Endkonzentration an minimaler durch die Gleichgewichtsreaktion erreichbaren FFA erreicht. Diese betrug $< 2\text{Gew.}\%$. Bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ konnte der Gleichgewichtswert ebenfalls erreicht werden, allerdings war dafür eine längere Verweilzeit notwendig, die Reaktionsgeschwindigkeit war langsamer. Der Überschuss an Methanol zeigte keinen signifikanten Einfluss auf den Fortschritt der Reaktion. Sowohl beim 3-fachen, als auch beim 6-fachen Überschuss konnten die $2\text{Gew.}\%$ an FFA unterschritten werden.

Im Technikum konnten in zwei Hochdruckstufen bei Reaktionstemperaturen von $T=260^{\circ}\text{C}$ Einsatzstoffe mit FFA Konzentrationen $> 90\text{ Gew.}\%$ auf eine Endkonzentration $< 2\text{Gew.}\%$ verestert werden. Die Verweilzeiten betragen in der ersten Stufe $t=60$ Minuten und in der zweiten Stufe $t=30$ Minuten. Aus Abbildung 5-43 erkennt man, dass die Verweilzeit vor allem der zweiten Hochdruckstufe zu lang dimensioniert wurde. Deshalb wird die Optimierung der 2-stufigen Hochdruckveresterung durch Verkürzen der Verweilzeit detailliert untersucht. Im Hinblick auf die wirtschaftliche Umsetzung in eine Großanlage wird auf die Untersuchung einer dritten Hochdruckveresterungsstufe verzichtet.

Der Energieaufwand, der zum Aufheizen und auf Druck bringen in einer dritten Stufe erforderlich ist, steht nicht im Verhältnis mit dem Ausbeuteverlust, der bei einer Konzentration < 2 Gew.-% auftritt. Um eine Optimierung der 2-stufigen Hochdruckveresterung durchführen zu können, muss zuerst die Kinetik der zweiten Stufe ermittelt werden.

5.12.3 Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Labor- und Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator

Die Bestimmung der kinetischen Einflussgrößen Aktivierungsenergie E_A und Häufigkeitsfaktor A für die 2. Stufe der Labor- und Technikumhochdruckveresterung wurde ident zur in Kapitel 5.7 und Kapitel 5.9 beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. In Abbildung 5-44 sind die experimentellen und theoretisch berechneten Daten der gesamten Reaktion inklusive Aufheizzeit für die 2. Stufe im Labor zusammengefasst. Sie basieren auf einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung. Die berechneten und im Labor experimentell ermittelten Daten stimmen bei PFAD und Lipofit® gut überein.

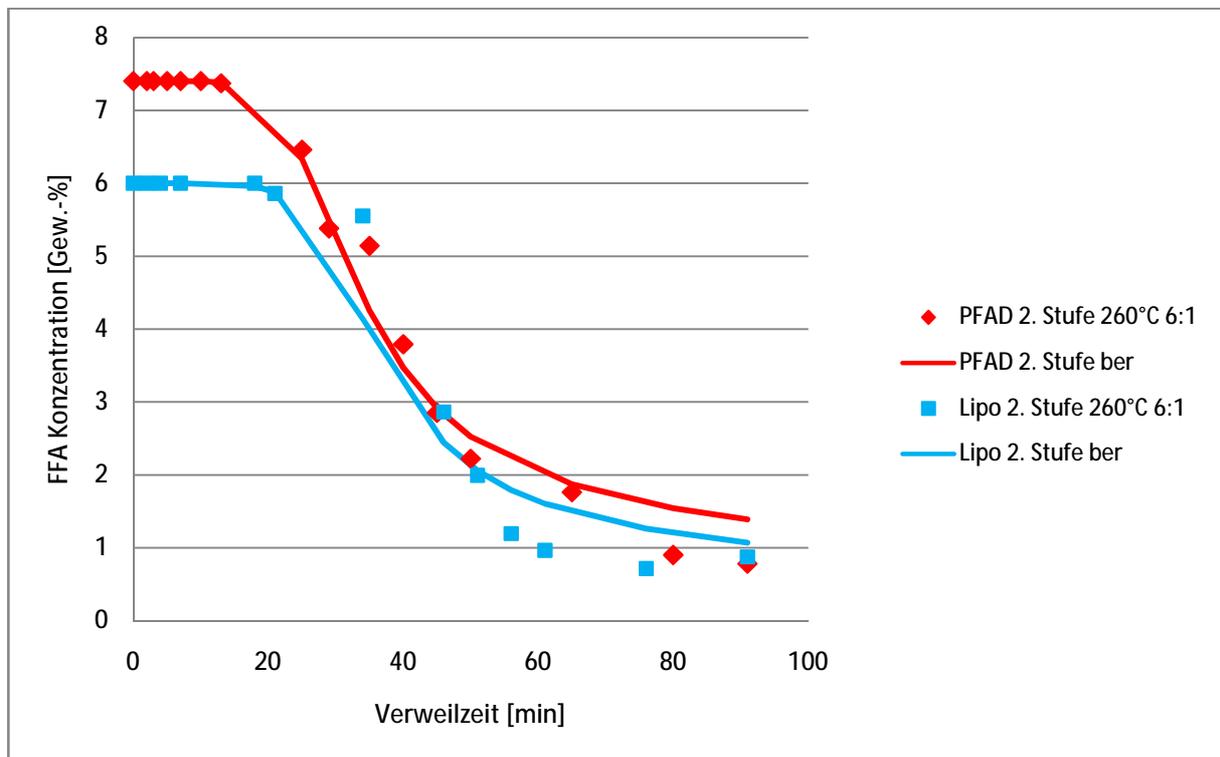


Abbildung 5-44: Gegenüberstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Daten basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung für die 2. Stufe der Laborhochdruckveresterung der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® bei $T=260^{\circ}\text{C}$

Der Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A wurden iterativ berechnet. Die Werte sind in Tabelle 5-30 aufgelistet.

			PFAD	Lipofit®		
Reaktionsbedingungen			Charakteristische Größen für Reaktion 2. Ordnung			
Reaktionstemperatur [°C]	Stöch. Überschuss v. MeOH zu FFA	Verweilzeit [min]	A [%/s]	E _A [kJ/kmol]	A [%/s]	E _A [kJ/kmol]
260	6:1	60	1,00*10 ⁶	103000	1,00*10 ⁶	101000

Tabelle 5-30: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die Versuche im Labor für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung

Die Gegenüberstellung der modellierten und experimentell ermittelten Daten für die 2. Stufe im Technikum ist in Abbildung 5-45 angeführt.

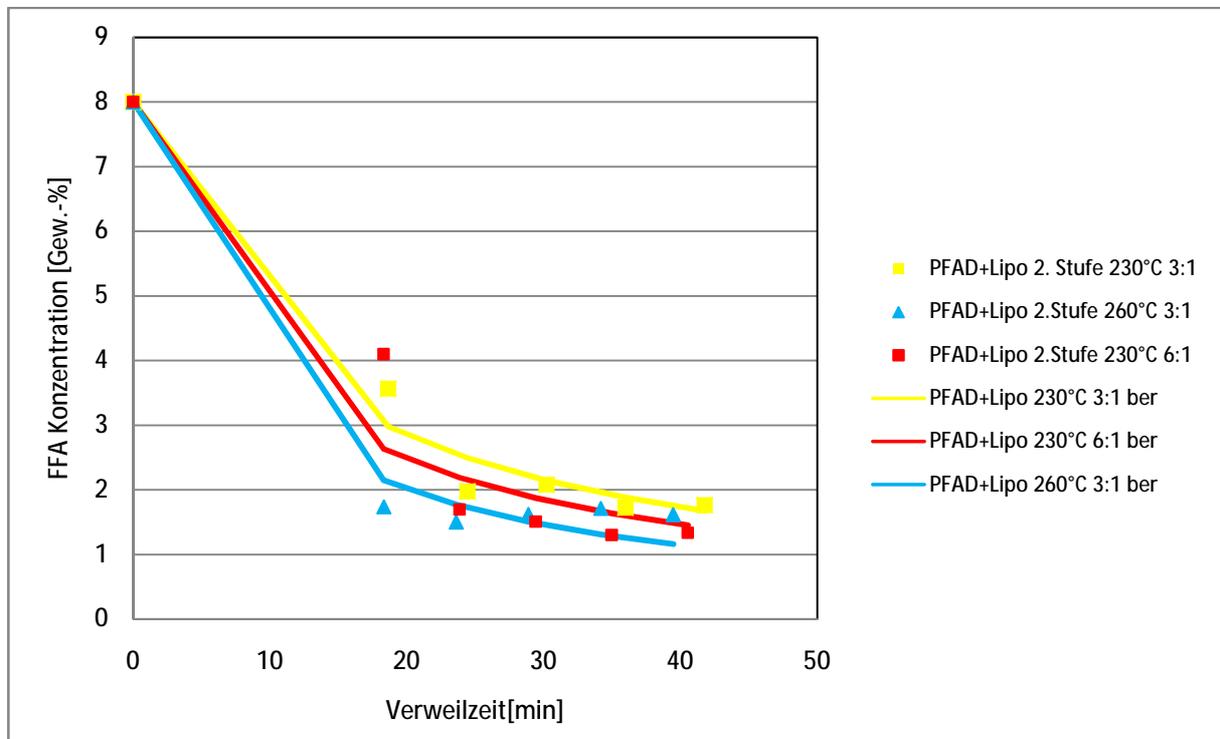


Abbildung 5-45: Darstellung des Vergleiches von experimentell ermittelten und modellierten Daten basierend auf einer Reaktion zweiter Ordnung für die Technikumhochdruckveresterung des Einsatzstoffgemisches PFAD+Lipofit®

Der Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A für die Technikumsversuche von PFAD und Lipofit® in der zweiten Stufe sind in Tabelle 5-31 aufgelistet. Sie dienen der Optimierung der Verweilzeit der 2-stufigen Hochdruckveresterung (siehe Kapitel 5.12.4).

			PFAD+ Lipofit®	
Reaktionsbedingungen			Charakteristische Größen für Reaktion 2.	
Reaktionstemperatur [°C]	Stöch. Überschuss v. MeOH zu FFA	Verweilzeit [min]	A [%/s]	E _A [kJ/kmol]
260	3:1	30	1,0*10 ⁶	86800
230	3:1	30	1,0*10 ⁶	84000
230	6:1	30	1,0*10 ⁶	83200

Tabelle 5-31: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die 2. Hochdruckstufe im Technikum bei t=30 min. für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung

5.12.4 Optimierung der 2-stufigen Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator durch Verkürzen der Verweilzeit

In diesen Versuchsreihen sollten die Versuchsparameter soweit optimiert werden, dass eine Konzentration <2Gew.-% in kürzest möglicher Verweilzeit bei geringstmöglichem Methanolüberschuss und Reaktionstemperaturen zwischen T=230°C und T=260°C erreicht wird.

Mit Hilfe der aus vorangegangenen Versuchen erhaltenen Kinetikdaten für die Aktivierungsenergie E_A und den Häufigkeitsfaktor A (Kapitel 5.9 und Kapitel 5.12.3) wurde ermittelt, dass eine Endkonzentration der 1. Stufe und somit der Startwert für die 2. Hochdruckstufe zwischen 10Gew.-% und 14Gew.-% an FFA liegen sollte. Die Konzentration an FFA wurde mit Gleichung 30 zur Beschreibung der irreversiblen Reaktion zweiter Ordnung berechnet und in Tabelle 5-32 aufgelistet.

$$c_{FFA} = \frac{1}{\frac{1}{c_{FFA,0}} + k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot f(T,t)}} \cdot t}$$

Gleichung 30

Temperatur [°C]	Zeit inkl. Aufheizzeit [min]	Zeit exkl. Aufheizzeit [min]	C_{FFA} berechnet [Gew.-%]
40	0	-	89,0
140	10	-	88,8
260	12	0	25,5
260	16	4	20,9
260	20	8	17,8
260	23	11	15,4
260	27	15	13,6

Tabelle 5-32: FFA Konzentration der 1. Stufe der HD-Veresterung berechnet auf Basis der Kinetikdaten aus den Technikumsversuchen PFAD und Lipofit® bei T=260°C und MeOH zu Öl = 3:1 bei t=15 Minuten

Laut dieser Berechnung kann die Konzentration an FFA bei T=260°C innerhalb von 15 Minuten Verweilzeit ab Erreichen der Reaktionstemperatur auf unter 14Gew.-% gesenkt werden. Im Technikum wurden diese berechneten Daten experimentell überprüft. Die Technikumsversuche konnten die Ergebnisse bestätigen. Es konnte über sieben Stunden im kontinuierlichen Betrieb eine durchschnittliche FFA-Endkonzentration von 11,25Gew.-% erreicht werden. In Tabelle 5-33 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgelistet.

Zeitraum [h]	FFA Konzentration [Gew.-%]
1	11
3	11,5
5	11,2
7	11,3
Durchschnittswert	11,25

Tabelle 5-33: Experimentell ermittelte Konzentration an FFA der 1. Stufe der 2-stufigen Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® bei T=260°C und MeOH zu Öl = 3:1 bei t= 15 Minuten

Zur Berechnung des theoretischen FFA-Verlaufes der 2. Stufe der Hochdruckveresterung eines Gemisches aus PFAD und Lipofit® wurden die Kinetikdaten aus den vorangegangenen Technikumsversuchen herangezogen. Als Startkonzentration für die Berechnungen wurden 11,3Gew.-% FFA eingesetzt.

Temperatur [°C]	Zeit inkl. Aufheizzeit [min]	Zeit exkl. Aufheizzeit	C _{FFA} theoretisch [Gew.-%]
40	0	-	12,3
140	10	-	12,16
260	18	0	2,37
260	24	6	1,92
260	29	11	1,61
260	34	16	1,39
260	38	20	1,23

Tabelle 5-34: Theoretische FFA Konzentration der HD-Veresterung 2. Stufe mit den Kinetikdaten aus den Technikumsversuchen PFAD und Lipofit® bei T=260°C und MeOH zu Öl = 3:1 bei t= 20 Minuten

Anhand dieser berechneten Ergebnisse kann der FFA-Gehalt theoretisch innerhalb von 20 Minuten Verweilzeit auf < 2Gew.-% gesenkt werden. Experimentell wurde daraufhin der erforderliche stöchiometrische Überschuss an MeOH zu (Produkt aus 1. Stufe) gefunden.

Für die zweite Hochdruckstufe wurden Reaktionstemperaturen von T=230°C und T=260°C gewählt, Verweilzeiten von 30 und 60 Minuten und ein stöchiometrischer Überschuss an MeOH zu (Produkt 1. Stufe) = 0,5:1; 1:1 und 1,5:1 gewählt. Die Reaktionsbedingungen für die erste und zweite Hochdruckstufe sind in Tabelle 5-35 aufgelistet.

Prozessbedingungen	PFAD und Lipofit® 1. Stufe	PFAD-Lipofit® Mischung 2. Stufe		
		230	260	
Reaktionstemperatur [°C]	260	230	260	
Stöchiometrisches Verhältnis	3:1	0,5:1	1:1	1,5:1
Verweilzeit [min]	15	30 und 60		
Reaktionsdruck [bar _ü]	83	83		

Tabelle 5-35: Versuchsbedingungen für die optimierte 2-stufige Hochdruckveresterung des Einsatzgemisches Lipofit® und PFAD

Folgende Endwerte nach der 2. Stufe konnten experimentell erreicht werden:

MeOH : (Produkt 1. Stufe)	Verhältnis 0,5:1	Verhältnis 1:1	Verhältnis 1,5:1
FFA Endwert bei T=230°C,	4,2	2,5	2,0
FFA Endwert bei T=230°C,	3,2	2,2	1,9
FFA Endwert bei T=260°C,	3,2	2,3	2,0
FFA Endwert bei T=260°C,	3,1	-	2,0

Tabelle 5-36: FFA Konzentration der 2. Stufe der Hochdruckveresterung der beiden Rohstoffe PFAD und Lipofit® in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen

An den Versuchsergebnissen ist zu erkennen, dass der Gleichgewichtswert der Veresterung erreicht wurde. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkte kaum Veränderungen bei der Endkonzentration an FFA. Nur ein höherer Überschuss an Methanol bewirkte die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Produktseite und somit eine niedrigere Endkonzentration an FFA. Der berechnete Wert von < 1,5Gew.-% an FFA innerhalb einer Verweilzeit von t=20 Minuten konnte mit einem 1,5 fachen Überschuss an Methanol experimentell nicht erreicht werden.

5.12.5 Einfluss der Startkonzentration an FFA der 2. Stufe der Technikums-hochdruckveresterung auf den Reaktionsverlauf

Der Einfluss der FFA Startkonzentration der 2. Stufe der Technikumshochdruckveresterung auf den Reaktionsverlauf wurde mit dem Einsatzstoff PFAD untersucht. Es sollte herausgefunden werden, wie sehr die Startkonzentration der 2. Hochdruckstufe den Verlauf der Reaktion beeinflusst. Die verschiedenen Startkonzentrationen wurden in 18 Versuchsreihen bei mehreren Reaktionstemperaturen, unterschiedlichem Überschuss an Methanol und Verweilzeiten hergestellt. Es wurden molare Überschüsse von MeOH zu PFAD von 1:1 bis 3:1 untersucht, Reaktionstemperaturen von T=260°C und T=240°C und Verweilzeiten zwischen t=15 und t=60 Minuten. Die Versuchsbedingungen für die erste Hochdruckstufe sind in Tabelle 5-37 aufgelistet.

Versuchsreihe	Stöchiometrisches Verhältnis MeOH zu Öl	kg _{MeOH} /t _{PFAD}	Reaktionstemperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Endwert FFA [%]	
10	1:1	115	260	15	31	
11	1:1	115	260	30	30,1	
15	1,35:1	155	260	16	19,7	Charge 19Gew.-% FFA
14	1,35:1	155	260	20	19,5	
13	1,35:1	155	260	22,5	18,8	
12	1,35:1	155	260	30	18,5	
7	2:1	230	240	30	14,5	
6	2:1	230	260	15	15,4	
5	2:1	230	260	22,5	13,9	
8	2:1	230	260	30	12,4	
4	2:1	230	260	30	12,4	
9	2:1	230	260	30	12,3	
16	3:1	345	260	30	10,8	Charge 10,5Gew.-% FFA
18	3:1	345	260	35	10,0	
17	3:1	345	260	60	8,3	

Tabelle 5-37: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentrationen von PFAD im Technikum für die erste Hochdruckstufe

In der ersten Hochdruckstufe wurden zwei Chargen mit 10,5Gew.-% und 13,0Gew.-% an FFA hergestellt. Mit diesen zwei Chargen konnte untersucht werden, wie sich die Startkonzentration auf den Veresterungsverlauf der 2. Stufe auswirkt. Die Reaktionsprodukte wurden in Metallfässern aufgefangen und einer zweiten Hochdruckstufe unterzogen.

Der detaillierte Verlauf der Abnahme an FFA über die Zeit ist in den folgenden Tabellen und Diagrammen näher beschrieben.

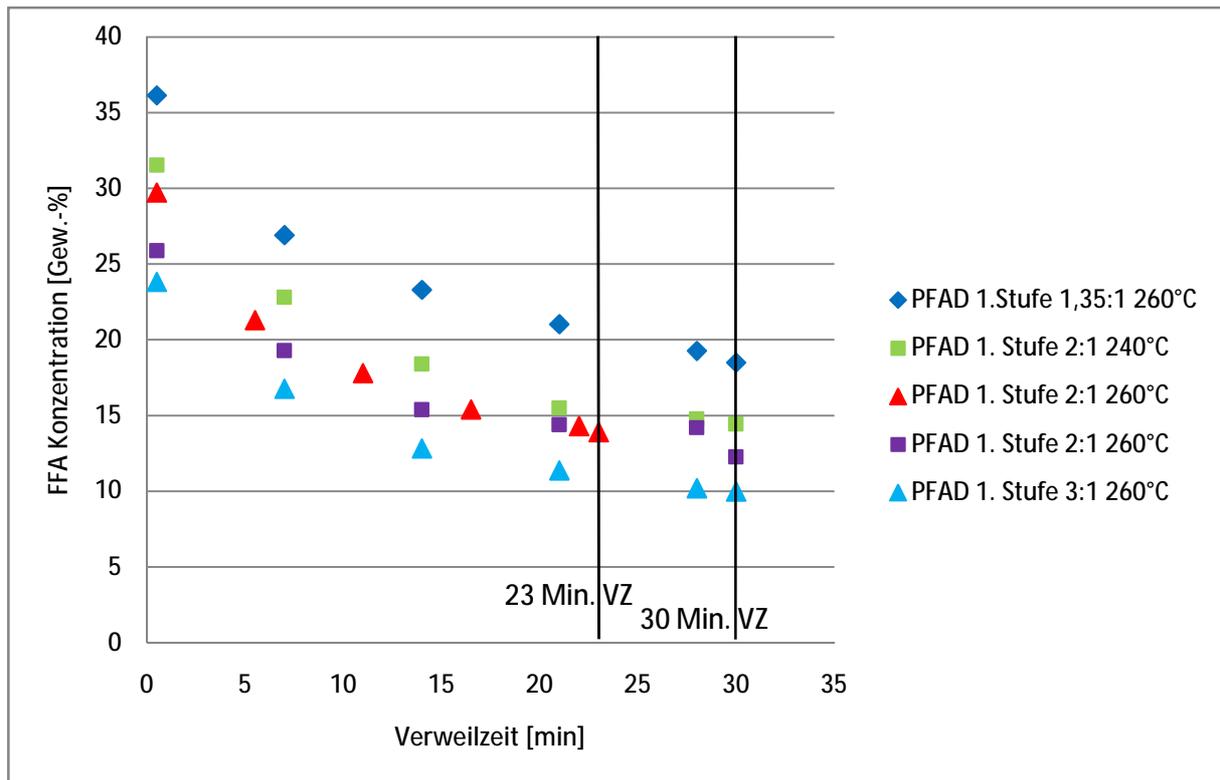


Abbildung 5-46: Abnahme der FFA Konzentration in der ersten Hochdruckstufe des Einsatzstoffes PFAD im Technikum bei $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$, stöchiometrischen Verhältnissen von 1,35:1 bis 3:1 von Methanol zu Öl und $t=23$ bis 30 Minuten

In Abbildung 5-46 ist die Abnahme der FFA-Konzentrationen der ersten Hochdruckstufe des Rohstoffes PFAD im Technikum bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen dargestellt.

Die Erhöhung des molaren Überschusses (bis zu 3-fach überstöchiometrisch) ergab eine Verschiebung der Lage des Gleichgewichtes. Bei gleicher Verweilzeit konnten bei einem 3-fachen Überschuss eine Endkonzentration von 10,0Gew.-% bei einem 1,35-fachen Überschuss eine Endkonzentration von 18,5Gew.-% erreicht werden. Weiters übte die Reaktionstemperatur einen Einfluss auf den Fortschritt der Veresterungsreaktion aus. Bei gleichem stöchiometrischen Überschuss an Methanol wurde bei 240°C nach 30 Minuten Verweilzeit eine Endkonzentration von 15,0Gew.-% an FFA erreicht, bei 260°C nach 30 Minuten eine Endkonzentration von 12,0Gew.-% und selbst bei einer verkürzten Verweilzeit von 23 Minuten konnte eine Endkonzentration von 14,0Gew.-% an FFA erreicht werden.

Die Versuchsbedingungen und die Endkonzentration an FFA der Verarbeitung der Charge mit einer Startkonzentration von 10,5Gew.-% an FFA für die 2. Hochdruckstufe sind in Tabelle 5-38 aufgelistet. Nach einer Verweilzeit von 30 Minuten konnte eine Endkonzentration an FFA von 3,6 Gew.-% erreicht werden.

Bei Erhöhung des Überschusses an Methanol von 0,84-fach auf 2,4-fach und 3-fach und Verdoppelung der Verweilzeit konnte ein Endgehalt von knapp über 2,0Gew.-% an FFA erreicht werden.

Versuchsreihe	Stöchiometrisches Verhältnis MeOH zu Öl	kg _{MeOH} / t _{PFAD}	Reaktionstemperatur [°C]	Verweilzeit [min]	FFA-Gehalt Endwert [%]
1	0,84:1	96	260	30	3,60
2	1,31:1	150	260	30	3,55
3	1,79:1	205	260	30	3,60
4	2,4:1	275	260	60	2,20
5	3:1	345	260	60	2,20
6	3:1	345	260	86	1,82

Tabelle 5-38: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 2. Hochdruckveresterungsstufe mit Startwert 10,5Gew.-% FFA

Die Versuchsbedingungen für die Charge mit einem Anfangsgehalt von 13,0Gew.-% an FFA sind in Tabelle 5-39 aufgelistet. Bei einer Verweilzeit von 60 Minuten und 1,9-fachem und 2,6-fachem Überschuss an Methanol konnte ein Endgehalt von 2,5Gew.-% an FFA erreicht werden.

Versuchsreihe	Stöchiometrisches Verhältnis MeOH zu Öl	kg _{MeOH} / t _{PFAD}	Reaktionstemperatur [°C]	Verweilzeit [min]	FFA-Gehalt Endwert [%]
6	1,9:1	217	260	60	2,5
	2,6:1	300	260	60	2,5

Tabelle 5-39: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 2. Hochdruckveresterungsstufe mit Startwert 13Gew.-% FFA 2-stufige Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator in der 2. Stufe

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse aus den zweistufigen Hochdruckveresterungen des Rohstoffes PFAD im Technikum ohne Katalysator wurden die nächsten Versuchsreihen unter gleichen Prozessbedingungen durchgeführt, nur mit dem Unterschied, dass ein heterogener Katalysator eingesetzt wurde.

5.12.6 Einsatz eines Katalysators in der 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung

Zur Untersuchung der Wirksamkeit von MgO als Katalysator in der 2. Stufe der Hochdruckveresterung wurde die Charge mit einer Konzentration von 19,0Gew.-% an FFA und die Charge mit 13,5Gew.-% an FFA im Technikum verestert.

Die Versuchsbedingungen zur Herstellung der 19,0 Gew.-% und 13,5Gew.-% an FFA Charge sind in Kapitel 5.12.5 aufgeführt. Anhand dieser beiden Startwerte soll der Einfluss des Anfangsgehaltes auf den Umsatz der FFA untersucht werden.

Mit der 19,0%-FFA Charge wurden sechs Versuchsreihen durchgeführt. 3 Versuchsreihen wurden ohne Katalysator und 3 Versuchsreihen mit Katalysator unter Hochdruck verestert. Die Verweilzeiten wurden zwischen $t=30$ und $t=60$ Minuten variiert, Methanol lag in 2-fach und 3-fach stöchiometrischem Überschuss vor und die Reaktionstemperaturen wurden zwischen $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ gewählt. Die Versuchsbedingungen und dazugehörigen Analysenergebnisse der Endkonzentrationen an FFA sind in Tabelle 5-40 zusammengefasst.

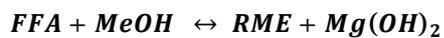
Öl	Versuchsreihe	MeOH zu Öl	Kat.-Menge [kg/t _{PFAD}]	Reaktionstemperatur [°C]	Verweilzeit [min]	Endwert FFA [%]
PFAD Charge 19%	1	2:1	0	260	60	1,90
	2	3:1	0	240	60	1,40
	3	3:1	0	240	30	4,46
	4	3:1	0,40	240	30	1,20
	5	3:1	0,7	240	30	0,80
	6	3:1	0,9	240	30	0,41
PFAD Charge 13,5%	7	2:1	0	240	60	1,5
	8	2:1	0	240	30	1,85
	9	2:1	0	260	60	1,64
	10	2:1	0,7	240	30	1,30
	11	2:1	1,7	240	30	1,09

Tabelle 5-40: Versuchsbedingungen und Endkonzentration an FFA nach der zweiten Hochdruckveresterungsstufe im Technikum mit und ohne Katalysator

Die Abnahme der FFA Konzentrationen sind graphisch in Abbildung 5-47 bis Abbildung 5-49 dargestellt. Die Messergebnisse zeigen, dass ohne Einsatz eines Katalysators trotz Verdoppelung der Verweilzeit ein höherer Endwert an FFA resultierte als mit Katalysator. Damit ist nachgewiesen, dass der Katalysator eine Beschleunigung der Reaktion und damit eine Verkürzung der Verweilzeit bewirkte.

Er unterstützte die Reaktion, sodass eine Senkung auf eine Endkonzentration an FFA erreicht wurde, die ohne Katalysator wirtschaftlich nicht möglich wäre. Zusätzlich wirkt MgO wasseranziehend. Bei der Hochdruckveresterung von FFA wird Wasser als Nebenprodukt gebildet. Daher ist es naheliegend, dass das MgO mit dem Reaktionswasser zu $Mg(OH)_2$ umgewandelt wird und nicht als Katalysator sondern vielmehr als Reaktionspartner in die Reaktion mit eingreift.

Es entzieht dem System Wasser und erhöht dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Produktbildung durch das Entstehen von Nebenprodukten nicht gehemmt wird. Durch das Entfernen des Nebenproduktes wird zusätzlich das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben und ein höherer Umsatz erzielt. Die Reaktionsgleichungen dafür sind in Gleichung 31 und Gleichung 32 angegeben.



Gleichung 31



Gleichung 32

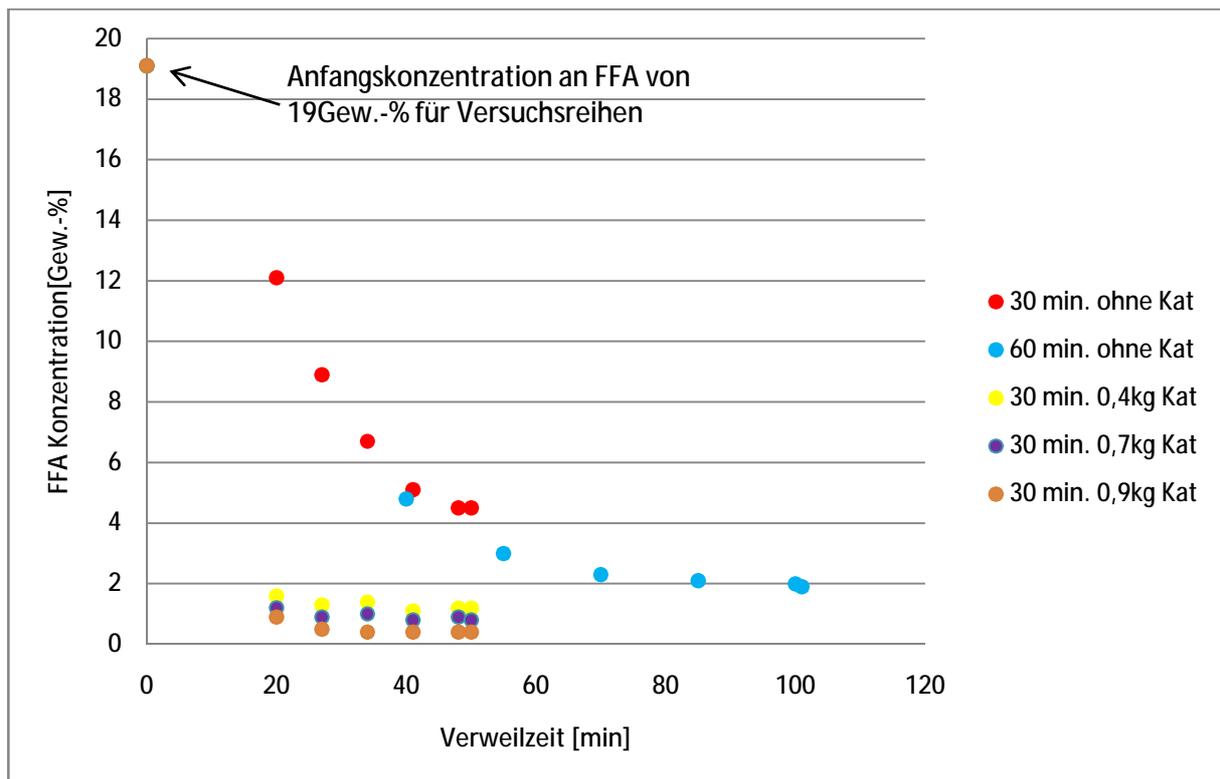


Abbildung 5-47: Abnahme der Konzentration an FFA mit Ausgangskonzentration von 19Gew.-% an FFA in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von $T=240^{\circ}C$ im Technikumsversuch

Aus der Analyse ergibt sich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von $T=240^{\circ}C$ auf $T=260^{\circ}C$ keine weitere Senkung der Konzentration an FFA ohne Katalysator bewirkt.

Ohne Katalysator konnte bei beiden Reaktionstemperaturen ein Endgehalt von 1,8 Gew.-% an FFA erzielt werden. Dies ist in Abbildung 5-48 dargestellt.

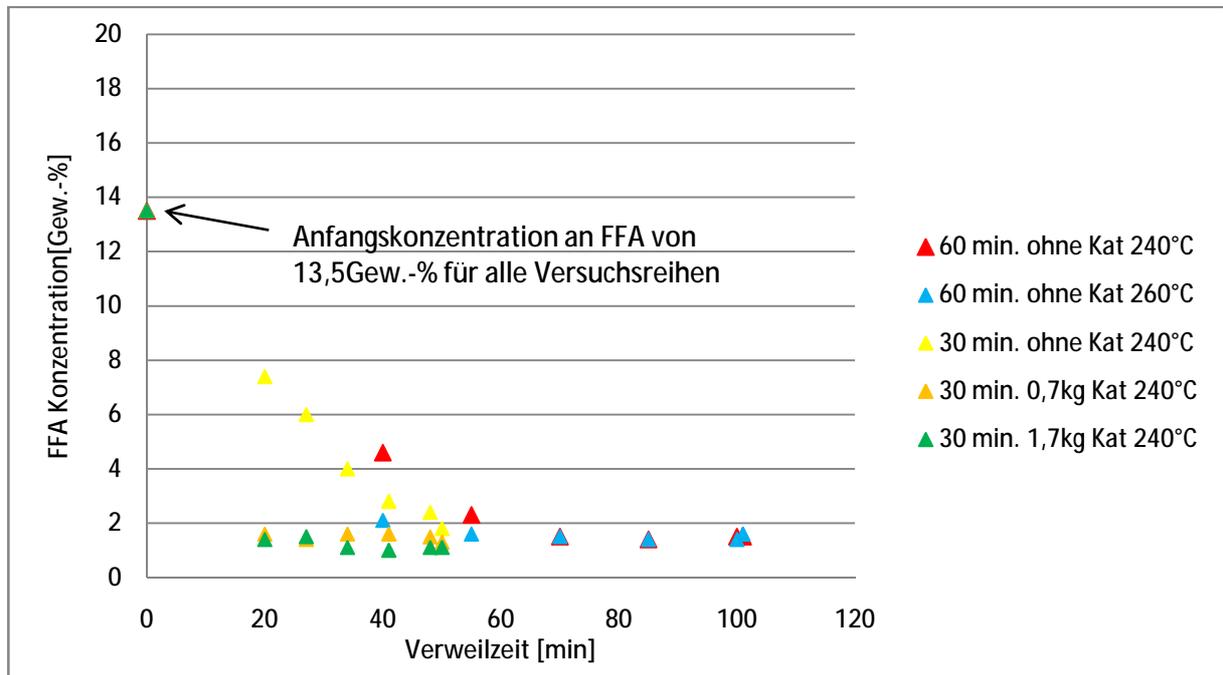


Abbildung 5-48: Abnahme der Konzentration an FFA der Charge 13,5Gew.-% in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ im Technikumsmaßstab

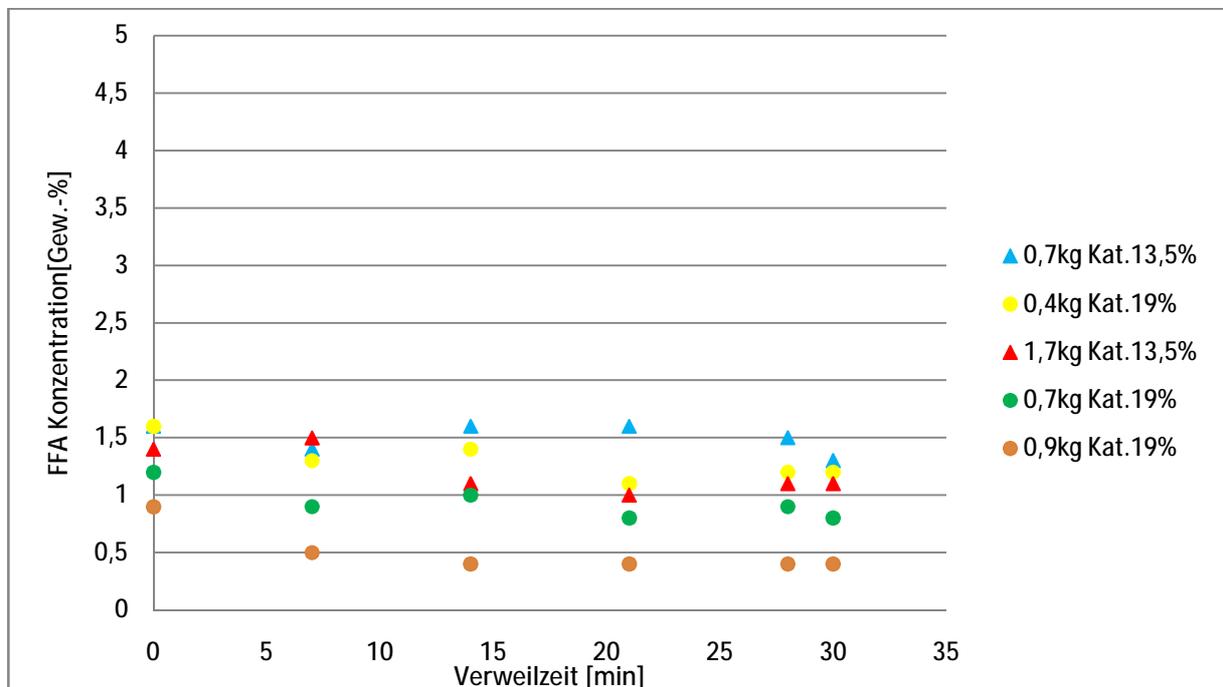


Abbildung 5-49: Verlauf des FFA Gehaltes der Chargen 19Gew.-% (o) und 13,5Gew.-% (Δ) in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit Katalysator ab Erreichen der Reaktionstemperatur von $T=240^{\circ}\text{C}$

Die 19,0Gew.-% an FFA konnten in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe unter 0,5Gew.-% gesenkt werden.

Bei der Charge mit dem Ausgangswert von 13,5Gew.-% konnte bei gleicher Verweilzeit von $t=30\text{min}$ und gleicher Reaktionstemperatur von $T=240^\circ\text{C}$ eine Endkonzentration von circa 1,0Gew.-% an FFA erreicht werden. Beide Chargen konnten mit heterogenem Katalysators unter 1,5Gew.-% an FFA hochdruckverestert werden.

5.12.7 Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator in der 2. Stufe

In Tabelle 5-41 sind die Aktivierungsenergien der Hochdruckveresterung mit und ohne Katalysator in der zweiten Technikumhochdruckstufe angegeben. Es kann bewiesen werden, dass der Katalysator die Aktivierungsenergie herabsetzt. Die Aktivierungsenergien ohne Katalysator sind um 7-15% höher als die Aktivierungsenergien mit heterogenem Katalysator.

Reaktionsbedingungen			PFAD	
Reaktionstemperatur $T=240^\circ\text{C}$ und Verweilzeit $t=30\text{min}$			Charakteristische Größen für Reaktion 2. Ordnung	
PFAD Charge	$\text{kg}_{\text{Kat}}/t_{\text{OI}}$	Stöch. Überschuss MeOH zu FFA	A [%/s]	E_A [kJ/kmol]
Charge 19Gew.-%	0	3:1	$1,0 \cdot 10^6$	84500
	0,4	3:1	$1,0 \cdot 10^6$	75000
	0,7	3:1	$1,0 \cdot 10^6$	73500
	0,9	3:1	$1,0 \cdot 10^6$	71000
Charge 13,5Gew.-%	0	2:1	$1,0 \cdot 10^6$	81700
	0,7	2:1	$1,0 \cdot 10^6$	75800
	1,7	2:1	$1,0 \cdot 10^6$	74800

Tabelle 5-41: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die 2. Hochdruckstufe im Technikum bei $T=240^\circ\text{C}$ und $t=30\text{min}$. für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung

5.12.8 Analyse der Zersetzungsprodukte während der 2-stufigen Technikumhochdruckveresterung

Fettsäuremuster			PFAD FEED	PFAD-F-2S-3	PFAD-P-2S-3
Laurinsäure (C12:0)	Gew.%	-		0,19	0,21
Myristinsäure (C14:0)	Gew.%	-	1,26	1,19	1,24
Palmitinsäure (C16:0)	Gew.%	-	45,27	47,29	47,31
Palmitoleinsäure (C16:1)	Gew.%	-	0,5	0,23	0,24
Stearinsäure (C18:0)	Gew.%	-	0,86	4,72	4,54
Ölsäure (C18:1)	Gew.%	-	4,37	35,73	35,65
Linolsäure (C18:2)	Gew.%	-	34,96	9,64	9,76
Linolensäure (C18:3)	Gew.%	-	10,3	0,28	0,31
Arachinsäure (C20:0)	Gew.%	-	0,41	0,37	0,4
Gadoleinsäure (C20:1)	Gew.%	-	0,47	0,18	0,21
Summe gesättigte FS	Gew.%	-	47,8	53,94	53,83

Tabelle 5-42: Gegenüberstellung des Fettsäuremuster von dem unbehandelten Rohstoff PFAD (PFAD neu FEED) mit dem einstufig HD-veresterten PFAD (PFAD-F-2S-3) und dem zweistufig HD-veresterten PFAD (PFAD-P-2S-3)

In Tabelle 5-42 ist der unbehandelte Rohstoff PFAD (PFAD neu FEED) dem 1-stufig hochdruckveresterten PFAD (PFAD-F-2S-3) und dem 2-stufig hochdruckveresterten PFAD (PFAD-P-2S-3) gegenübergestellt. Die Fettsäuremuster wurden verglichen, um herauszufinden, ob es in der zweiten Hochdruckstufe vermehrt zu Zersetzungsreaktionen kommt und kurzkettige Kohlenwasserstoffverbindungen entstehen. Das einstufig und zweistufig hochdruckveresterte PFAD weist keine Unterschiede im Fettsäuremuster auf. Es kommt zu keiner Abnahme der langkettigen Verbindungen. Vergleicht man den unbehandelten Einsatzstoff mit den hochdruckveresterten Proben, erkennt man eine Reduzierung der Doppelbindungen.

Durch den Hochdruckveresterungsvorgang werden die Doppelbindungen abgebaut (C18:2-Verbindungen). Die Anzahl der C18:1 und C18:0 Verbindungen steigt und die der C18:2 Verbindungen sinkt.

5.12.9 2-stufige Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Hochdruckstufen

Nachdem die Hochdruckveresterung mit Katalysator in der zweiten Stufe erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte nun der Einsatz eines Katalysators sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe untersucht werden. Bei dieser Versuchsreihe wurde der Einsatzstoff PFAD in beiden Hochdruckstufen mit MgO verestert.

In der ersten Stufe wurden 5 Versuchsreihen durchgeführt und in der zweiten Stufe 4 Versuchsreihen. Als Feed für die zweite Stufe wurde das Produkt der Hochdruckveresterung aus der ersten Stufe verwendet. In der zweiten Stufe wurde kein neuer Katalysator zugegeben, da dieser bereits im Produkt der ersten Stufe vorlag und vor der zweiten Hochdruckveresterungsstufe nicht abgetrennt wurde. Da der Katalysator während der Reaktion nicht verbraucht wurde, stand er für die Reaktion der zweiten Stufe zur Verfügung. Das überschüssige Methanol und das gebildete Reaktionswasser aus der ersten Stufe wurden durch Entspannen auf Normaldruck nach der Hochdruckreaktion entfernt. Für die zweite Stufe wurde neuerlich Methanol im Überschuss zur Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung auf die Produktseite zugegeben.

In Tabelle 6-6 sind die Versuchsbedingungen und Analysenergebnisse für die Konzentration an FFA für die beiden Hochdruckstufen aufgelistet. In der ersten Hochdruckstufe kann eine Endkonzentration zwischen 8Gew.-% und 9Gew.-% an FFA erreicht. In der zweiten Hochdruckstufe kann die Konzentration an FFA auf 0,65Gew.-% reduziert werden.

	Versuchsreihe	MeOH zu PFAD	kg _{Kat} / t _{PFAD}	Reaktionstemperatur [°C]	Verweilzeit [min]	FFA-Gehalt Endwert [Gew.-%]
1. Stufe	1	3:1	0,75	230°C	30	8,14
	2	3:1	1,4	210°C	15	9,86
	3	3:1	1,4	210°C	30	8,36
	4	3:1	1,4	230°C	30	8,28
	5	3:1	1,4	230°C	15	8,40
2. Stufe	6	2:1	1,4	210°C	30	1,60
	7	2:1	1,4	230°C	30	1,01
	8	2:1	1,4	240°C	30	0,81
	9	2:1	1,4	240°C	15	0,65

Tabelle 5-43: FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 1. und 2. Hochdruckveresterungsstufe im Technikum in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen

Die Reaktionsverläufe für diese Versuche sind in Abbildung 5-50 dargestellt. Bereits bei kürzerer Verweilzeit wurde die Endkonzentration an FFA erreicht und eine Verdoppelung der Verweilzeit konnte keine weitere Senkung an FFA ermöglichen. Auch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von $T=210^{\circ}\text{C}$ auf $T=230^{\circ}\text{C}$ und Katalysatorkonzentration von $0,75\text{kg/t}$ auf $1,4\text{kg/t}$ PFAD konnte keinen höheren Reaktionsumsatz erzielen.

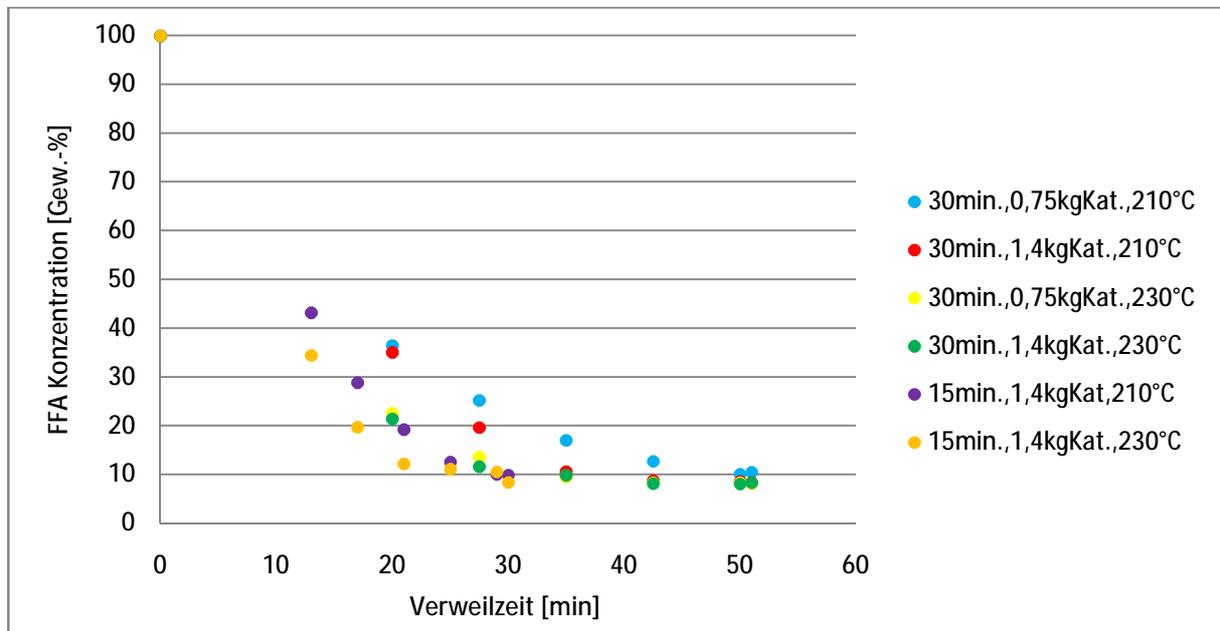


Abbildung 5-50: Abnahme der Konzentration an FFA von PFAD in der ersten Hochdruckveresterungsstufe mit Katalysator bei Reaktionstemperaturen von $T=210^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$

Die Anfangskonzentration für die zweite Hochdruckstufe betrug $12,6\text{Gew.-%}$ an FFA und $0,13\text{Gew.-%}$ H_2O . Der Verlauf der Reaktionen in der zweiten Hochdruckstufe unter Anwesenheit eines Katalysators ist in Abbildung 5-51 dargestellt.

Die Erhöhung der Temperatur von $T=210^{\circ}\text{C}$ auf $T=230^{\circ}\text{C}$ bewirkte bei gleicher Verweilzeit eine Abnahme des FFA-Gehaltes um $0,6\text{ Gew.-%}$. Die Erhöhung auf $T=240^{\circ}\text{C}$ senkte die Endkonzentration an FFA um weitere $0,2\text{Gew.-%}$.

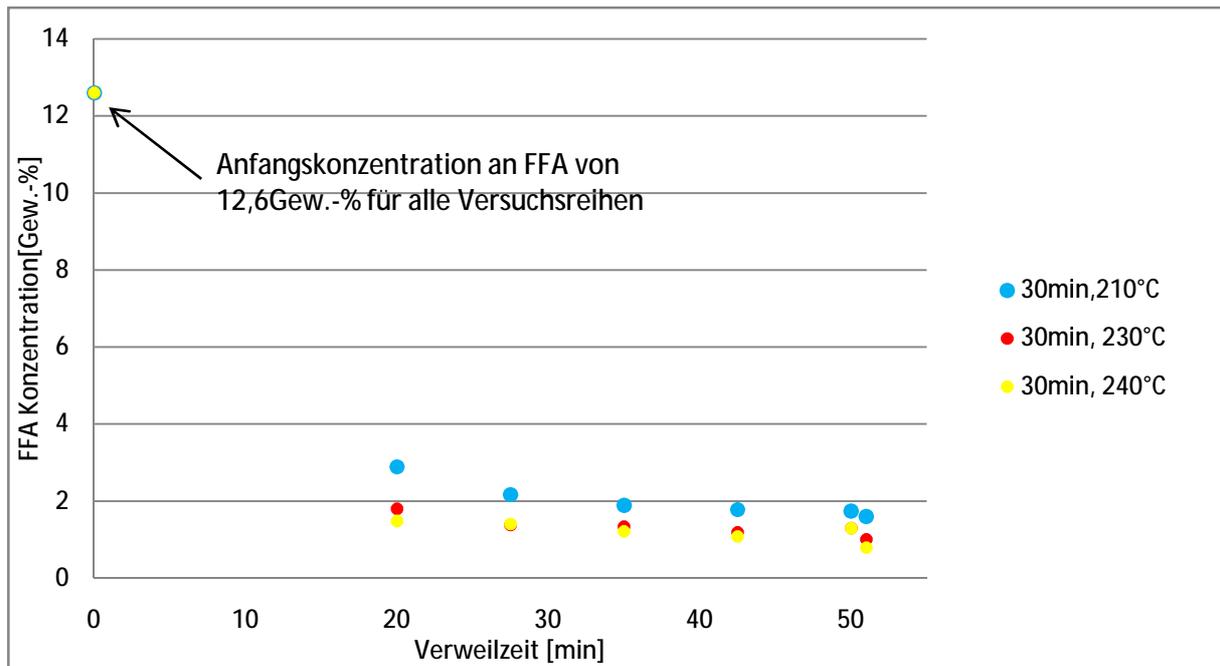


Abbildung 5-51: Abnahme der Konzentration an FFA von PFAD in der 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator bei $T=210^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=240^{\circ}\text{C}$ und $t=30$ Minuten mit einer Startkonzentration von 12,6Gew.-% an FFA

Um den Einfluss eines Katalysators auf den Reaktionsfortschritt besser erkennen zu können ist in Abbildung 5-52 die Abnahme der Konzentration an FFA mit und ohne Katalysator gegeneinander aufgetragen. In dieser ersten Hochdruckstufe betrug die Verweilzeit $t=25$ Minuten und die Reaktionstemperatur variierte zwischen $T=210^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$. Ohne Katalysator konnte die Konzentration an FFA in der ersten Hochdruckstufe bei $T=230^{\circ}\text{C}$ auf 20,0 Gew.-% und bei $T=210^{\circ}\text{C}$ auf 25,0Gew.-% reduziert werden. Im Gegensatz dazu konnte die Konzentration an FFA unter Verwendung eines heterogenen Katalysators während der gleichen Verweilzeit unter 10,0Gew.-% gesenkt werden. Der Einfluss der Reaktionstemperatur ist nur bei kürzerer Verweilzeit zu erkennen. Bei 25 Minuten Verweilzeit konnte bei beiden Reaktionstemperaturen die gleiche Endkonzentration an FFA von 9,0Gew.-% erreicht werden.

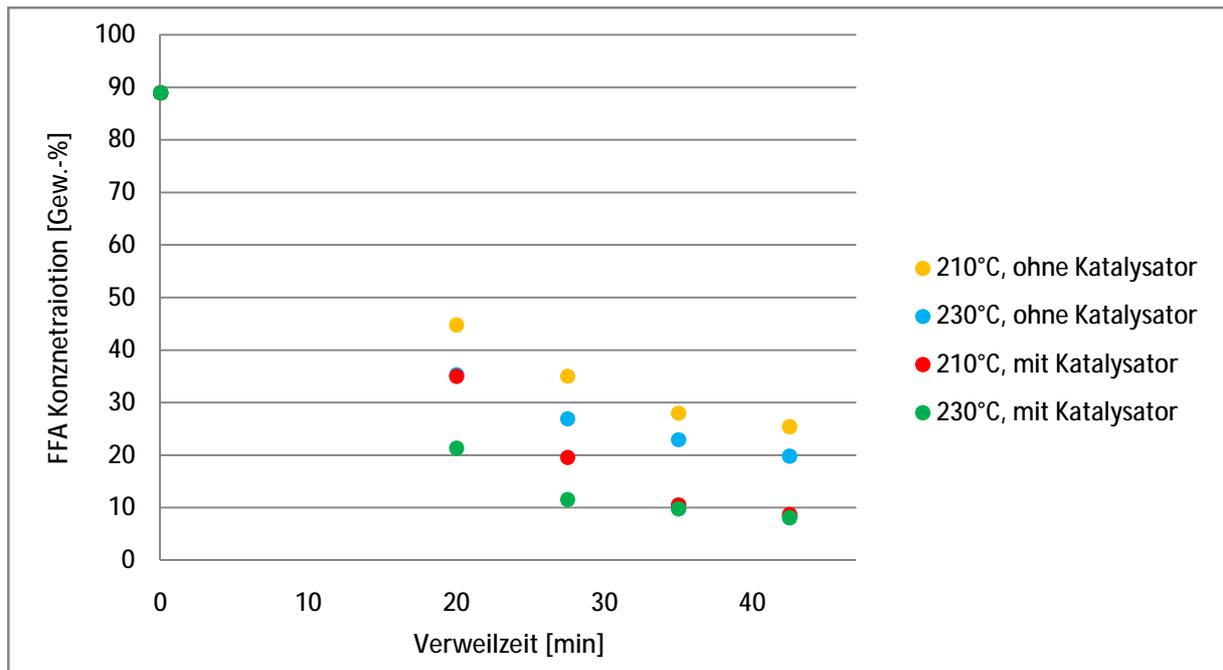


Abbildung 5-52: Gegenüberstellung der ersten Hochdruckstufe der Veresterungsreaktion von PFAD mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von $T=210^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$

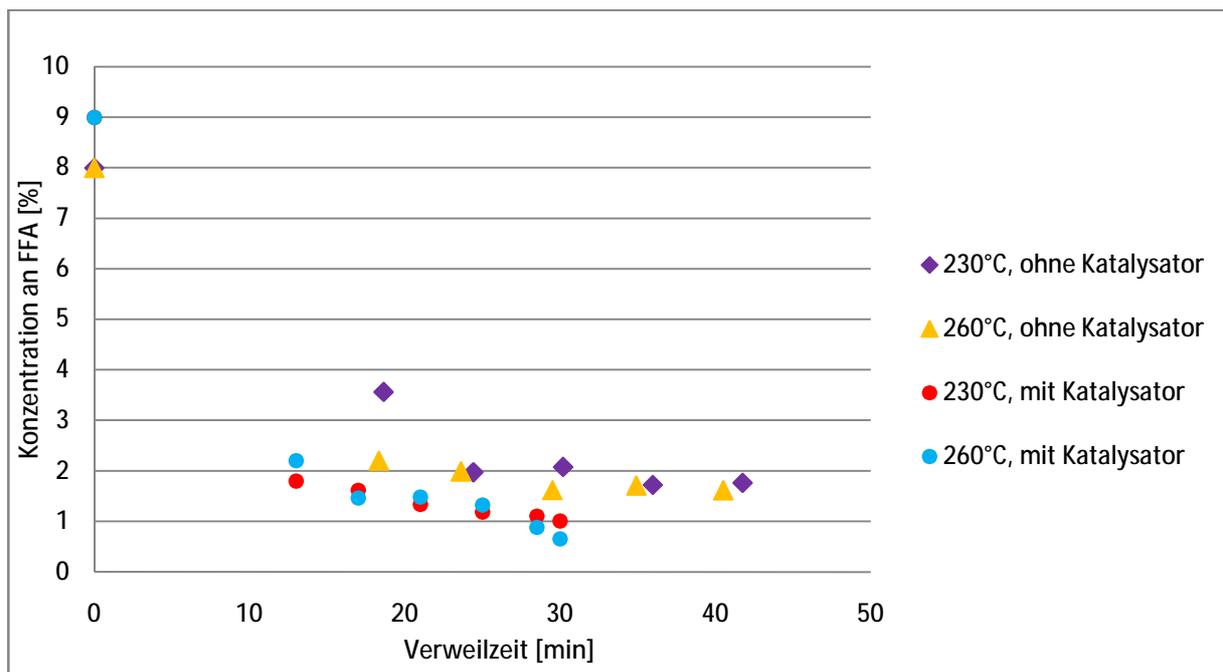


Abbildung 5-53: Gegenüberstellung der zweiten Hochdruckstufe der Veresterungsreaktion von PFAD mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 5-53 ist der Verlauf der FFA in der zweiten Hochdruckstufe bei einer Verweilzeit von $t=15$ und $t=30$ Minuten und Reaktionstemperaturen von $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ mit und ohne Katalysator aufgetragen. Bei der Hochdruckveresterung mit heterogenem Katalysator konnte eine Endkonzentration $< 1,0\text{Gew.-%}$ an FFA erreicht werden.

Trotz der Verdoppelung der Verweilzeit bei der Hochdruckveresterung ohne Katalysator konnte nur eine Endkonzentration knapp unter 2,0 Gew.-% an FFA erreicht werden. Mit Katalysator konnte der Endgehalt an FFA im Vergleich mit Versuchen ohne Katalysator um das Doppelte weiter gesenkt werden.

5.12.10 Bestimmung der Reaktionskinetik der 2-stufigen Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Stufen

In Tabelle 5-44 sind die Aktivierungsenergien E_A und Häufigkeitsfaktoren A der Hochdruckveresterung mit und ohne Katalysator in der ersten und zweiten Hochdruckstufe angegeben. Die Aktivierungsenergien ohne Katalysator waren erwartungsgemäß höher als die Aktivierungsenergien mit heterogenem Katalysator. In der ersten Stufe betrug die Senkung der Aktivierungsenergie mit Katalysator knapp 20% und in der zweiten Stufe 10% bis 15%.

PFAD	Reaktionsbedingungen				Charakteristische Größen für Reaktion 2. Ordnung	
	kg _{Kat} /t _{Öl}	Reaktions-temperatur [°C]	Stöch. Überschuss MeOH:FFA	Verweilzeit [min]	A [%/s]	E_A [kJ/kmol]
1. Stufe	0	210	3:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	101000
	0,75				$1,0 \cdot 10^6$	82800
	0	230	3:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	103000
	0,75				$1,0 \cdot 10^6$	83600
	1,4	210	3:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	81700
	1,4	230	3:1	20	$1,0 \cdot 10^6$	83300
2. Stufe	0	230	6:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	83200
	0	230	3:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	84000
	1,4		3:1		$1,0 \cdot 10^6$	72800
	0	260	3:1	30	$1,0 \cdot 10^6$	86800
	1,4		3:1		$1,0 \cdot 10^6$	77300

Tabelle 5-44: Gegenüberstellung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors A der Hochdruckveresterung mit und ohne Katalysator in der 1. und 2. Technikumhochdruckstufe bei T=210°C, T=230°C und T=260°C und t=30 Minuten und t=20 Minuten

5.12.11 Wirkungsweise des MgO bei der Hochdruckveresterung von FFA

Der Mechanismus der Wirkungsweise des MgO bei der Hochdruckveresterung von FFA wurde nicht näher untersucht. Ausgehend von der wissenschaftlichen Arbeit „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Produktion von Fettsäuremethylester“ [10], wurde davon ausgegangen, dass MgO mit den im Öl vorhandenen freien Fettsäuren zu Magnesiumseifen reagiert, welche die Reaktion katalysieren.

Sie beschleunigen die Reaktion und es kann in einer kürzeren Verweilzeit ein höherer Umsatz erzielt werden. Durch den höheren Siedepunkt der Seifen gegenüber FAME bleiben diese während der Destillation im Sumpf zurück und können als Bestandteil des Destillationsrückstandes erneut im Prozess eingesetzt werden.

Dadurch wird einerseits die Ausbeute erhöht, da die nicht reagierten Glyceride und FFA erneut der Reaktion zugeführt werden und andererseits kann der Katalysator mehrmals eingesetzt werden. In Österreich, BDK Arnoldstein, wird dieses Verfahren zur Herstellung von Biodiesel bereits erfolgreich angewendet. Es kommen Einsatzstoffe mit Startkonzentrationen an FFA bis zu 20Gew.-% zum Einsatz. Der direkte Einsatz von Magnesiumseifen in Form von Magnesiumstearat erzielt ähnliche Umsätze, sowohl in der Großanlage als auch im Labormaßstab (siehe Kapitel 5.5.4). Dies bestätigt die Wirkungsweise des Katalysators als Seife.

Allerdings besitzt MgO eine wasseranziehende Eigenschaft. Die Verwendung von MgO im Turnsport als Antitranspirator der Hände, um die Abrutschgefahr durch feuchte Hände zu vermindern, ist weit verbreitet. Bei der Hochdruckveresterung von FFA wird Wasser als Nebenprodukt gebildet. Daher ist es naheliegend, dass das MgO mit dem Reaktionswasser zu $Mg(OH)_2$ umgewandelt wird und nicht als Katalysator sondern vielmehr als Reaktionspartner in die Reaktion mit eingreift. Es entzieht dem System Wasser und erhöht dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit, da die Produktbildung durch das Entstehen von Nebenprodukten nicht gehemmt wird. Durch das Entfernen des Nebenproduktes wird zusätzlich das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben und ein höherer Umsatz erzielt. Ein Indiz dafür, dass MgO als Reaktionspartner das Gleichgewicht beeinflusst und nur als quasi Katalysator wirkt ist dadurch gegeben, dass ein Katalysator die Reaktion beschleunigt nicht aber das Gleichgewicht ändert.

Bei den Technikumsversuchen war die Variation der Verweilzeit durch die baulichen Gegebenheiten beschränkt. Die maximale Verweilzeit betrug bei kontinuierlicher Fahrweise 85 Minuten. In diesen 85 Minuten konnte der Gleichgewichtswert bei unendlicher Verweilzeit nicht erreicht, sondern nur angenähert werden. Daher konnten über die Lage der Gleichgewichtskonzentration und dem zu Folge über die Beeinflussung von MgO auf die Gleichgewichtszusammensetzung nur Vermutungen angestellt werden. Trotz Zugabe von MgO konnte kein 100%iger Umsatz erzielt werden. Allerdings wurde MgO in Konzentrationen eingesetzt, die zu gering waren, um das gesamte Reaktionswasser aufnehmen zu können. Bei Einsatz der stöchiometrischen Menge an MgO zur Bindung des gesamten Reaktionswassers muss die 10-fache Menge eingesetzt werden.

Gegen die Theorie der Wasseraufnahme spricht, dass MgO bereits in einer Industrieanlage erfolgreich eingesetzt und dort als Recyclestrom im Kreis gefahren wird und dennoch die Reaktion beschleunigt. Auch im Technikumsmaßstab bei Einsatz von FFA und von Glyceriden als Rohstoff konnte das MgO mehrmals eingesetzt und auch im wiederholten Einsatz als Bestandteil des Destillationsrückstandes seine Wirkung bestätigen. Würde MgO das Reaktionswasser aufnehmen und als $Mg(OH)_2$ im Kreis gefahren werden, müsste es verbraucht werden und dürfte die Reaktion bei wiederholtem Einsatz nicht mehr beschleunigen.

MgO wird die Basis für weiterführende wissenschaftliche Untersuchungen darstellen. In zukünftigen Forschungsarbeiten wird MgO in unterschiedlichen Konzentrationen bei längeren Verweilzeiten zum Einsatz kommen, um die genaue Wirkungsweise des MgO zur Unterstützung der Umwandlung von Glyceriden und FFA's in FAME untersuchen zu können.

6 Großtechnische Anwendung der Hochdruckveresterung hochmolekularer freier Fettsäuren

Wie in der Analyse und Diskussion der Versuchsergebnisse in Kapitel 5 festgestellt wurde, konnte bei der einstufigen Hochdruckveresterung der Einsatzstoff mit Anfangskonzentrationen >90Gew.-% an FFA auf eine Endkonzentration zwischen 5Gew.-% und 20Gew.-% an FFA reduziert werden. Um einerseits die Ausbeute zu erhöhen und andererseits die Biodieselnorm EN 14214 erfüllen zu können, müssen der Hochdruckveresterung weitere Prozessschritte folgen. Eine Möglichkeit die Ausbeute zu erhöhen besteht darin, das herkömmliche Verfahren mit saurer Vorveresterung (der Ausdruck Vorveresterung wird eingesetzt, weil die Veresterung vor der Umesterung durchgeführt wird) und basischer Umesterung der Hochdruckveresterung nachzuschalten. Dabei werden mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator die verbleibenden FFA's auf < 2Gew.-% verestert. Anschließend werden die im Einsatzstoff nach dem Hochdruckvorgang verbliebenen Tri-, Di- und Monoglyceride mit Kaliumhydroxid zu Methylester umgeestert.

Bei der zweistufigen Prozessführung konnte der Einsatzstoff auf eine Endkonzentration zwischen 0,5Gew.-% und 2Gew.-% an FFA reduziert werden. Wird ein Einsatzstoff mit hohem Anteil an FFA von > 90Gew.-% eingesetzt und liegt der Anteil an Triglyceriden < 10Gew.-%, kann das zweistufige Hochdruckkonzept ohne Katalysator durchgeführt werden und die Glyceride werden dennoch vollständig in ihre Methylester umgewandelt. Liegt der Anteil an Triglyceriden > 10Gew.-% muss entweder das zweistufige Hochdruckkonzept mit Katalysator angewendet werden, um die Triglyceride in einer wirtschaftlich vertretbaren Verweilzeit umzuestern, oder es wird den Hochdruckveresterungsstufen eine basische Umesterung nachgeschaltet, die die verbliebenen Tri-, Di- und Monoglyceride in die Methylester umwandelt.

Beim zweistufigen Hochdruckkonzept mit Katalysator kann das herkömmliche Verfahren der sauren Veresterung und basischen Umesterung gänzlich vermieden werden. Dadurch kann Katalysator gespart werden, und es fallen keine Nebenprodukte an, die Ausbeuteverluste und Kosten für die Entsorgung mit sich bringen. Beim Hochdruckkonzept wird im Gegensatz zum herkömmlichen Verfahren ein heterogener Katalysator eingesetzt. Dieser wird im Prozess nicht verbraucht und kann wiederholt eingesetzt werden.

Neben dem Prozess der vollständigen Umwandlung der FFA und Glyceride in die Methylester sind für das Erreichen der Biodieselnorm auch anschließende Reinigungsschritte ausschlaggebend. Speziell bei Multifeedstockanlagen, die unterschiedlichste Einsatzstoffe mit niedriger Qualität verarbeiten, reicht die Veresterung und Umesterung nicht aus, um normgerechten Biodiesel zu erhalten. Die Einsatzstoffe enthalten Störstoffe wie Schwefel, Phosphor, unverseifbare Bestandteile, Polyethylen, etc. Diese Störstoffe, unvollständig veresterte FFA und unvollständig umgeesterte Glyceride müssen abgetrennt werden. Am effektivsten funktioniert dies in einer nachgeschalteten Destillation, da diese individuell an die Störstoffe angepasst werden

kann. Diese verbleiben im Sumpf und durch Variieren der Destillationsbedingungen kann ein den Qualitätsparametern der Biodieselnormen entsprechendes Produkt gewonnen werden.

6.1 Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung zur Umwandlung der noch nicht reagierten FFA und Glyceride und Aufreinigung des Produktes

Die Beschreibung der Versuchsanlagen und Versuchsdurchführung beschränkt sich auf die saure Vorveresterung und basische Umesterung mit anschließender Destillation zum Reinigen der Produkte. Die Ausgangsstoffe für die Vorveresterung, Umesterung oder Destillation waren Produkte aus dem Hochdruckprozess. Die Herstellung dieser Produkte wurde in Kapitel 5 ausführlich beschrieben.

6.1.1 Versuchsanlage zur sauren Vorveresterung und basischen Umesterung im Labormaßstab

Die Versuchsreihen zur sauren Vorveresterung und basischen Umesterung wurden im Labormaßstab in einem 2l Glasreaktor durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Bei dem Glasreaktor handelt es sich um einen Doppelmantelreaktor, der mit Hilfe eines Thermostaten auf konstanter Reaktionstemperatur gehalten werden kann. Der Glasreaktor besitzt drei Reaktoröffnungen für Probeentnahmen und Temperaturmessungen. Auch der KPG-Rührer wird über eine der Reaktoröffnungen in den Reaktorraum geführt. Das Auslassventil am Boden des Reaktors dient zum Entleeren der Reaktionslösung. Der Reaktor hat einen Durchmesser von $d=150\text{mm}$ und eine Höhe von $h=115\text{mm}$.

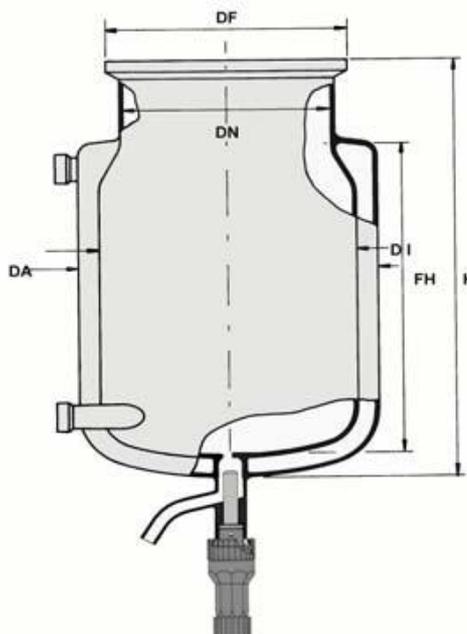


Abbildung 6-1: 2l Glasapparatur zur sauren Veresterung und basischen Umesterung im Labormaßstab

6.1.2 Versuchsdurchführung zur sauren Vorveresterung für den Labormaßstab

Vorbereitung der Einsatzstoffe und Befüllen der Glasapparatur: Die Einsatzstoffe wurden auf $T=60-80^{\circ}\text{C}$ temperiert und homogenisiert. Nach dem Befüllen der Glasapparatur wurden die Einsatzstoffe auf $T=30^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und dann das Methanol und die Schwefelsäure langsam unter Rühren zugegeben.

Druck: Die Reaktion fand bei Normaldruck statt.

Temperatur: Die Temperatur zur Vorveresterung wurde auf $T=70^{\circ}\text{C}$ eingestellt.

Verweilzeit: Die Verweilzeit betrug pro Vorveresterungsstufe zwei Stunden. Während dieser zwei Stunden wurde die Mischung stetig gerührt. Die Anzahl der Vorveresterungsstufen hing vom FFA-Gehalt des Einsatzstoffes ab.

Phasentrennung: Die Phasentrennung fand bei $T=60^{\circ}\text{C}$ statt und dauerte zwischen 60 und 120 Minuten. Die unterschiedlichen Zeiten hingen von den unterschiedlichen Eigenschaften der Einsatzstoffe ab. Nach Abzug der schweren Phase wurde die organische Phase auf FFA untersucht und je nach Konzentration an FFA eine zweite Veresterungsstufe (wenn $\text{FFA} > 2\text{Gew.}\%$) oder die Umesterung (wenn $\text{FFA} < 2\text{Gew.}\%$) durchgeführt.

6.1.3 Versuchsdurchführung zur basischen Umesterung für den Labormaßstab

Vorbereitung der Einsatzstoffe und Befüllen der Glasapparatur: Die Produkte aus der Vorveresterung wurden in die Apparatur gefüllt. Das Methanol und Kaliumhydroxid wurden bei einer Temperatur von $T=50^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben, da sich Kaliumhydroxid aufgrund der negativen Lösungsenthalpie unter Wärmeentwicklung löste (stark exotherme Reaktion).

Druck: Die Reaktion fand bei Normaldruck statt.

Temperatur: Die Temperatur zur Umesterung wurde auf $T=50^{\circ}\text{C}$ geregelt.

Verweilzeit: Die Verweilzeit betrug pro Umesterungsstufe 15 Minuten. Während dieser Verweilzeit wurde die Mischung gerührt. Wurde in der ersten Umesterungsstufe ein Triglyceridgehalt $< 0,2\text{Gew.}\%$ erreicht, war die Reaktion abgeschlossen. War der Triglyceridgehalt $> 0,2\text{Gew.}\%$ musste eine zweite Umesterung durchgeführt werden.

Phasentrennung: Die Phasentrennung fand bei $T=50^{\circ}\text{C}$ statt und dauerte 60 bis 120 Minuten. Die unterschiedlichen Zeiten hingen von den unterschiedlichen Absetzeigenschaften der Einsatzstoffe ab. Nach Abzug der schweren Phase wurde in der organischen Phase der Triglyceridgehalt bestimmt und je nach Konzentration an Triglyceriden wurden eine zweite Umesterungsstufe oder die Wäschen durchgeführt.

Waschen: Nach Zugabe der Waschwässer musste die Lösung fünf Minuten gerührt werden, damit die Seifen, die durch Zugabe des basischen Katalysators mit den verbliebenen FFA's entstanden, aus der Mischung herausgewaschen wurden. Zur Phasentrennung der Mischung waren zwei Stunden erforderlich.

6.1.4 Versuchsanlage zur sauren Vorveresterung und basischen Umesterung im Technikum

In Abbildung 6-2 ist die Büchi Glasapparatur zur Veresterung und Umesterung im Technikum dargestellt. Die Glasapparatur besteht aus einer Öffnung für die Feedzufuhr, einem Rührer zur Durchmischung der Reaktionslösung, einem Heizmantel, der mit Wärmeträgeröl beheizt wird und einem Auslassstutzen zum Entleeren der Reaktanten. Die Glasapparatur hat eine Füllhöhe von $h=800\text{mm}$ und einen Rührkesselinnendurchmesser von $d=600\text{mm}$. Daraus ergibt sich ein Füllvolumen von 250l.

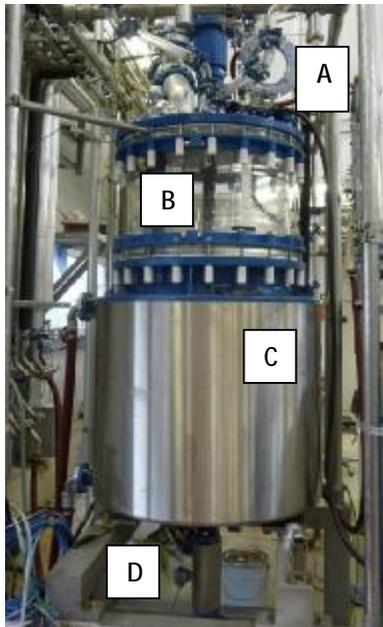


Abbildung 6-2: Apparatur für die saure Veresterung und basische Umesterung im Technikum, A... Öffnung für Feedzufuhr, B...Rührer (Impeller, $d = 360\text{mm}$, Geschwindigkeit: 0 bis 200U/min), C...Heizmantel ($T_{\text{max}}=200^\circ\text{C}$), D...Auslassstutzen, Rührkesselinnendurchmesser=600mm, Füllhöhe=800mm

6.1.5 Versuchsdurchführung der sauren Vorveresterung im Technikum

Vorbereitung der Einsatzstoffe und Befüllen der Büchi Glasapparatur: Die Einsatzstoffe wurden auf $T=60-80^\circ\text{C}$ temperiert und homogenisiert. Nach dem Befüllen der Apparatur mit den Einsatzstoffen wurden diese auf $T=50^\circ\text{C}$ abgekühlt und dann Methanol und Schwefelsäure langsam unter Rühren zugegeben.

Druck: Die Reaktion fand bei Normaldruck statt.

Temperatur: Die Temperatur zur Vorveresterung wurde auf $T=70^\circ\text{C}$ eingestellt. Die Reaktion wurde bei Siedetemperatur und vollständigem Destillatrücklauf durchgeführt.

Verweilzeit: Die Verweilzeit betrug pro Vorveresterungsstufe zwei Stunden. Während dieser zwei Stunden wurde die Mischung stetig gerührt. Die Anzahl der Vorveresterungsstufen hing von der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes ab.

Phasentrennung: Die Phasentrennung fand bei $T=60^{\circ}\text{C}$ statt und dauerte 60 Minuten. Nach Abzug der schweren Phase wurde die FFA-Konzentration der organische Phase gemessen. Je nach Konzentration an FFA wurde eine zweite Veresterungsstufe (wenn $\text{FFA} > 2\text{Gew.}\%$) oder die Umesterung (wenn $\text{FFA} < 2\text{Gew.}\%$) durchgeführt.

6.1.6 Versuchsdurchführung der basischen Umesterung im Technikum

Vorbereitung der Einsatzstoffe und Befüllen der Büchiapparatur: Die Produkte aus der Vorveresterung wurden in die Apparatur gefüllt. Methanol und Kaliumhydroxid wurden bei einer Temperatur von $T=50^{\circ}\text{C}$ langsam zugegeben

Druck: Die Reaktion fand bei Normaldruck statt.

Temperatur: Die Temperatur der Umesterung wurde auf $T=50^{\circ}\text{C}$ geregelt.

Verweilzeit: Die Verweilzeit betrug pro Umesterungsstufe 15 Minuten. Während dieser Verweilzeit wurde die Mischung gerührt. Wurde in der ersten Umesterungsstufe ein Triglyceridgehalt $<0,2\text{Gew.}\%$ erreicht, war die Reaktion abgeschlossen. War der Triglyceridgehalt $>0,2\text{Gew.}\%$ musste eine zweite Umesterungsstufe durchgeführt werden.

Phasentrennung: Die Phasentrennung fand bei $T=50^{\circ}\text{C}$ statt und dauerte 120 Minuten. Nach Abzug der schweren Phase wurde die Konzentration an Triglyceriden in der organischen Phase untersucht. Je nach Gehalt an Triglyceriden wurden eine zweite Umesterungsstufe oder die Wäschen durchgeführt.

Wäschen: Nach Zugabe der Waschwässer musste die Lösung fünf Minuten gerührt werden, damit die Seifen aus der Mischung herausgewaschen wurden. Zur Phasentrennung der Mischung waren zwei Stunden erforderlich.

Die Reinigung des Produktes wurde durch Destillation in der Destillationsanlage im Technikum der Fa. PDC (Process Development Center in Grambach bei Graz) durchgeführt. In Abbildung 6-3 ist diese dargestellt. Um nach der Hochdruckstufe ein normgerechtes Produkt zu erhalten, mussten die schwer flüchtigen Bestandteile abgetrennt werden. Der Katalysator, der Großteil der Tri-, Di- und Monoglyceride sowie andere Verschmutzungen blieben im Sumpf. Die Qualität des Produktes im Kopf entsprach den Anforderungen der Biodieselnorm.

6.1.7 Versuchsanlage für die Destillation im Technikumsmaßstab

In Abbildung 6-3 ist die Versuchsanlage für die Destillation im Technikum dargestellt. Die Destillationsanlage besteht aus einem Entgaser (Packungskolonne), zur Abtrennung von Reaktionswasser und überschüssigem Methanol, einem Fallfilmverdampfer (ein mit Wärmeträgeröl beheiztes Doppelmantelrohr), einer Packungskolonne mit strukturierter Gewebepackung und Totalkondensator am Kopf der Kolonne ($T=20^{\circ}\text{C}$), einer Kurzwegdestillation zur Erhöhung der Ausbeute und einem Vakuumstand. Folgende Vakuumpumpen nach Tabelle 6-1 waren im Einsatz:

	Drehschieberpumpe E50201	Wälzkolbenpumpe EFC50101
Type	Oerlikon Leybold vacuum Trivac D16Bex	KAESER OMEGA WVC 180-ATEX
Saugvermögen	16 m ³ /h bei 1000 mbar	170m ³ /h

Tabelle 6-1: Kenndaten des Vakuumsystems der Destillationsanlage im Technikum [10]



Abbildung 6-3: Destillationsanlage im Technikum der Fa. PDC in Grambach

6.1.8 Versuchsdurchführung der Destillation im Technikum

Befüllen der Destillationskolonne: Der Feed wurde über die Druckluftmembranpumpe einer Mehrzweckanlage in den Entgaser gepumpt, wo das Reaktionswasser und das überschüssige Methanol abgetrennt wurden.

Fallfilmverdampfer: Über eine Umwälzpumpe wurde der entgaste Feedstrom in den Fallfilmverdampfer geleitet, wo die Destillation in der mit strukturierten Gewebepackungen ausgestatteten Packungskolonne stattfand.

Kurzwegdestillation: Über ein Ventil wurde ein Teilstrom des Sumpfes in die Kurzwegdestillation geleitet und dort das restliche Produkt abgezogen. Die Kurzwegdestillation diente zur Erhöhung der Ausbeute.

Druck: Im Entgaser wurde ein Systemdruck von $p_{\text{abs}}=50,0\text{mbar}$ und in der Destillationskolonne ein Druck von $p_{\text{abs}}=0,5\text{mbar}$ eingestellt. Das Grobvakuum von 50,0mbar wurde mittels Drehschieber Vakuumpumpe, das Feinvakuum mittels Wälzkolben Vakuumpumpe erzeugt.

Temperatur: Die Temperatur stellte sich einerseits durch die verwendeten Rohstoffe und dem Umsetzungsgrad in den Hochdruckstufen ein und andererseits durch die Menge an ausgeschleustem Sumpf. Bei Methyltester lagen die Kopftemperaturen im Bereich zwischen $T=135^{\circ}\text{C}$ und $T=150^{\circ}\text{C}$. Beim Sumpf wurde eine Temperatur zwischen $T=170^{\circ}\text{C}$ und $T=190^{\circ}\text{C}$ eingestellt.

Destillatgewinnung: die Destillate aus der Kolonne und aus der Kurzwegdestillation wurden über Destillatpumpen ausgetragen und in externen Kunststoffgefäßen aufgefangen.

6.2 Prozessschritte zur Weiterverarbeitung der hochdruckveresterten Einsatzstoffe zu Biodiesel

Die Weiterverarbeitung der hochdruckveresterten Einsatzstoffe zu Biodiesel umfasst folgende Prozessschritte:

- Die saure Vorveresterung nach 1-stufiger Hochdruckveresterung mit anschließender basischer Umesterung und Destillation zur Reinigung des Produktes
- Die basische Umesterung nach 2-stufiger Hochdruckveresterung mit anschließender Destillation zur Reinigung des Produktes
- Destillation nach 2-stufiger Hochdruckveresterung zur Reinigung des Produktes

Die Logistikdiagramme in Abbildung 6-4 bis Abbildung 6-6 beschreiben die einzelnen Prozessschritte.



Abbildung 6-4: Logistikdiagramm Biodieselherstellung kombinierter Prozess aus einstufigem Hochdruckprozess und saurer Vorveresterung und basischer Umesterung mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes

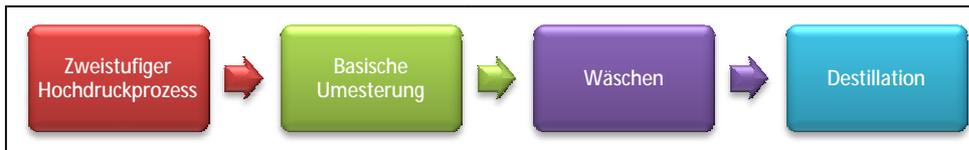


Abbildung 6-5: Logistikdiagramm Biodieselherstellung kombinierter Prozess aus zweistufigem Hochdruckprozess und basischer Umesterung mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes



Abbildung 6-6: Logistikdiagramm 2-stufiger Hochdruckprozess mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes

In den folgenden Kapiteln wird die Anwendbarkeit dieser Prozessschritte auf die Einsatzstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab untersucht. Um die basische Umesterung nach dem Hochdruckteil und nach der sauren Vorveresterung untersuchen zu können, wurden die Einsatzstoffe nach dem Hochdruckteil mit Altspeiseöl gemischt. Dadurch wurde eine Einsatzstoffmischung mit einer Glyceridkonzentration von 50-80Gew.-% erhalten. Der Glyceridanteil von PFAD, Trap Grease und Lipofit® alleine wäre nach dem Hochdruckteil zu gering, um Aussagen über die anschließende basische Umesterung treffen zu können.

6.3 Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Labor

Die saure Vorveresterung musste, ausgehend von 10-20Gew.-% an FFA, ein Produkt mit <2Gew.-% an FFA liefern. Erst dann konnten durch die basische Umesterung die noch nicht reagierten Triglyceride umgeestert werden. Könnten die FFA nicht unter 2Gew.-% gesenkt werden, würde einerseits der Ausbeuteverlust durch Seifenbildung des verwendeten basischen Katalysators zu groß und andererseits dieser inaktiv werden.

Im Labor wurde untersucht, ob eine 2-stufige Hochdruckveresterung die Konzentration an FFA unter 2Gew.-% senken konnte, ob dadurch der saure Vorveresterungsschritt vermieden werden konnte und eine basische Umesterung ausreichte, um normgerechten Biodiesel erzeugen zu können.

6.3.1 Saure Vorveresterung

Die Versuchsbedingungen für die saure Vorveresterung von einstufig hochdruckverestertem PFAD und Lipofit® in einer 1:2 Mischung mit Altspeiseöl sind in Tabelle 6-2 angeführt.

Reaktionsbedingungen	Sollwert
Reaktionstemperatur [°C]	70
Verweilzeit [min]	120
Hochdruckverestertes PFAD/Lipofit® : Altspeiseöl [Gew.-%]	1:2
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [$\text{kg}_{\text{Methanol}}/\text{t}_{\text{OI}}$]	110
Absetzzeit [min]	60
Reaktionsdruck [$\text{bar}_{\text{ü}}$]	Atmosphäre
Masse an Katalysator [$\text{kg}_{\text{H}_2\text{SO}_4}/\text{t}_{\text{OI}}$]	10

Tabelle 6-2: Versuchsbedingungen der einstufigen sauren Vorveresterung im Labor mit 98%iger Schwefelsäure

In Abbildung 6-7 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei allen Versuchsreihen konnten idente Reaktionsverläufe und somit eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden. Die Anfangskonzentration der FFA's lag zwischen 12,0Gew.-% und 13,0Gew.-% und die erreichte Endkonzentration nach 120 Minuten Verweilzeit lag zwischen 2,0Gew.-% und 2,1Gew.-% an FFA. Somit reichte eine Veresterungsstufe aus, um die anschließende basische Umesterung durchführen zu können.

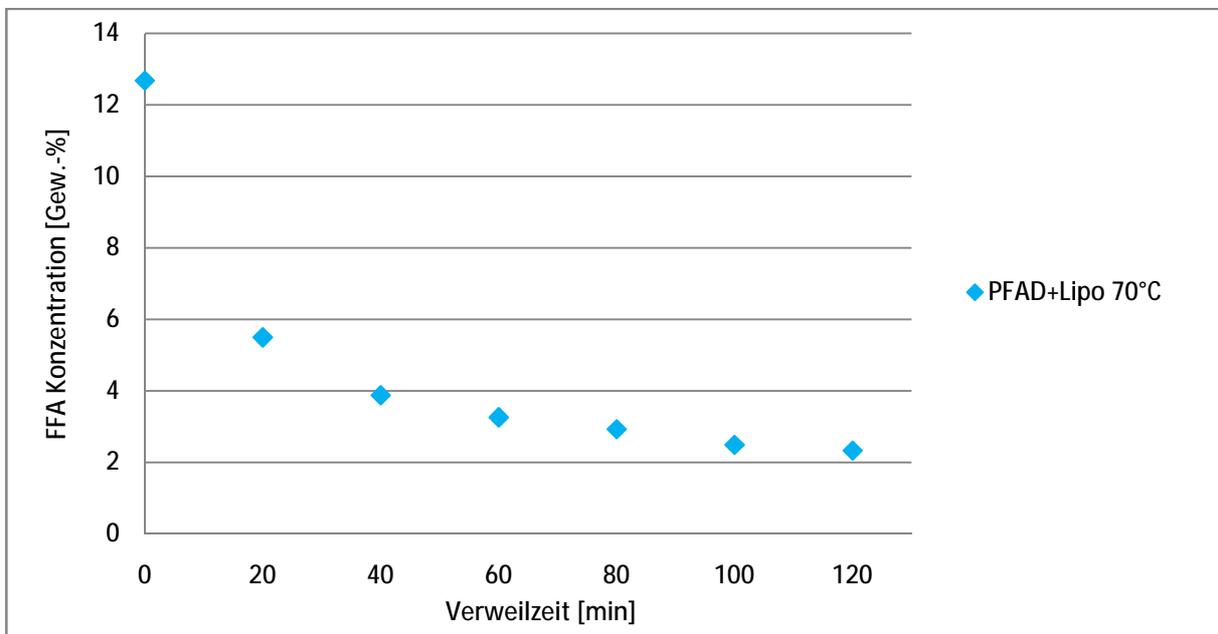


Abbildung 6-7: Abnahme der Konzentration an FFA innerhalb von 120min Verweilzeit während der sauren Vorveresterung mit konzentrierter Schwefelsäure im Labormaßstab

6.4 Basische Umesterung

Bei der basischen Umesterung waren zwei Umesterungsschritte notwendig, um die Triglyceride auf <0,1Gew.-% umzuestern. Ausgangsstoff war das hochdruckveresterte Gemisch aus PFAD und Lipofit®, das mit Altspeiseöl sauer vorverestert wurde. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-3 angeführt.

Reaktionsbedingungen	Sollwert
Reaktionstemperatur [°C]	60
Reaktionszeit [min]	15
Absetzzeit [min]	120
Reaktionsdruck [bar _ü]	Atmosphäre
<u>1. Stufe</u>	
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [kg/t _{Öl}]	120
Masse an Katalysator [kg _{KOH} /t _{Öl}]	6,5
<u>2. Stufe</u>	
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [kg/t _{Öl}]	32
Masse an Katalysator [kg _{KOH} /t _{Öl}]	2,5

Tabelle 6-3: Versuchsbedingungen der 2-stufigen basischen Umesterung im Labor mit Kaliumhydroxid

6.5 Basische Umesterung nach 2-stufiger Hochdruckveresterung

Als Ausgangsstoff für diese Umesterungsversuche wurde ein Gemisch aus PFAD und Lipofit®, welches unter Hochdruck 2-stufig bis zu einer Konzentration an FFA < 2Gew.-% verestert wurde, verwendet. Die Umesterungen wurden analog zu den unter Punkt 6.4 beschriebenen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Auch die Umesterung nach der 2-stufigen Hochdruckveresterung konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Triglyceride und Diglyceride konnten 2-stufig auf < 0,1Gew.-%, die Monoglyceride auf 0,4Gew.-% reduziert werden.

6.6 Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Technikum

Die saure Vorveresterung und die basische Umesterung wurden im Technikum wiederholt. Es wurde ebenfalls eine Mischung aus 1-stufig hochdruckverestertem PFAD und Lipofit® mit Altspeiseöl eingesetzt.

Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-4 und Tabelle 6-5 angeführt.

Reaktionsbedingungen	Sollwert	
Reaktionstemperatur [°C]	70	
Verweilzeit [min]	180	
Absetzzeit [min]	60	
Reaktionsdruck [bar _i]	Atmosphäre	
Hochdruckverestertes PFAD/Lipofit® : Altspeiseöl [Gew.-%]	1:2	
	1. Stufe	2. Stufe
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [kg _{Methanol} /t _{Öl}]	150	110
Masse an Katalysator [kg _{H₂SO₄} /t _{Öl}]	10	8

Tabelle 6-4: Versuchsbedingungen für die einstufige saure Vorveresterung mit 98%iger Schwefelsäure im Technikumsmaßstab

Reaktionsbedingungen	Sollwert	
Reaktionstemperatur [°C]	60	
Reaktionszeit [min]	15	
Absetzzeit [min]	120	
Reaktionsdruck [bar _i]	Atmosphäre	
	<u>1. Stufe</u>	<u>2. Stufe</u>
Stöchiometrischer Überschuss an Alkohol [kg _{MeOH} /t _{Öl}]	120	35
Masse an Katalysator [kg _{KOH} /t _{Öl}]	7	3

Tabelle 6-5: Versuchsbedingungen für die 2-stufige basische Umesterung mit KOH als Katalysator im Technikumsmaßstab

Die Abnahme an FFA durch saure Vorveresterung ist in Abbildung 6-8 dargestellt. Trotz der Verlängerung der Reaktionszeit von zwei Stunden auf drei Stunden bei der Übertragung der Reaktion vom Labormaßstab auf den Technikumsmaßstab, konnte die Grenze einer Endkonzentration von < 2Gew.-% an FFA in der ersten Stufe nicht erreicht werden. Im Technikumsmaßstab wurden zwei Stufen benötigt.

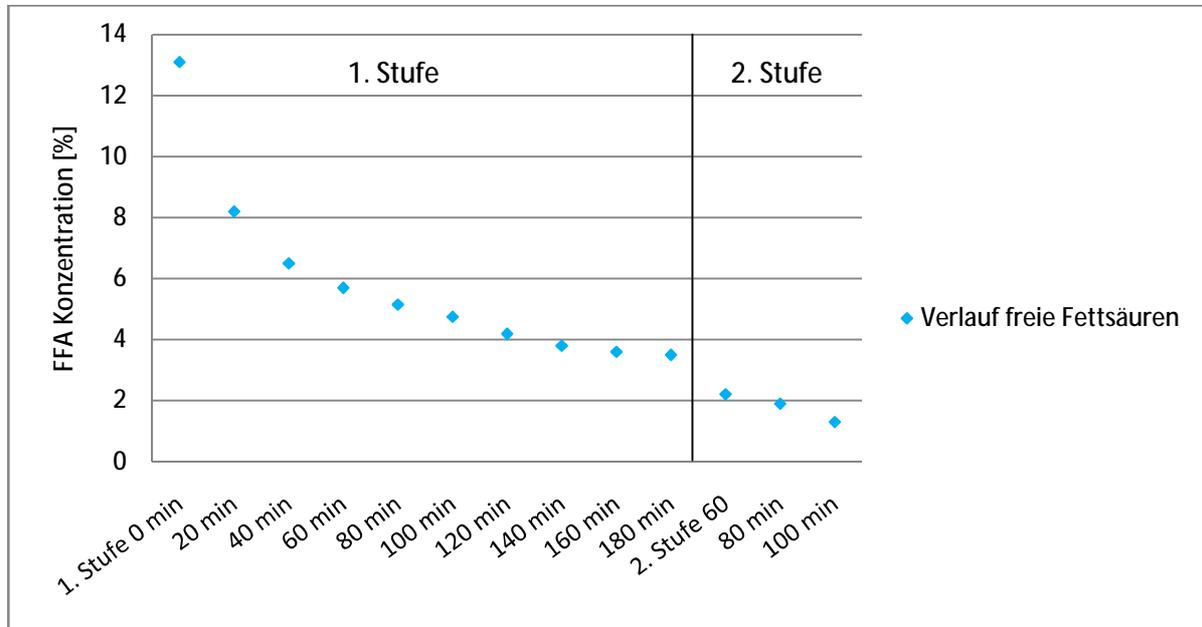


Abbildung 6-8: Verlauf der Vorveresterung von PFAD mit Lipofit® und Altspeiseöl mit H₂SO₄ im Technikumsmaßstab

Auch im Technikumsmaßstab konnten nach 2 Umesterungsstufen die Gehalte an Triglyceride auf 0,1Gew.-% gesenkt werden.

6.6.1 2-stufige Hochdruckveresterung

Die Versuchsdurchführung zur 2-stufigen Hochdruckveresterung ist in Kapitel 6.11 angeführt. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass trotz der 2-stufigen Prozessführung und Senkung der Endkonzentration an FFA < 2Gew.-%, die Qualitätsstandards für den Methylestergehalt der Biodieselnorm nicht erfüllt werden konnten.

In Tabelle 6-6 sind die Versuchsbedingungen und Analysenergebnisse für die Konzentrationen an FFA, Glyceriden und Methylester für die beiden Hochdruckveresterungsstufen mit Katalysator aufgelistet.

In der ersten Hochdruckveresterungsstufe konnte eine Endkonzentration an FFA zwischen 8Gew.-% und 9Gew.-% erreicht werden. In der zweiten Hochdruckveresterungsstufe konnte die Konzentration an FFA auf 1Gew.-% reduziert werden. Die Tri-, Di- und Monoglyceride konnten in der ersten Hochdruckstufe gesamt auf 3,5Gew.-% reduziert werden und in der zweiten Stufe auf 1Gew.-%. In der ersten Stufe konnte ein Methylestergehalt von 89Gew.-% erreicht werden, in der zweiten Stufe ein Methylestergehalt von 94Gew.-%. Es musste eine Destillation zur Aufkonzentrierung des Methylestergehaltes auf >96,5Gew.-% durchgeführt werden.

Stufe	Ver-suchs-reihe	MeOH zu PFAD	kg _{Kat} /t _{PFAD}	Reaktions-temperatur [°C]	Verweil-zeit [min]	FFA-Gehalt Endwert [Gew.-%]	Glycerid [Gew.-%]	ME-G. [Gew.-%]
1.	1	3:1	0,75	230	30	8,14	3,5	88,69
2.	6	2:1	1,4	210	30	1,60	-	93,11
	7	2:1	1,4	230	30	1,01	1,0	93,98

Tabelle 6-6: FFA- und Glycerid-Endkonzentration und Methylestergehalt des Einsatzstoffes PFAD in der ersten und zweiten Hochdruckveresterungsstufe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen

Da der Tri- und Diglyceridgehalt im Rohstoff PFAD bei 12Gew.-% lag, wurden neben dem Verlauf der Konzentration der freien Fettsäuren auch der Verlauf der Tri- Di- und Monoglyceridgehalte bestimmt. Der Verlauf dieser Konzentrationen ist in Tabelle 6-7 und Abbildung 6-9 angegeben.

Parameter	Analyseergebnisse					
	0	7,5	15	22,5	30	31
2. Stufe VZ [min]						
Freies Glycerin [Gew.-%]	0,08	0,01	0,13	0,11	0,14	0,19
Monoglyceride [Gew.-%]	1,47	1,00	0,86	0,89	0,83	0,93
Diglyceride [Gew.-%]	1,00	0,60	0,36	0,36	0,29	0,24
Triglyceride [Gew.-%]	0,77	0,29	0,30	0,50	0,13	0,11
Totales Glycerin [Gew.-%]	0,68	0,39	0,44	0,44	0,41	0,47

Tabelle 6-7: Verlauf der Tri-, Di- und Monoglyceridgehalte des Einsatzstoffes PFAD in der zweiten Hochdruckstufe im Technikumsmaßstab

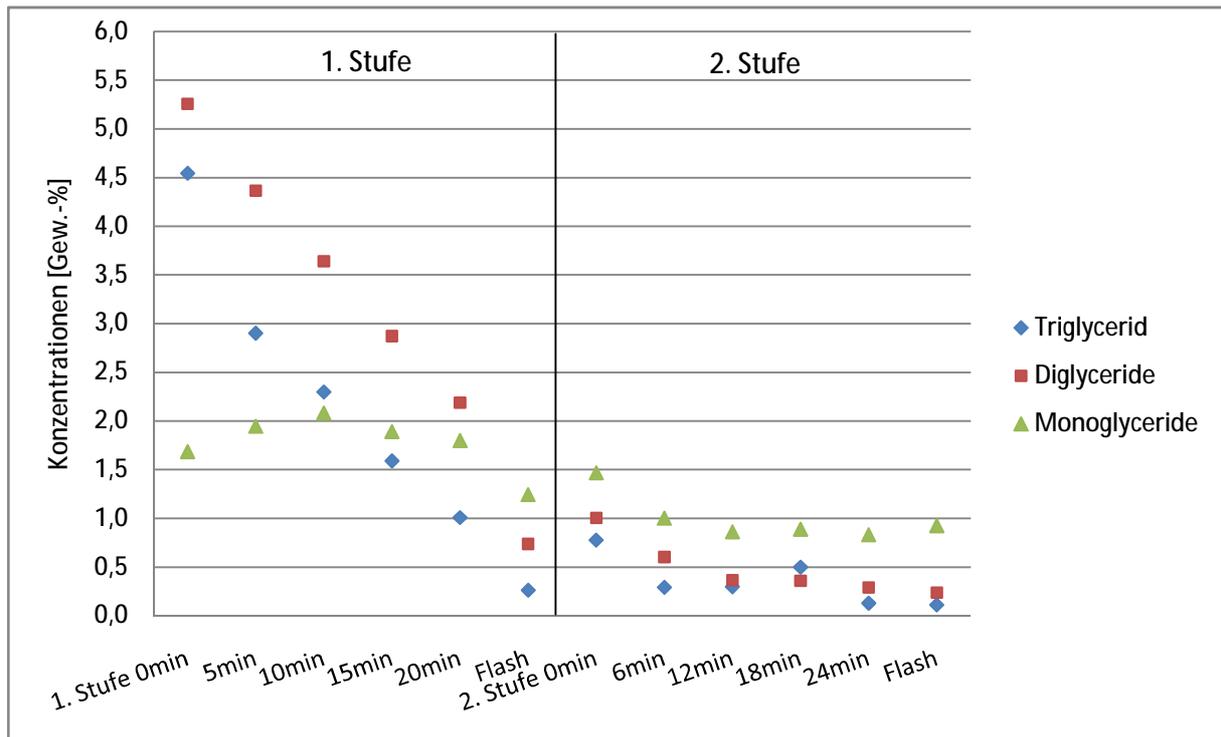


Abbildung 6-9: Verlauf der Tri-, Di und Monoglyceride des Einsatzstoffes PFAD beider Hochdruckstufen im Technikumsmaßstab

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gehalt an Glyceriden nur mehr um 0,5Gew.-% gesenkt werden konnte, da das Produkt aus der ersten Stufe bereits nahe dem Gleichgewichtswert lag. Bei dem Einsatzstoff PFAD diente die zweite Hochdruckstufe hauptsächlich der Senkung der freien Fettsäuren.

6.7 Destillation der Produktproben

Die Qualität von Biodiesel unterliegt einer Norm. Erst wenn diese eingehalten wird, darf Biodiesel als alternativer Kraftstoffe eingesetzt werden.

Die Hochdruckveresterung kombiniert mit einer sauren Vorveresterung und basischen Umesterung (=kombinierter Prozess) und der 2-stufige Hochdruckveresterungsprozess eigneten sich, aus jedem auf Öl basierenden Einsatzstoff mit Methanol Methylester herzustellen. Allerdings reichten diese Vorgänge nicht aus, um der europäische Biodieselnorm EN 14214 zu entsprechen.

In Tabelle 6-8 sind die Analysenwerte von der Norm entsprechendem Biodiesel und einem aus der zweiten Hochdruckstufe erhaltenen Produkt der Mischung PFAD und Lipofit® aufgelistet. Dies dient der Darstellung der Qualitätsparameter, die ohne Destillation nicht erreicht werden könnten. Anstelle der bisher verwendeten Bezeichnung FFA für die nicht reagierten freien Fettsäuren wird ab dem Destillieren des Produktes von der Neutralisationszahl NZ gesprochen. Der Unterschied liegt in der Definition, welche in Kapitel 6.3 angegeben ist. Beide beschreiben die Konzentration an nicht reagierten freien Fettsäuren.

Eigenschaft	Einheit	Biodiesel nach EN 14214	PFAD + Lipofit® - Gemisch nach der 2. Hochdruckstufe	PFAD + Lipofit + AÖ Gemisch nach kombiniertem Prozess
Neutralisationszahl	mg _{KOH} /g	<0,50	4,14	0,90
Methylestergehalt	Gew. %	>96,5	92,5	88,7
Triglyceride	Gew. %	<0,20	0,63	0,20
Diglyceride	Gew. %	<0,20	0,33	0,2
Monoglyceride	Gew. %	<0,80	1,44	0,4
Schwefelgehalt	ppm	<10	64	49

Tabelle 6-8: Gegenüberstellung der Norm und der Produktqualität aus der zweiten Hochdruckveresterungsstufe eines Gemisches von PFAD und Lipofit® bzw. dem Produkt aus dem kombinierten Prozess

Um der Anforderung der Biodieselnorm zu entsprechen, wurde dem Prozess zur Herstellung von Biodiesel eine Destillation nachgeschaltet. In den folgenden Kapiteln werden Destillationsmethoden zur Aufbereitung der Reaktionsprodukte aus dem kombinierten Hochdruckvorgang und dem 2-stufigen Hochdruckprozess erläutert.

Der Unterschied in den zu destillierenden Produkten aus den beiden Prozessen bestand darin, dass das Produkt aus dem kombinierten Prozess keinen Katalysator, das aus dem Hochdruckveresterungsprozess einen heterogenen Katalysator enthielt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes mit Katalysator musste die Möglichkeit einer Rückreaktion aufgrund der hohen Temperaturen mitberücksichtigt werden. Das Produkt aus dem kombinierten Prozess wurde über den Fallfilmverdampfer und anschließend über die Kurzwegdestillation (KD) destilliert, um die Ausbeute an Methylester erhöhen zu können. Beim Hochdruckprozess wurde die Möglichkeit einer vorgeschalteten KD und dann erst Destillation über den Fallfilmverdampfer untersucht, um durch die verkürzte Verweilzeit in der KD die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion zu minimieren.

6.7.1 Destillation über Fallfilmverdampfer und anschließende KD nach dem kombinierten Prozess

Das aus der sauren Vorveresterung und basischen Umesterung erhaltene Reaktionsprodukt wurde zuerst über den Entgaser gepumpt, um überschüssiges Methanol und Reaktionswasser (im Flash) abzutrennen. In der anschließenden Destillationskolonne stellte sich eine Sumpftemperatur von $T=180-190^{\circ}\text{C}$ und ein Druck von $p_{\text{abs}}=0,5-0,8\text{mbar}$ ein. Der Rücklauf wurde von totalem Rücklauf $R=0$ bis $R=0,8$ variiert, um den Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Qualität des Fettsäuremethylesters, welcher über Kopf destilliert wurde, untersuchen zu können. Ab einem Rücklaufverhältnis von $R=0,4$ konnte eine zufriedenstellende Qualität des Biodiesels erhalten werden.

Nach dem Fallfilmverdampfer wurde der Sumpf in der Kurzwegdestillation weiter eingedickt, um die Ausbeute an Methylester zu erhöhen. Die Temperatur der Kurzwegdestillation betrug $T=180^{\circ}\text{C}$. In Tabelle 6-9 sind ausgewählte Analysenergebnisse der Destillationsversuche mit der Mischung PFAD mit Lipofit® und Altspeiseöl aufgelistet.

Probe	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]			Rücklauf		NZ	ME	S	Ph
	Sumpf	1. Schuß	2. Schuß	R					
-	T130406	T130106	T130206	Mitte	Kopf	$\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$	Gew-%	ppm	Ppm
Normwert						<0,5	>96,5	<10	<10
Feed						0,9	88,7	49	3
Destillat Fallf.	182	157	115	0,4	total	0,3	98,6	2	1
Destillat KD	180	-	-	-	-	2,8	83,9	69	1
Destillat ges.						0,5	98,0	5	1
Sumpf KD						3,0	4,9	960	110

Tabelle 6-9: Analysenergebnisse der Destillation von PFAD mit Lipofit® und Altspeiseöl nach dem kombinierten Prozess

Die Parameter Neutralisationszahl, Methylestergehalt, Schwefel- und Phosphorgehalt lagen innerhalb der Normwerte. Die Werte der Probe „Destillat Kurzwegdestillation“ lagen über den Normwerten, in der Mischung mit der Destillatprobe konnte allerdings ein der Norm entsprechender Biodiesel erhalten werden.

6.7.2 Destillieren des einstufig hochdruckveresterten PFAD über die KD

Die Destillation von einstufig hochdruckverestertem PFAD wurde durchgeführt, um herauszufinden, wie weit der FFA-Gehalt über die Kurzwegdestillation gesenkt werden kann. Der Vorteil der Kurzwegdestillation war, dass das Produkt nur während einer kurzen Verweilzeit Kontakt mit der heißen Oberfläche der Wischerblätter hatte. Dadurch war die Wahrscheinlichkeit einer Rückreaktion, die aufgrund der hohen Temperatur, des Vorhandenseins eines Katalysators und dem Fehlen des abgezogenen Methanols auftreten kann, sehr gering.

Die Kurzwegdestillation wurde im Vakuum bei einem Druck von $p=0,7\text{mbar}_{\text{abs}}$ betrieben. Als Feed wurde einstufig hochdruckverestertes PFAD verwendet. Die Anfangskonzentration an FFA für die Destillation betrug 6,9Gew.-%. Zu Beginn der Destillation wurde die Kurzwegdestillation mit einer Temperatur von $T=155^{\circ}\text{C}$ und 60Gew.-% Rückstand betrieben. Der Gehalt an FFA konnte auf 5,6Gew.-% reduziert werden.

Als zweite Einstellung wurde die Temperatur auf $T=152^{\circ}\text{C}$ gesenkt und die Rückstandsrate auf 65Gew.-% erhöht. Dadurch konnte die Konzentration an FFA auf 4,8Gew.-% reduziert werden.

Die FFA Konzentration konnte trotz hoher Rückstandsrate und niedriger Destillationstemperatur lediglich um 30Gew.-% reduziert werden. Die Ergebnisse dazu sind in Tabelle 6-9 aufgelistet. Dies beweist, dass sich die Destillation über den Kurzwegverdampfer nicht eignete, die FFA zu reduzieren, was auch zu erwarten war. Das Ziel, den Katalysator abzutrennen, konnte erreicht werden.

Probe	Arbeitstemperatur KD [$^{\circ}\text{C}$]	Rückstandsrate [Gew.-%]	FFA Konzentration [Gew.-%]
Feed	-	-	6,9
Destillat 1	155	60	5,6
Destillat 2	152	65	4,8

Tabelle 6-10: Analysenergebnisse für die Destillation von 1-stufig hochdruckverestertem PFAD über die KD

6.7.3 Destillieren des 2-stufig hochdruckveresterten PFAD in der KD und anschließend im Fallfilmverdampfer

In Kapitel 6.7.2 konnte gezeigt werden, dass die FFA's über die KD um 30Gew.-% gesenkt werden können. Dies reicht im Prozess nicht aus, um die Biodieselnorm zu erfüllen. In diesem Kapitel soll daher die Wirksamkeit eines nachgeschalteten Fallfilmverdampfers untersucht werden.

Für die Destillation des zweistufig hochdruckveresterten PFAD in der Kurzwegdestillation und anschließend im Fallfilmverdampfer wurde als Feed eine Probe mit einer Ausgangskonzentration an FFA von 1,5Gew.-% gewählt. Die Probe wurde im Vorfeld unter Hochdruck und bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ mit Katalysator zweistufig verestert.

Die Proben wurden zuerst über den Entgaser entmethanolisiert und entwässert und dann in der KD destilliert. Es wurden vier verschiedene Einstellungen untersucht. Die Arbeitstemperatur der KD variierte zwischen $T=185^{\circ}\text{C}$ und $T=170^{\circ}\text{C}$ und die Rückstandsrate zwischen 5Gew.-% und 15Gew.-%. Der Arbeitsdruck lag bei $p=0,7\text{mbar}_{\text{abs}}$. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-11 aufgelistet. Trotz der Reduzierung der Arbeitstemperatur der Kurzwegdestillation konnte die Neutralisationszahl nicht gesenkt werden und blieb konstant auf dem Ausgangswert.

Probe	Arbeitstemperatur KD	Rückstandsrate [Gew.-	FFA [%] /NZ
Feed (FFA)			1,5
Destillat 1 (NZ)	185	12,4	3,2
Destillat 2 (NZ)	180	4,0	3,3
Destillat 3 (NZ)	175	8,0	3,2
Destillat 4 (NZ)	170	11,3	2,9

Tabelle 6-11: Versuchsbedingungen für die Destillation von 2-stufig hochdruckverestertem PFAD in der KD

Die Destillate aus der KD wurden gesammelt und über den Fallfilmverdampfer destilliert. Die Wärmeträgerölanlage zum Beheizen des Sumpfes des Fallfilmverdampfers wurde auf $T=240^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt, der Druck in der Kolonne betrug $p=0,7\text{mbar}_{\text{abs}}$.

Die Proben D-3-0 und D-5-0 wurden genauer analysiert. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 6-12 der Biodieselnorm DN 14214 gegenübergestellt. Die Neutralisationszahl und das freie Glycerin entsprachen nicht der Norm. D-3-0 wurde mit $R=0$ destilliert, D-5-0 mit $R=0,4$. Man erkennt, dass das Rücklaufverhältnis die Neutralisationszahl beeinflussen konnte, ein $R=0,4$ aber noch zu gering war, um einen der Norm entsprechenden Biodiesel zu erhalten. Ein höheres Rücklaufverhältnis würde die NZ zwar weiter senken, allerdings wäre solch eine Einstellung für eine großtechnische Anwendung nicht umsetzbar.

Parameter	Einheit	Normwert	D-3-0	D-5-0
Methylestergehalt	Gew.-%	>96,5	99,03	>99,5
Schwefel	ppm	<10	1	1
Wasser	ppm	<500	100	95
Neutralisationszahl	$\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$	<0,5	1,63	0,92
Monoglyceride	Gew.-%	<0,8	0,02	<0,01
Diglyceride	Gew.-%	<0,2	<0,01	<0,01
Triglyceride	Gew.-%	<0,2	<0,01	<0,01
Freies Glycerin	Gew.-%	<0,02	0,03	0,07

Tabelle 6-12: Gegenüberstellung der Analysen der Destillatproben und der Biodieselnorm DN 14214

Aus diesen Versuchsergebnissen ging deutlich hervor, dass die Destillation alleine nach der zweistufigen Hochdruckveresterung nicht ausreichte, um einen der Norm entsprechenden Biodiesel zu erhalten. Die Neutralisationszahl war zu hoch. Daher musste ein Verfahrensschritt zur Reduktion der NZ vorgeschaltet werden. Es wurde die Neutralisation der nicht reagierten FFA mit Base gewählt.

6.8 Neutralisieren des hochdruckveresterten PFAD mit NaOH und KOH

Bei allen Ergebnissen der Destillationen stellte das wichtigste Problem die Neutralisationszahl dar. Daher musste eine Lösung zur Reduzierung dieser zusätzlich zum Destillationsschritt gefunden werden. Das hochdruckveresterte Produkt wurde zuerst neutralisiert, um die Konzentration an FFA und die daraus resultierende Neutralisationszahl zu senken.

Die Neutralisation wurde mit NaOH und KOH durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde sowohl Wasser als auch Methanol verwendet. Als Ausgangsstoff wurde zweistufig hochdruckverestertes PFAD mit einem Endwert an FFA von 3,5Gew.-% verwendet. Die Neutralisation wurde mit 20Gew.-%iger Natriumhydroxidlösung, 10Gew.-%igem Natrium- und Kaliummethanolat durchgeführt.

Das Ziel, die Anfangskonzentration von 3,5Gew.-% unter 1,0Gew.-% zu senken, konnte mit allen Laugen erreicht werden. Das Neutralisieren mit Kaliumhydroxid war von der Vorgehensweise einfacher als mit Natriumhydroxid, da die Viskosität der Probe durch die Lauge in geringerem Ausmaß beeinflusst wurde.

6.9 Neutralisieren des hochdruckveresterten Gemisches aus PFAD und Altspeiseöl mit Magnesiumoxid mit anschließender Destillation über den Fallfilmverdampfer

In Kapitel 6.8 konnte wurde beschrieben, dass die Senkung der FFA unter 1,0Gew.-% durch Neutralisieren mit Natrium- oder Kaliumhydroxid erreicht werden kann. Für den Hochdruckprozess wurde Magnesiumoxid eingesetzt. Nun wurde untersucht, ob auch MgO als schwächere Base die FFA neutralisieren kann. Der große Vorteil wäre, dass das Produkt (die Magnesiumseifen) nicht abgetrennt werden müsste und als Katalysator im Prozess als Recyclestrom eingesetzt werden könnte. Zusätzlich wäre das Verarbeiten leichter da es zu keiner Erhöhung der Viskosität kommen würde.

Nach der zweistufigen Hochdruckveresterung und -umesterung des Einsatzstoffgemisches Altspeiseöl und PFAD wurde dieses Produkt über den Fallfilmverdampfer destilliert. Lag nach der zweiten Hochdruckstufe die Konzentration an FFA im Produkt über 1,5Gew.-%, wurde soviel MgO hinzugegeben, dass ein Wert von unter 1,0Gew.-% erreicht wurde. Dieser Wert reichte aus, um nach der Destillation über den Fallfilmverdampfer bei einem Rücklaufverhältnis von $R=0,2$ eine Neutralisationszahl von $< 0,5\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$ zu erreichen. Bei $R=0$ lag die NZ darüber bei $0,7\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$.

In Tabelle 6-13 sind die Daten zur Destillation über den Fallfilmverdampfer und die dazugehörigen Analysenergebnisse aufgelistet. Die Sumpftemperatur lag zwischen $T=180^{\circ}\text{C}$ und $T=200^{\circ}\text{C}$, der Rücklauf variierte zwischen $R=0$ und $R=0,2$ und der Druck in der Kolonne betrug $p=0,8\text{mbar}_{\text{abs}}$. Rund 10-15Gew.-% Rückstand wurden ausgeschleust. Weitere Analysenergebnisse der Destillatproben der Einsatzstoffmischung Altspeseöl und PFAD sind in Tabelle 6-14 aufgelistet

Feed	Probe	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]		Druck [mbar_{abs}]		Rücklauf		NZ
		Sumpf	2. Schuß	Entgaser	$\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$	R		$\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$
-	-	TI30406	TI30206	PI25251	PI35507	Mitte	Kopf	Produkt
	1	197	162-164	45	0,8	0,0	Total	0,66
	2	187-190	140-145	45	0,8	0,2	Total	0,35

Tabelle 6-13: Betriebsdaten für die Destillation von zweistufig hochdruckver- und -umgeestertem Gemisch aus Altspeseöl und PFAD im Fallfilmverdampfer

Parameter	Einheit	Normgrenze	Probe Altspeseöl + PFAD
Viskosität; 40°C	mm^2/s	3,5 - 5,0	4,3
Methylestergehalt	Gew. %	>96,5	97,4
Schwefel	Ppm	<10	2
Aschegehalt (Sulfat)	Gew. %	<0,02	<0,01
Wasser	ppm	<500	80
Neutralisationszahl	$\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$	<0,50	0,30
Linolsäuremethylester	Gew. %	<12,0	1,9
Methanol	Gew. %	<0,20	<0,01
Monoglyceride	Gew. %	<0,80	0,00
Diglyceride	Gew. %	<0,20	0,00
Triglyceride	Gew. %	<0,20	0,00
Freies Glycerin	Gew. %	<0,02	0,03
Totales Glycerin	Gew. %	<0,25	0,03
Alkali (Na + K)	ppm	<5,0	<0,2
Erdalkali (Ca + Mg)	ppm	< 5,0	<0,2
Phosphor	ppm	<10	0,8

Tabelle 6-14: Analysen der Destillatprobe von hochdruckverestertem PFAD und Altspeseöl

Alle Normwerte konnten eingehalten werden. Das freie Glycerin konnte durch eine Biodieselwäsche entfernt werden. Die Neutralisation konnte mit Magnesiumoxid erfolgreich durchgeführt werden.

6.10 Neutralisieren des hochdruckveresterten PFAD mit Magnesiumoxid und anschließender Destillation über KD und Fallfilmverdampfer

Da die Einsatzstoffmischung PFAD und Altspeiseöl erfolgreich mit Magnesiumoxid neutralisiert und zu normgerechtem Biodiesel destilliert werden konnte, sollte nun auch reines PFAD auf die gleiche Weise verarbeitet werden. Der Einsatzstoff PFAD wies eine hohe Anfangskonzentration an FFA auf, daher wurde bei diesem Rohstoff befürchtet, dass die Rückreaktion verstärkt auftritt. Um die Rückreaktion zu vermeiden wurde das Produkt der 2-stufigen Hochdruckveresterung zuerst über die Kurzwegdestillation gefahren, um den Katalysator während möglichst kurzer Verweilzeit vom Reaktionsprodukt abzutrennen. Wiederum wurde nach dem Hochdruckteil soviel MgO zugegeben, dass die Konzentration an FFA in die Kurzwegdestillation unter 1Gew.-% lag. Dies entsprach einer $NZ < 2$. Die Kurzwegdestillation wurde bei einem Druck von $p_{\text{abs}} = 0,8 \text{ mbar}$ und bei Temperaturen zwischen $T = 200^\circ\text{C}$ bis $T = 220^\circ\text{C}$ betrieben und 10Gew.-% Rückstand wurden ausgeschleust. Der Feed in die Kurzwegdestillation wies eine $NZ = 1,2$ auf. Bei Ansatz 1 wurde die Kurzwegdestillation bei $T = 220^\circ\text{C}$ betrieben. Die Temperatur war zu hoch gewählt, daher kam es trotz kurzer Verweilzeit zu Rückreaktionen und das Produkt enthielt eine höhere NZ als der Feed. Die NZ des Destillationsproduktes aus der KD betrug 1,4. Bei Ansatz 2 wurde die Temperatur auf $T = 200^\circ\text{C}$ reduziert wodurch die NZ nicht beeinflusst wurde. Sie blieb bei $NZ = 1,2$. Da die KD lediglich den Katalysator und schwerflüchtige Störstoffe abtrennte musste eine Destillation über den Fallfilmverdampfer nachgeschaltet werden, um unter anderem die notwendige NZ zu erreichen. In Tabelle 6-15 sind die Daten zur Destillation über den Fallfilmverdampfer mit den zugehörigen Analyseergebnissen der Neutralisationszahl aufgelistet. Die Sumpftemperatur wurde zwischen $T = 165^\circ\text{C}$ und $T = 180^\circ\text{C}$ gehalten, der Rücklauf variierte zwischen $R = 0$ und $R = 0,8$ und der Druck in der Kolonne betrug $p = 0,6 \text{ mbar}_{\text{abs}}$. 10Gew.-% Rückstand wurden ausgeschleust.

Bei Ansatz 1 konnte sowohl bei Rücklaufverhältnis $R = 0,0$ und $R = 0,2$ die NZ unter $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$ gesenkt werden. Beim Ansatz 1 wurden beide Einstellungen, sowohl Rücklauf $R = 0$ und $R = 0,2$ für jeweils sechs Stunden konstant gehalten und jede Stunde eine Destillatprobe genommen, um den Verlauf der NZ nachverfolgen zu können. Die Proben lagen konstant zwischen $NZ = 0,45$ und $NZ = 0,5$. Bei Ansatz 2 konnte nur mit einem Rücklaufverhältnis von $R = 0,8$ eine $NZ < 0,5$ erreicht werden. Die Sumpftemperatur musste zwischen $T = 165^\circ\text{C}$ und $T = 175^\circ\text{C}$ geregelt werden.

Ansatz	Temperatur [°C]		Druck [mbara]		Rücklauf		NZ	
	Sumpf	2. Schuß	Entgaser	Kolonnen	r		mg _{KOH} /g _{Probe}	
-	TI30406	TI30206	PI25251	PI35507	Mitte	Kopf	Feed	Produkt
1	168-172	136-139	55	0,6	0,2	total	1,4	0,50
1	168-172	136-139	55	0,6	0,0	total	1,4	0,48
2	165-173	139-142	55	0,6	0,0	total	1,2	0,80
2	165-173	139-142	55	0,6	0,2	total	1,2	0,72
2	165-173	139-142	55	0,6	0,5	total	1,2	0,62
2	165-173	139-142	55	0,6	0,8	total	1,2	0,48

Tabelle 6-15: Daten der Destillation im Fallfilmverdampfer von zweistufig hochdruckverestertem PFAD

In Tabelle 6-16 sind die Gesamtanalysen der Destillate den Normwerten gegenübergestellt. Bis auf das Glycerin, welches durch Biodieselwäschen entfernt werden musste, konnten alle Werte der Norm EN 14214 erreicht werden.

Parameter	Einheit	EN 14214	PFAD Destillat Ansatz 1	PFAD Destillat Ansatz 2
Methylestergehalt	Gew.-%	>96,5	98,5	97,7
Schwefel	ppm	<10	8	4
Wasser	ppm	<500	378	192
Neutralisationszahl	mg _{KOH} /g _{Probe}	<0,50	0,5	0,7
Linolsäuremethylester	Gew.-%	<12,0	0,3	0,4
Monoglyceride	Gew.-%	<0,80	0,0	0,0
Diglyceride	Gew.-%	<0,20	0,0	0,0
Triglyceride	Gew.-%	<0,20	0,0	0,0
Freies Glycerin	Gew.-%	<0,02	0,03	0,03
Totales Glycerin	Gew.-%	<0,25	0,03	0,03
Alkali (Na + K)	ppm	<5,0	<0,2	<0,2
Erdalkali (Ca + Mg)	ppm	< 5,0	<0,2	<0,2
Phosphor	ppm	<10	1	0,4

Tabelle 6-16: Analysen der Destillate von Ansatz 1 und Ansatz 2 der Langzeitversuche des Rohstoffes PFAD

Es kann zusammengefasst werden, dass ungefähr 10Gew.-% an Destillationsrückstand (DRS) ausgeschleust werden mussten. Für den Fall, dass damit die Sumpftemperatur unter $T=175^{\circ}\text{C}$ gehalten wurde, konnte eine $\text{NZ} < 0,5\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{Probe}}$ erreicht werden. Mit steigendem Rücklaufverhältnis konnte die NZ ebenfalls gesenkt werden.

6.11 Destillieren des überschüssigen Methanols

Bei der Hochdruckveresterung wird Methanol als Reaktionspartner in großem Überschuss zugegeben. Um die Reaktion dennoch wirtschaftlich umsetzen zu können, muss dieses überschüssige Methanol gesammelt, vom Reaktionswasser abgetrennt und wieder im Prozess eingesetzt werden. Zusätzlich enthält dieses Methanol-Wassergemisch FFA, Glyceride und Methylester (Sammelbezeichnung organische Verbindungen), die durch das Abtrennen nach dem Hochdruckvorgang mitgeschleppt wurden.

In den folgenden Versuchsreihen wurde dieses überschüssige Methanol destillativ vom Reaktionswasser und den schwerflüchtigen organischen Verbindungen abgetrennt und auf leichtflüchtige Komponenten untersucht. In Tabelle 6-17 sind die Wassergehalte der Produktproben und Methanolproben aufgelistet.

Stufe	Probe	Reaktions-Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Verweilzeit [min]	Produktprobe H_2O -Gehalt [Gew.-%]	MeOH-Probe H_2O -Gehalt [Gew.-%]
1.	1	210	30	0,64	24,83
	5	230	30	0,40	22,63
	6	230	15	0,26	17,71
2.	7	210	30	0,11	3,01
	8	230	30	0,04	2,82
	9	240	30	0,05	2,84

Tabelle 6-17: Wassergehalt der Produkt- und Methanolproben der 1. und 2. Stufe der Hochdruckveresterung von PFAD mit MgO als Katalysator

Die Wasserkonzentrationen in den Methanolproben lagen deutlich höher als in den Produktproben. Dies lag daran, dass das überschüssige Methanol nach der Reaktion von $T > 200^{\circ}\text{C}$ und $p > 83\text{bar}_i$ auf Atmosphäre entspannt wurde und dabei das Reaktionswasser mit der Methanolphase mitgerissen und von der Produktphase abgetrennt wurde.

Weiters war die Wasserkonzentration in der 1. Stufe deutlich höher als in der 2. Stufe. Dies lag daran, dass in der ersten Stufe ein höherer Anteil an FFA in Methylester umgewandelt wurde und dadurch mehr Reaktionswasser entstand.

Das während der Reaktion nicht verbrauchte und nach dem Hochdruckvorgang abgetrennte Methanol wurde destillativ gereinigt, um zu untersuchen, ob es als Recyclemethanol im Prozess wieder eingesetzt werden kann. Ziel war ein Kopfprodukt mit einem Wassergehalt unter 0,5Gew.-% zu erhalten. Die Methanolphase enthielt das während der Reaktion entstandene Reaktionswasser und Teile von mitgerissenem Reaktionsprodukt, sowie während der Reaktion entstandene Zersetzungsprodukte. Durch die Destillation und Analysen der Produkte sollte herausgefunden werden, um welche Komponenten es sich bei den Zersetzungsprodukten handelte, in welcher Konzentration sie auftraten und ob sich diese im Sumpf- oder Kopfprodukt sammelten. Die aus der Hochdruckveresterung erhaltene Methanolphase wurde in einer Destillationsanlage in Recyclemethanol und Reaktionswasser getrennt. Der Feed enthielt rund 14,0Gew.-% Wasser und neben Methanol 4,5Gew.-% organische Verbindungen. Daraus ergab sich ein Methanolanteil von rund 80Gew.-%. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6-18 aufgelistet.

Versuchsbedingungen	Sollwert
Sumpftemperatur [°C]	90-100
Kondensatortemperatur [°C]	64
Feedmenge [l/h]	1,5-2,5
Reaktionsdruck [bar _ü]	Atmosphäre
Rücklaufverhältnis [-]	1-2

Tabelle 6-18: Versuchsbedingungen für die Destillation von überschüssigem Methanol

Es wurde kontinuierlich destilliert und die Heizleistung konstant gehalten. Sie wurde so eingestellt, dass sich im Sumpf eine Temperatur zwischen T=90°C und T=95°C einstellte. Der Rücklauf wurde so weit variiert, dass im Kopfprodukt maximal 0,5Gew.-% an Wasser erhalten wurde. Von diesen Kopfprodukten wurden stichprobenartig GC/MS-Messungen durchgeführt, um alle Komponenten erfassen zu können.

Folgende in Tabelle 6-19 aufgelisteten Einstellungen mit den dazugehörigen Wassergehalten wurden untersucht.

Versuchsnummer	Durchsatz [l/h]	Sumpftemperatur [°C]	Kopftemperatur [°C]	Rücklauf [l/l]	Wassergehalt [Gew.-%]
1	2,0	75,8	63,8	0,0	0,36
3	2,0	90,8	63,8	1,0	0,46
4	2,0	88,7	63,8	1,0	0,18
5	2,0	89,6	64,4	1,0	0,44
6	2,5	89,2	63,9	1,0	0,54
7	2,5	88,2	63,8	1,2	0,10
9	2,0	88,9	63,8	1,2	0,19
11	1,5	99,2	63,4	2,0	0,24
12	1,5	99,6	63,8	2,0	0,28

Tabelle 6-19: Einstellungen und Analysenergebnisse aus der Destillation von überschüssigem Methanol

Bei einem Durchsatz von 2,5l begann die Kolonne zu fluten. Zusätzlich konnte der Kopfkondensator die dabei anfallende Menge an Destillat nicht vollständig kühlen. Der Durchsatz musste von 2,5l/h auf 1,5l/h reduziert werden.

In Tabelle 6-20 ist die Komponentenbilanz für den Feed, das Destillat und den Sumpf der Destillation von überschüssigem Methanol aus dem Hochdruckprozess angeführt. Der Feed enthielt 4,5Gew.-% an organischen Verbindungen. Die schwerflüchtigen Bestandteile, welche hauptsächlich längerkettige Methylester waren, verblieben im Sumpf. Die kurzkettigen Verbindungen bis C₆ wurden mit dem Kopfprodukt destilliert. Der Sumpf enthielt 17Gew.-% an organischen Verbindungen, das Kopfprodukt 1Gew.-%.

Komponenten	<u>F1</u> [Gew.-%]	<u>D5</u> [Gew.-%]	<u>Sumpf</u> [Gew.-%]
H ₂ O	13,57	0,18	65,75
Methanol	81,91	98,80	17,25
Rest	4,52	1,02	17,00
Ethanol	0,05	0,10	
Essigsäuremethylester	0,11	0,28	
Propionsäuremethylester	0,06	0,14	
Buttersäuremethylester	0,12	0,34	
Pentansäuremethylester	0,07	0,08	
Hexansäuremethylester	0,08	0,08	
Glycerin	0,26	-	
Octansäuremethylester	0,25	-	
Tetradecansäuremethylester	0,14	-	
Palmitinsäuremethylester	1,95	-	
Stearinsäuremethylester	1,40	-	

Tabelle 6-20: Komponentenbilanz von Feed F1, Destillat D5 und Sumpf der Destillation von überschüssigem Methanol aus dem Hochdruckprozess

Die Analyseergebnisse kann man wie folgt zusammenfassen: Der eingesetzte Feed bestand zu rund 14Gew.-% aus Wasser und zu 4,5Gew.-% aus kurzkettigen und langkettigen Methylesterverbindungen. Bei einer Sumpftemperatur von T=90°C bis T=95°C konnte der Wassergehalt unter 0,5Gew.-% gesenkt werden. Der restliche Methanolgehalt im Sumpf betrug 18Gew.-%. Das Destillat wies einen Wassergehalt von <0,5Gew.-% auf und einen Anteil an organischen kurzkettigen Verbindungen (bis C₆) von rund 1Gew.-%. Somit konnte das Destillat im Biodieselprozess erneut eingesetzt werden. Ob das Produkt bei mehrmaligem Einsetzen im Hochdruckteil weiter aufkonzentriert wird, muss in Folgeversuchen untersucht werden. Es war nicht Gegenstand dieser Arbeit.

6.12 Versuchsserien zum Langzeitverhalten des 2-stufigen Hochdruckprozesses mit Katalysator

Um eine Aussage über die Einsetzbarkeit eines Verfahrens im großtechnischen Maßstab treffen zu können, sollte der Prozess über einen längeren Zeitraum untersucht werden. Dafür wurde der 2-stufige Hochdruckprozess kontinuierlich mit anschließender Destillation im Technikum durchgeführt. Die Langzeitversuche wurden grob in zwei Abschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt wurde eine Mischung aus Altspeiseöl und PFAD unter Hochdruck verestert. Dabei wurde die Anfangskonzentration an FFA auf 20Gew.-% eingestellt. Im zweiten Abschnitt wurde reines PFAD verarbeitet. Das PFAD enthielt eine Anfangskonzentration an FFA von 90Gew.-%. Die beiden Einsatzstoffe wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen hochdruckverestert. Das Altspeiseöl/PFAD-Gemisch musste nach der 1. Hochdruckstufe von der Glycerinphase getrennt werden. Bei reinem PFAD entstand so wenig Glycerin, dass es vor der 2. Hochdruckstufe nicht abgetrennt werden musste. Ziel dieser Versuchsreihen war, das Langzeitverhalten der zweistufigen Hochdruckveresterung zu untersuchen und aufgrund der unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an FFA und Glyceriden die Anwendbarkeit auf jeglichen auf Öl basierenden Einsatzstoff zu untersuchen. Das Altspeiseöl/PFAD-Gemisch deckte einen Einsatzstoff mit hohem Gehalt an Triglyceriden und einen vergleichbar niedrigen Gehalt an FFA ab. Der Einsatzstoff PFAD deckte einen Rohstoff mit extrem hohem Gehalt an FFA und vergleichbar niedrigem Gehalt an Triglyceriden ab. Spezielles Augenmerk bei diesen Versuchen lag auf der Ausbeute.

Die Versuchsbedingungen für beide Einsatzstoffe sind in Tabelle 6-21 aufgelistet.

Altspeiseöl/PFAD	1. Stufe	2. Stufe
Reaktionstemperatur [°C]	230	230
Stöchiometrisches Verhältnis MeOH:Öl	2:1 bis 6:1	2,5:1
Verweilzeit [min]	20	30
Katalysatormenge kg/t _{Öl}	1	1
PFAD	1. Stufe	2. Stufe
Reaktionstemperatur [°C]	230	230 und 260
Stöchiometrisches Verhältnis MeOH:Öl	2:1	1,5:1
Verweilzeit [min]	20	30
Katalysatormenge kg/t _{Öl}	1	1

Tabelle 6-21: Versuchsbedingungen für die Langzeitversuche mit Altspeiseöl/PFAD und reinem PFAD mit Katalysator im Technikumsmaßstab

Von Altspeiseöl/PFAD (vier Durchgänge) wurden 1200kg und vom Edukt PFAD (zwei Durchgänge) 430kg Einsatzstoff verarbeitet. Die Analysenergebnisse zu den einzelnen Versuchsbedingungen entsprechen den Ergebnissen aus den Versuchen zur 2-stufigen Hochdruckveresterung aus Kapitel 6.11 und Destillation in Kapitel 6.9 und 6.10.

Bei der Mischung Altspeiseöl und PFAD und dem Reinstoff PFAD konnte ein der Biodieselnorm entsprechendes Produkt gewonnen werden.

Gesamtbilanz

Für die Berechnung der Gesamtausbeute wurden die Mengen an Einsatzstoff (Altspeiseöl+PFAD oder PFAD) und die Biodieselmenge nach der Destillation herangezogen. Es ergab sich beim Einsatz der Einsatzmischung Altspeiseöl + PFAD eine Ausbeute von

$$A_{Fame} = \frac{859}{0,954} = 900 \text{ kg}_{FAME} / t_{Einsatzöl}$$

und beim Einsatz von reinem PFAD eine Ausbeute von

$$A_{Fame} = \frac{176}{0,198} = 889 \text{ kg}_{FAME} / t_{Einsatzöl}$$

6.13 Der Einfluss des Strömungsverhaltens auf den Umsatz

Das folgende Kapitel beschreibt den Einfluss des Strömungsverhaltens der verwendeten Materialien auf den Umsatz. Da es sich bei den zu verarbeitenden Rohstoffen um viskose, bei Raumtemperatur teilweise feste Materialien handelte, wurde das Strömungsverhalten dieser Einsatzstoffe in den Rohren untersucht und weiters der Einfluss dieses Strömungsverhaltens auf den Umsatz näher beschrieben.

Die für die Berechnungen relevanten Stoffdaten sind die Dichte und die dynamische Viskosität. Die Einsatzstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit weisen unterschiedliche Fettsäuremuster auf und setzen sich aus Kohlenstoffketten unterschiedlicher Kettenlänge zusammen. Vereinfacht wurde Ölsäure (C_{18}) als Beispiel für einen auf Öl basierenden Einsatzstoff hergenommen. Die Dichte ρ und die dynamische Viskosität μ für Ölsäure wurden aus den beiden Stoffdatenprogrammen AspenPlus V7.0 und ChemCad 6.1.4, welche mit Literaturdaten überprüft wurden, herangezogen. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde für einen konstanten Öldurchfluss von 3800kg/h exklusive Methanol berechnet. Der theoretische Hintergrund der folgenden Berechnungen ist in Kapitel 5 näher erläutert.

Berechnung für Ölsäure						
Stöchiometrischer Überschuss an Methanol [kg _{MeOH} /t _{Öl}]	500	400	300	200	100	0
Strömungsgeschwindigkeit v [m/s]	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	0,03
Dichte ρ [kg/m ³]	485	510	541	582	640	726
Kinematische Viskosität ν [m ² /s]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,6
Reynoldszahl Re [-]	91800	80660	68400	54370	37000	14300

Tabelle 6-22: Einfluss der Methanolmenge auf die Stoffeigenschaften der Methanol-Ölsäure-Mischung und somit auf die Reynoldszahl bei einem konstanten Durchfluss von 3800kg/h Öl bei T=200°C

Ölsorte	Ölsäure	Canolaöl
Reaktorrohrdurchmesser innen d _i [m]	0,244	0,244
Strömungsgeschwindigkeit v [m/s]	0,03	0,03
Kinematische Viskosität ν [m ² /s]	0,97	2,00
Reynoldszahl Re [-]	7860	3794

Tabelle 6-23: Einfluss der kinematischen Viskosität des eingesetzten Rohöles auf die Reynoldszahl mit AspenPlus Stoffdaten ohne Verwendung von Methanol bei T=200°C

In Tabelle 6-22 und Tabelle 6-23 ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die Menge an zugemischtem Methanol, als auch der auf Öl basierende Einsatzstoff einen erheblichen Einfluss auf die Reynoldszahl und somit auf das Strömungsverhalten der Flüssigkeit im Rohrreaktor ausübt.

Je mehr Methanol eingesetzt wird, desto größer ist die Reynoldszahl und desto höher der Grad der Turbulenz. Je weniger Methanol eingesetzt wird, desto mehr nähert sich die Reynoldszahl dem Übergangsbereich zwischen turbulenter und laminarer Strömung ($2400 < Re < 10000$) und desto niedriger wird der Umsatz, da das Strömungsbild keiner idealen Pfropfenströmung entspricht.

Die folgenden Berechnungen zeigen den Einfluss von turbulenter und laminarer Strömung auf den Umsatz in einem Rohrreaktor.

Wie bereits im experimentellen Teil näher erläutert ist, wird für die Hochdruckveresterung von freien Fettsäuren eine Verweilzeit von $t=30$ Minuten benötigt, um eine Reduzierung dieser Fettsäuren auf rund 10Gew.-% bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ zu erreichen. Bei einem Rohrdurchmesser von $d=0,244\text{m}$ und einer durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit von $v=0,1\text{m/s}$ ergibt sich für einen Durchsatz von $m=3800\text{kg/h}$ Öl eine Rohrlänge von $l=156\text{m}$.

Die Hochdruckveresterung von freien Fettsäuren folgt einer Reaktion zweiter Ordnung. Für die Damköhler-Zahl $Da\ l$ ergibt sich für $n=2$ folgende Gleichung [94]:

$$Da\ l = k * t * c_{A,0} \tag{Gleichung 33}$$

Um den Einfluss des Strömungsverhaltens auf den Umsatz zeigen zu können, wird für den oben angeführten Rohrreaktor der Umsatz sowohl für ein turbulentes als auch für ein laminares Strömungsrohr berechnet. Der Umsatz für ein turbulentes Strömungsrohr ist in Gleichung 33 und für ein laminares Strömungsrohr in Gleichung 34 angegeben [91]

Berechnung des Umsatzes für ein turbulentes Strömungsrohr für eine Reaktion zweiter Ordnung:

$$1 - X_A = \left(1 + \frac{\frac{2}{Bo} * k * c_{A,0} * t * \ln(1 + k * c_{A,0} * t)}{1 + k * c_{A,0} * t} \right) * \frac{1}{1 + k * c_{A,0} * t} \tag{Gleichung 34}$$

Berechnung des Umsatzes für ein laminares Strömungsrohr ($Re < 10^4$) für eine Reaktion zweiter Ordnung:

$$X_A = Da\ l * \left(1 - \frac{Da\ l}{2} * \ln \left(1 + \frac{2}{Da\ l} \right) \right) \tag{Gleichung 35}$$

Die kinetischen Daten für den Häufigkeitsfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A wurden anhand der Ergebnisse aus den Technikumsversuchen ermittelt (Kapitel 6). In Tabelle 6-24 sind die Kennzahlen zur Berechnung des Umsatzes für einen Rohrreaktor angegeben. Die Grundlagen zur Berechnung dieser Kennzahlen sind in Kapitel 5.2.4 näher erläutert.

Kennzahlen	Einheit	Wert
Häufigkeitsfaktor A	%/s	999960
Aktivierungsenergie EA	J/mol	107000
Geschwindigkeitskonstante k	%/s	3,28E-05
Anfangskonzentration $c_{A,0}$	%	90

Tabelle 6-24: Kennzahlen zur Berechnung des Umsatzes

	Verweilzeitstrecke im Reaktor						Reaktoraustritt
Rohrlänge l [m]	10	20	50	100	120	150	156
Bodensteinzahl Bo [-]	2,4	4,9	12,2	24,5	29,3	36,7	38,1
Turbulentes Strömungsrohr							
Umsatz U [-]	0,24	0,39	0,64	0,79	0,82	0,85	0,86
Laminares Strömungsrohr							
Umsatz U [-]	0,26	0,41	0,62	0,76	0,79	0,83	0,83

Tabelle 6-25: Berechnung des Umsatzes in Abhängigkeit der Länge des Rohrreaktors und Vergleich von turbulentem und laminarem Strömungsrohr

Der erreichte Umsatz von 86% für den turbulenten Bereich stimmt gut mit den in den Technikumsversuchen erhaltenen Ergebnissen überein. Vergleicht man diese Ergebnisse mit einer laminaren Strömung, bei der ein theoretischer Umsatz von 84% erreicht werden kann, erkennt man, dass beim Bau des Rohrreaktors nicht nur der Durchsatz beachtet werden darf, sondern auch das Strömungsverhalten der verwendeten Einsatzstoffe. Bei der Rohrlänge von $l=10$ bis $l=100\text{m}$ steigt der Umsatz bei turbulenter Strömung schneller als bei laminarer Strömung. Ab einer Länge von $l=100\text{m}$ steigen die Umsätze bei beiden Strömungsarten ident. In Abhängigkeit des Strömungsverhaltens des verwendeten Einsatzstoffes müssen Rohrgeometrien und eventuelle Rohreinbauten mitberücksichtigt werden. Damit müssen konstante Verweilzeiten in den Rohren garantiert werden. Nur mit konstanten Verweilzeiten können exakte Ausbeuten erzielt werden.

7 Zusammenfassung

In dieser Forschungsarbeit wurden die verfahrenstechnischen Grundlagen für ein Hochdruckverfahren zur Produktion von Fettsäuremethylester (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) aus jeglichem auf Öl basierendem Rohstoff entwickelt. Schwerpunkt war die Hochdruckveresterung von Einsatzstoffen mit hohen Konzentrationen an FFA. In Abbildung 7-1 ist die zeitliche Abfolge der Versuche dargestellt. Im Labor beginnend wurden die prozessrelevanten Versuchsparameter bestimmt, um diese im Technikum zu verifizieren und für eine großtechnische Anlage zu optimieren, um schließlich ein Konzept und Design für den Industriemaßstab zu entwerfen.

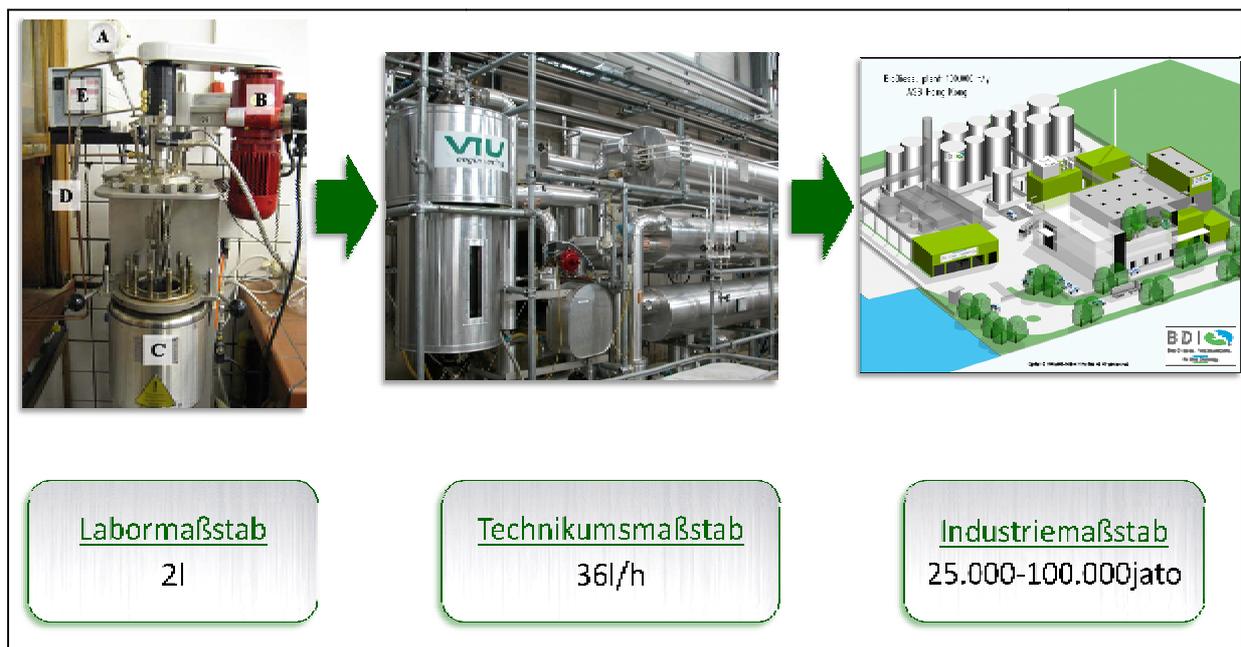


Abbildung 7-1: Laboranlage im 2l Maßstab, Technikumsanlage für den kontinuierlichen Betrieb für einen Durchsatz von 36l/h, Design für eine Großanlage für einen kontinuierlichen Durchsatz von 25.000 bis 100.000t/a

Die prozessrelevanten Parameter waren:

- Das stöchiometrische Verhältnis von Alkohol zu Einsatzstoff
- Die Verweilzeit
- Die Menge an Katalysator und
- Die Reaktionstemperatur.

Im Labor konnte der Reaktionsverlauf während einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten aufgenommen werden. Ab einer Verweilzeit von $t=20$ Minuten näherte sich die Reaktion einer Gleichgewichtskonzentration an und die Reaktionsgeschwindigkeit nahm deutlich ab.

Innerhalb der 30 minütigen Aufheizzeit und der ersten 10 Minuten Verweilzeit bei Reaktionstemperatur konnte die Konzentration an FFA von 90Gew.-% auf 15-20Gew.-% reduziert werden.

Dies entsprach einer Abnahme an FFA von 70-75Gew.-%. Innerhalb der verbleibenden 50 Minuten Verweilzeit konnten die FFA's um weitere 5-10Gew.-% gesenkt werden.

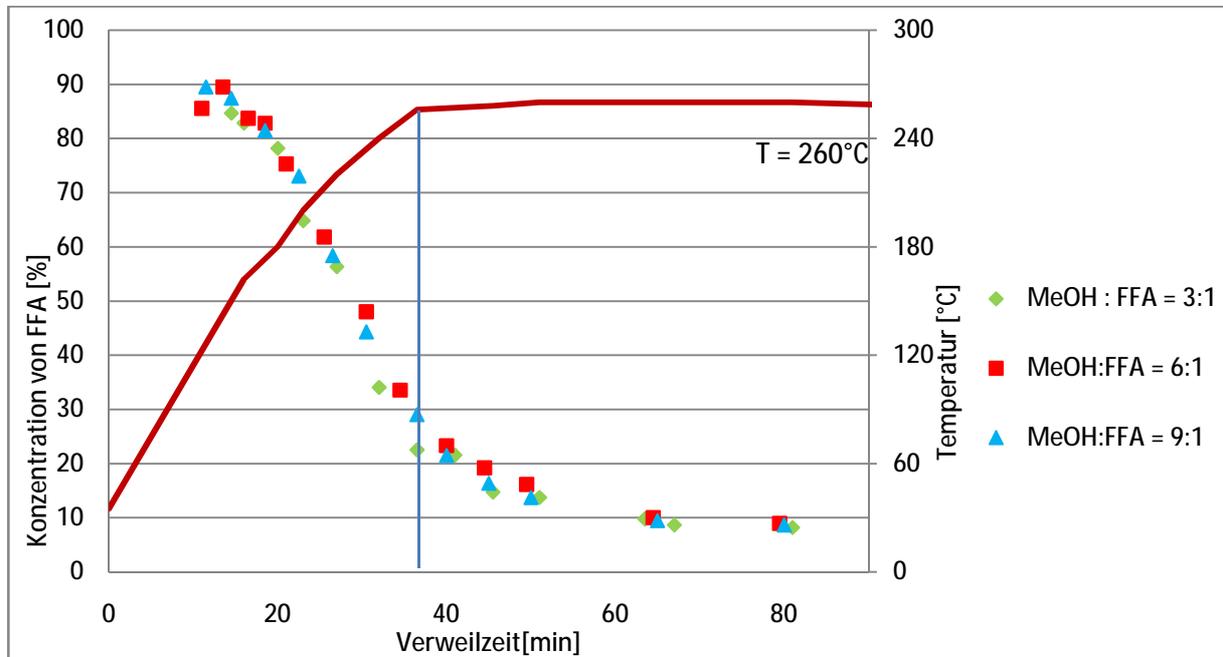


Abbildung 7-2: Abnahme an FFA während einer Verweilzeit von t=60 Minuten, 3-, 6- und 9-fachem stöchiometrischen Überschuss an Methanol und einer Reaktionstemperatur von T=260°C im Laborhochdruckautoklav

Die Kinetik der Reaktion konnte mit einem Zeitgesetz 2. Ordnung bezüglich FFA beschrieben werden. Die modellierten Kurven sind den Messpunkten in Abbildung 7-3 gegenübergestellt. Sie stimmen sehr gut miteinander überein.

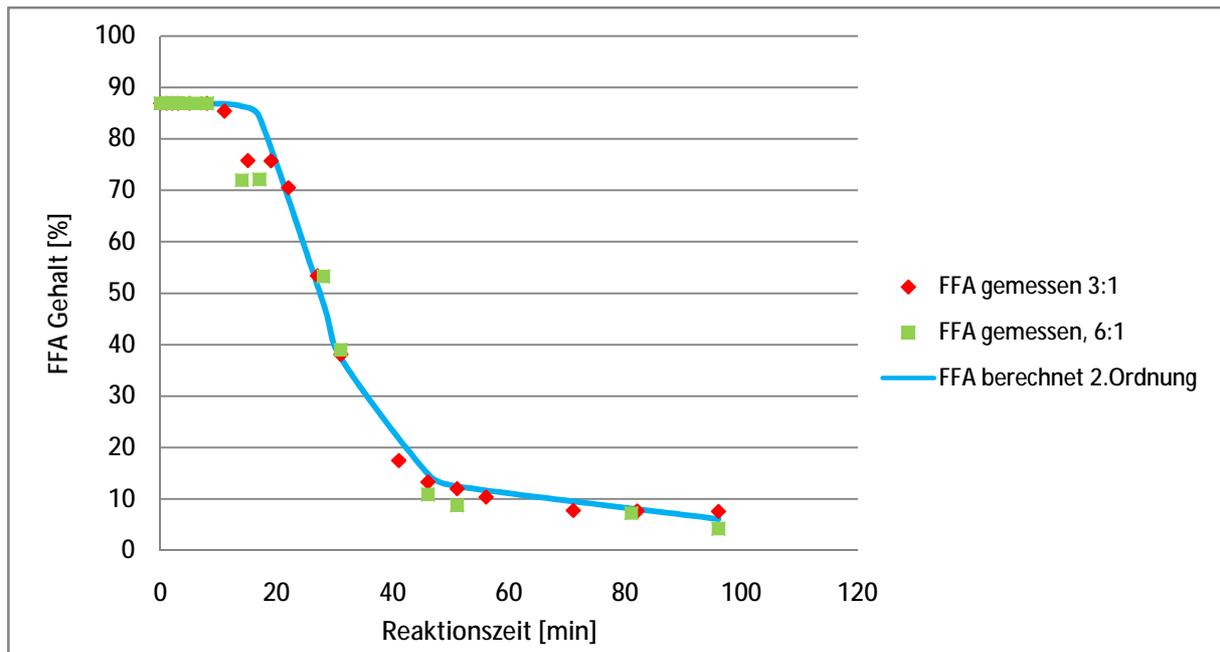


Abbildung 7-3: Gegenüberstellung der modellierten Kurve und der Messpunkte der Laborhochdruckveresterung von FFA

Für den Labormaßstab konnten somit geeignete Prozessparameter zur Reduzierung der FFA von einem Anfangsgehalt über 90Gew.-% auf unter 10Gew.-% gefunden werden. Um die Ausbeute steigern und die Qualitätsparameter der Biodieselnorm EN 14214 erfüllen zu können war eine Änderung der Prozessführung notwendig. Diese Änderung wurde durch die Umstellung der einstufigen Prozessführung auf eine zweistufige Prozessführung umgesetzt.

In der zweiten Stufe der Hochdruckveresterung konnten die FFA bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und einem 6-fachen stöchiometrischen Überschuss an Methanol von 8Gew.-% auf unter 1Gew.-% reduziert werden.

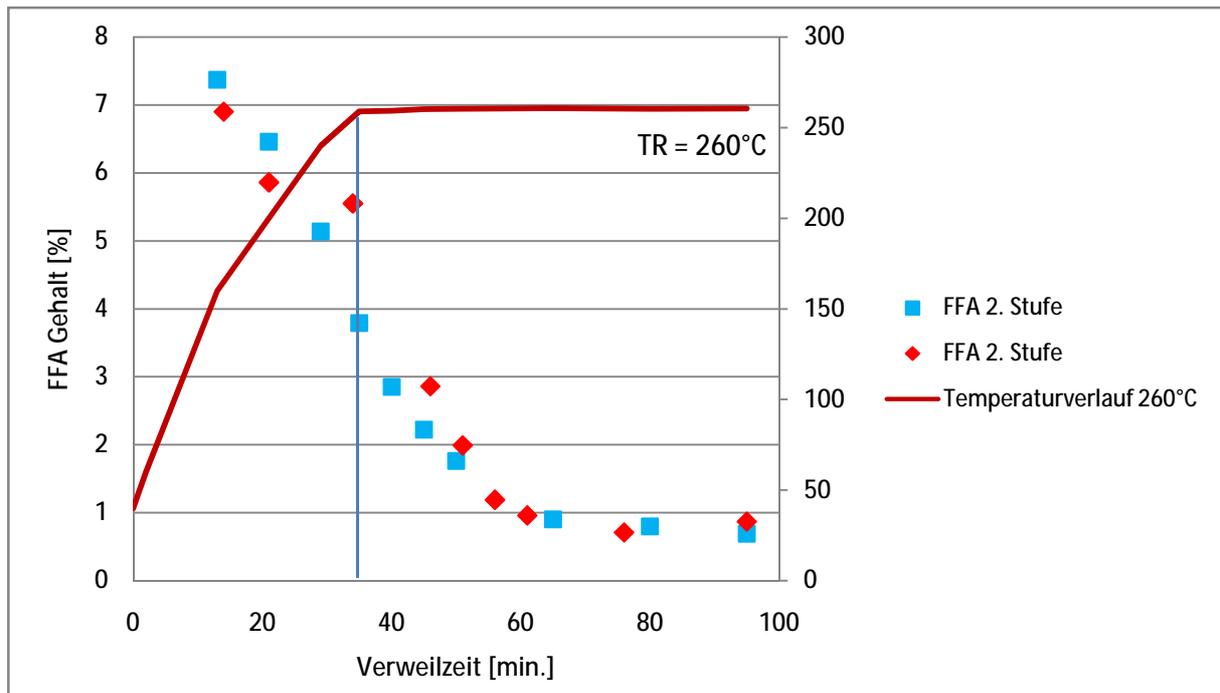


Abbildung 7-4: Abnahme der FFA in der zweiten Hochdruckstufe bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von $t=60$ Minuten im Laborhochdruckautoklav

Aufbauend auf den Laborergebnissen wurde im Technikumsmaßstab die diskontinuierliche Reaktionsführung auf eine kontinuierliche Reaktionsführung umgestellt. Der Scale Up Faktor vom Labor auf das Technikum betrug 20.

Auch im Technikum konnten FFA's erfolgreich in der ersten Hochdruckstufe auf eine Endkonzentration von 10Gew.-% reduziert werden. Die erforderliche Reaktionstemperatur betrug $T=260^{\circ}\text{C}$ und die Verweilzeit $t=30$ Minuten. Bei $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=210^{\circ}\text{C}$ konnten die FFA's auf 20-25Gew.-% reduziert werden. Die Abnahme an FFA ist in Abbildung 7-5 dargestellt. Zusätzlich dazu sind die modellierten Kurven einer Reaktion 2. Ordnung folgend im Diagramm aufgetragen. Bei den gemessenen und modellierten Werten lag eine gute Übereinstimmung vor und die Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung konnte bestätigt werden. Während der Aufheizzeit konnten keine Proben und somit kein Verlauf der Konzentration an FFA aufgenommen werden. Daher wurde der Bereich bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur im Diagramm strichliert dargestellt.

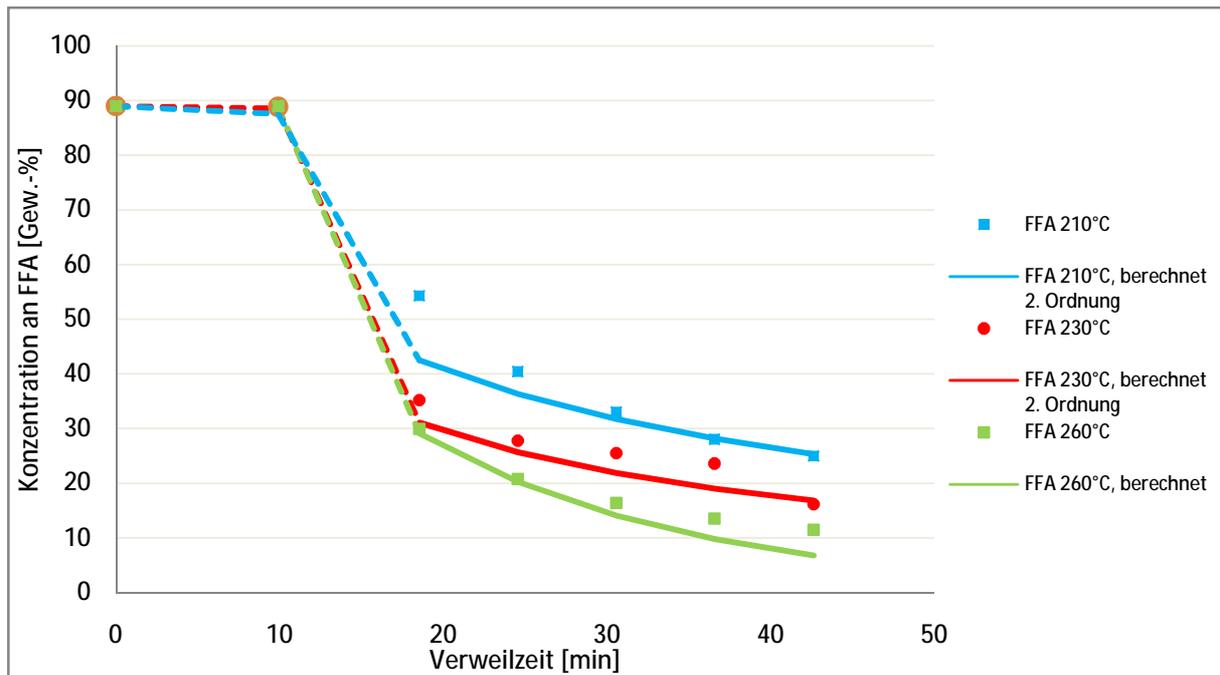


Abbildung 7-5: Abnahme der FFA im Technikum bei $T=260^{\circ}\text{C}$, $T=230^{\circ}\text{C}$, $T=210^{\circ}\text{C}$ und $t=30$ Minuten, Gegenüberstellung der gemessenen und der modellierten Werte

Auch im Technikum wurde die Ausbeute durch eine zweite Stufe erhöht. Zusätzlich zur Erweiterung auf eine zweite Hochdruckstufe wurde der Einsatz von MgO als Katalysator untersucht. Die Abnahme an FFA mit und ohne Katalysator ist in Abbildung 7-6 dargestellt.

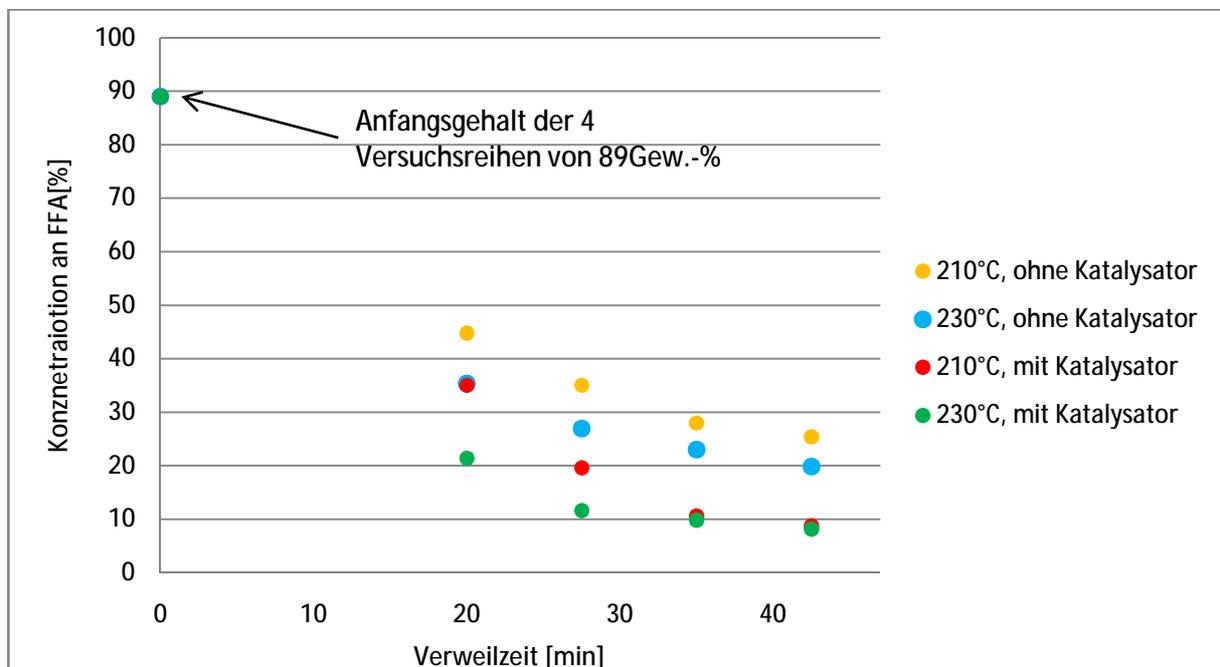


Abbildung 7-6: Gegenüberstellung der ersten Hochdruckstufe der Veresterung von FFA mit und ohne Katalysator bei $T=230^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$ und $t=30$ Minuten

Durch den Einsatz von MgO konnte die erreichte Endkonzentration an FFA unter gleichen Reaktionsbedingungen halbiert werden. Mit Katalysator wurde ein Endgehalt von 10Gew.-% an FFA erreicht, wohingegen bei gleicher Reaktionstemperatur und gleicher Verweilzeit ohne Katalysator nur ein Endgehalt von 20-25Gew.-% erreicht werden konnte.

Die Abnahme der FFA in der zweiten Hochdruckstufe sind in Abbildung 7-7 dargestellt. Auch in der zweiten Hochdruckstufe konnte die Endkonzentration an FFA mit MgO halbiert werden im Vergleich zur Hochdruckveresterung ohne Katalysator. Mit MgO konnte eine Endkonzentration von unter 1Gew.-% erreicht werden, ohne Katalysator ein Endgehalt von knapp unter 2Gew.-%. Selbst eine Verlängerung der Verweilzeit konnte bei der Reaktion ohne Katalysator keine weitere Senkung der Konzentration an FFA erzielen.

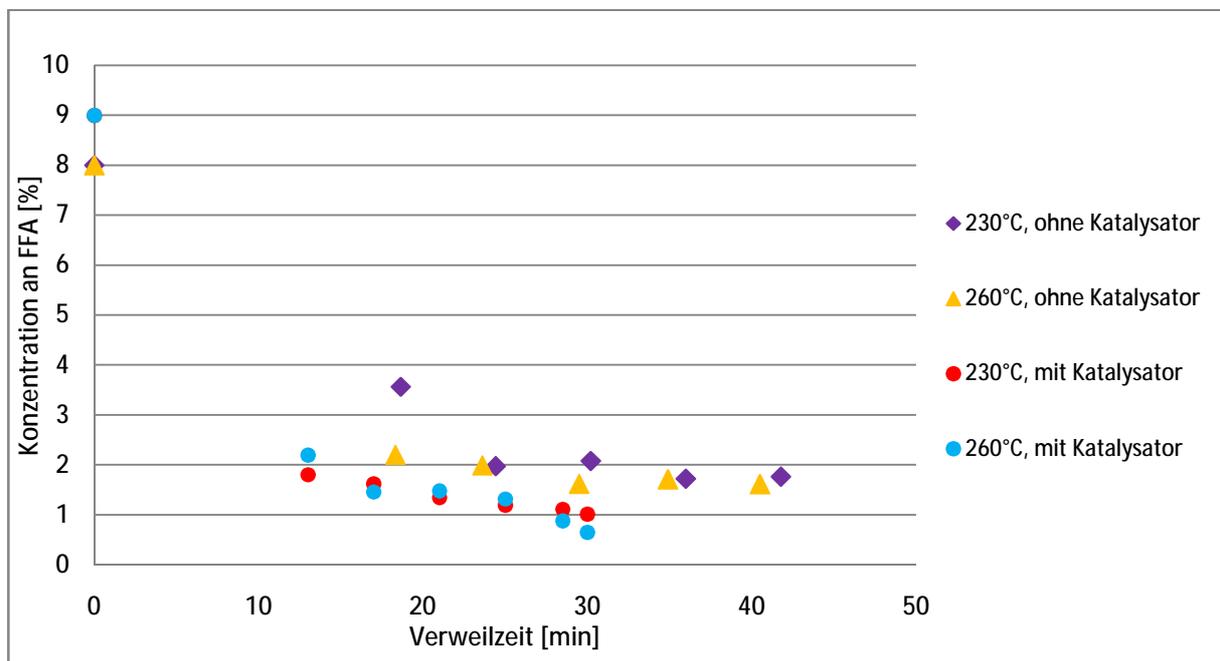


Abbildung 7-7: Abnahme der FFA mit und ohne Katalysator bei T=230°C und T=260°C, bei t=20 und t=40 Minuten

Für die Umsetzung in eine großtechnische Anlage zur Herstellung von FAME aus jeglichen auf Öl basierenden Einsatzstoffen reicht die Einführung einer zweiten Hochdruckstufe nicht aus, um normgerechten Biodiesel herzustellen. Den beiden Hochdruckstufen muss eine Vakuumdestillation zur Reinigung des Produktes nachgeschaltet werden. Im Sumpf dieser Destillation bleiben nicht umgewandelte Glyceride, ein Teil der nicht umgewandelten freien Fettsäuren, Nebenbestandteile wie Schwefel und Phosphor sowie der Katalysator zurück. In einem Rückführstrom kann ein Teil dieses Sumpfproduktes dem Hochdruckteil wieder zugeführt und somit die Ausbeute zusätzlich erhöht werden.

Im Falle der Hochdruckumesterung von Einsatzstoffen mit hohem Gehalt an Triglyceriden wird Glycerin als Nebenprodukt gebildet. Dieses wird über Kopf mit dem Methylester mit destilliert. Durch Absetzen und

anschließende Wasserwäsche kann dieses Glycerin vom Methylester abgetrennt werden und normgerechter Biodiesel erhalten werden.

Mit dieser Arbeit konnte ein bestehendes Hochdruckverfahren dahingehend weiter entwickelt werden, dass es auf Rohstoffe mit Konzentrationen an FFA bis zu 100Gew.-% zur Umwandlung in Biodiesel erfolgreich angewendet werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Amtsblatt der Europäischen Union, „Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinie 2001/77/EG und 2003/30/EG“, 5.6.2009, L 140/16 DE
- [2] Krammer K., „Freigabeliste Biodiesel“, Statusbericht Biodiesel 10/2006, FJ-BLT Biodiesel
- [3] Ahn E., „Grundlagen der alkalisch katalysierten Umesterung von Triglyceriden mit Methanol“, Dissertation, TU Graz, Juni 1997
- [4] Knothe G., „Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels“, Industrial Oils, Volume 12 (Nov. 2001), p. 1103-1107
- [5] Schön H., „Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenölsaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und BHKW“, Abschlussbericht für das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten und C.A.R.M.E.N.e.V., August 2000
- [6] Zullaikah S., Lai C., Vali S., R., Ju Y., „A two step acid catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil“, Bioresource Technology 96 (2005), p. 1889-1896
- [7] Wörgetter M., „Nachwachsende Rohstoffe“, Ökobilanz Biodiesel, Mitteilung der Fachbereichsarbeitsgruppe Nr. 18, Dezember 2000
- [8] <http://www.biodiesel-swiss.ch/images/kreislauf.gif>, 05.02.2010
- [9] www.im-auto.de/autolexikon/oxidationskatalysator.html, 05.02.2010
- [10] Jeitler E., „Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Produktion von Fettsäuremethylester“, Dissertation, TU Graz, 2008
- [11] Crowe P., „Fighting off negative publicity“, Biofuels international, September 2007, issue 4, vol. 1, p. 20
- [12] „Building biodiesel a guide to biorenewable resources“, Biorenewable resources No. 1, 2006
- [13] Van Kasteren J. M. N., Nisworo A. P., „A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical Transesterification“, resources conservation and recycling 50 (2007), p. 442-458
- [14] Haas, M.J., McAloon, A.J., Yee, W.C., Foglia T.A., „A process model to estimate biodiesel production costs“, Bioresource Technology 2006, 97, issue 4, 671-678
- [15] „A statistical report on the contribution of biomass to the energy system in the EU 27“, AEBIOM, European biomass Statistics 2007
- [16] Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., „Basics of the Transesterification reaction“, The biodiesel handbook, 2004, p. 26-31

-
- [17] Demirbas A., „Comparison of Transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats”, *Energy conversion and management* 49 (2008), p. 125-130
- [18] Demirbas A., „Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey”, *Energy conversion and management* 44 (2003), p. 2093-2109
- [19] Marchetti J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., „Possible methods for biodiesel production”, *Renewable and sustainable energy reviews* 11 (2007), p. 1300-1311
- [20] Vicente G., Martinez M., Aracil J., „Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”, *Bioresource Technology* 92 (2004), p. 297-305
- [21] Nouredini H., Zhu D., „Kinetics of Transesterification of soybean oil”, *JAOCS*, Vol. 74, No. 11 (1997), p. 1457-1463
- [22] Darnoko D., Cheryan M., „Kinetics of palm oil Transesterification in a batch reactor”, *JAOCS*, Vol. 77, No. 12 (2000), p. 1263-1267
- [23] Stamenkovic O. S., Todorovic Z. B., Lazic M. L., Veljkovic V. B., Skala D. U., „Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures”, *Bioresource technology* 99 (2008), p. 1131-1140
- [24] Komers K., Skopal F., Stloukal R., Machek J., „Kinetics and mechanism of the KOH – catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production”, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002), p. 728-737
- [25] Rathore V., Madras G., „Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide”, *fuel* 86 (2007), p. 2650-2659
- [26] Mair-Zelenka P., „Betrieb und Optimierung einer Pilotanlage zur Dartsellung von Ester”, *Diplomarbeit, TU Graz*, 2007
- [27] Röper M., „Homogene Katalyse in der chemischen Industrie”, *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 40, Heft 2, 2006, S. 126-135
- [28] Mittelbach M., Remschmidt C., „Catalysts”, *Biodiesel the comprehensive handbook*, 1st edition, p. 48-80
- [29] Lotero E., Liu Y., Lopez D. E., Suwannakarn K., Bruce D. A., G. Goodwin J. G. Jr., „Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, p. 5353-5363
- [30] Zullaikah S., Lai C., Vali S. R., Ju Y., „A two step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil”, *Bioresource Technology* 96 (2005), p. 1889-1896
- [31] Ferdi Schüth: „Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie: Heterogene Katalyse”, *Chemie in unserer Zeit* 40 (2) (2006), S. 92 - 103
- [32] Di Serio M., Tesser R., Pengmeis L., Santacesaria E., „Heterogeneous catalysts for Biodiesel production”, *Energy & Fuels* 2008, 22, p. 207-217

- [33] Gryglewicz S., „Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts”, *Bioresource Technology* 70 (1999), p. 249-253
- [34] Di Serio M., Ledda M., Cozzolino M., Minutillo G., Tesser R, Santacesaria E., „Transesterification of soybean oil to Biodiesel by using heterogeneous basic catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, p. 3009-3014;
- [35] Li E., Rudolph V., „Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO functionalized mesoporous catalysts”, *Energy & Fuels* 2008, 22, p. 145-149
- [36] Wang L., Yang J., „Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol”, *Fuel* 86 (2007), p. 328-333
- [37] Arzamendi G., Arguinarena E., Campo I., Zabala S., Gandia L.M., „Alkaline and alkaline earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil”, *Catalysis Today* (2007), doi:10.1016/j.cattod.2007.11.029
- [38] Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux Y., Barrault J., „Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts in Relationship between activity and basicity”, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001), p. 1-11
- [39] Siano L., Cassar L., Guida M., „New process for producing esters from vegetable oils and/or animal fats by using heterogeneous catalysts, particularly in the presence of free acidity and water”, *Patentschrift WO 2009/007234 A1*, 15.01.2009
- [40] Gryglewicz S., „Alkaline-earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis”, *Applied catalysis A: General* 192 (2000), p. 23-28
- [41] Shen Z. L., Jiang X. Z., Zhao W. J., „A new catalytic transesterification for the synthesis of ethyl methyl carbonate”, *Catalysis letters* vol. 91, Nos. 1-2, November 2003
- [42] Park Y., Lee D., Kim D., Lee J., Lee K., „The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel”, *Catalysis Today* 131 (2008), p. 238-243
- [43] „Continuous method for the heterogenically catalyzed esterification of fatty acids”, *Patent WO/2009/056231 20090507*
- [44] Mittelbach M., „Lipase catalysed alcoholysis of sunflower oil”, *JAOCS* (1990) Vol. 67 (3), p. 168-170
- [45] Ashok Pandey, *Handbook of plant based biofuels*, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009
- [46] *Aprotische Lösungsmittel, Römpf Chemie Lexikon*, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 1
- [47] Demirbas A., „Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey”, *Energy conv manag* 44 (2003), p. 2093-2109
- [48] Ngo H. L., Zafiropoulos N. A., Foglia T. A., Samulski E. T., Lin W., „Efficient two step synthesis of biodiesel from greases”, *energy & fuels* 2008, 22, p. 626-634

- [49] He H., Sun S., Wang T., „Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol” *JAOCS* (2007) 84, p. 399-404
- [50] Rathore V., Madras G., „Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide”, *fuel* 86 (2007), p. 2650-2659
- [51] Minami E., Saka S., „Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process”, *Fuel* 85 (2006), p. 2479-2483
- [52] Diasakou M., Louloudi A., Papayannakos, „Kinetics of the non-catalytic Transesterification of soybean oil”, *Fuel* 77 (1998), p. 1297-1302
- [53] Madras G., Kolluru C., Kumar R., „Synthesis of biodiesel in supercritical fluids”, *fuel* 83 (2004), p. 2029-2033
- [54] Ikushima Y., „Supercritical fluids: an interesting medium for chemical and biochemical processes”, *Advances in colloid and interface sciences* 71-72 (1997) 259-280
- [55] Imahara H., Minami E., Hari S., Saka S., „Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol”, *fuel* 87 (2008), p. 1-6
- [56] Kusdiana D., Saka S., „Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment”, *Bioresource technology* 91 (2004), p. 289-295
- [57] Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., „Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols”, *bioresource technology* 91 (2004), p. 283-287
- [58] Saka S., Kusdiana D., „Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol”, *Fuel* 80 (2001), p. 225-231
- [59] Kusdiana D., Saka S., „Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol”, *fuel* 80 (2001), p. 693-698
- [60] Demirbas A., „Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol”, *Energy conv manag* 43 (2002), p. 2349-2356
- [61] Demirbas A., „Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic scf conditions”, *bioresource technology* 99 (2008), p. 1125-1130
- [62] Cao W., Han H., Zhang J., „preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent”, *fuel* 84 (2005), p. 347-351
- [63] He H., Wang T., Zhu S., „Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process”, *Fuel* 86 (2007), p. 442-447
- [64] Demirbas A., „Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with CaO”, *Energy conversion and management* 48 (2007), p. 937-941
- [65] Wang L., „Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol”, *Fuel*, Volume 86, Issue 3, February 2007, p. 328-333
- [66] <http://www.cpc.at/infocenter/Biodiesel/fahrzeuge.html>, 27.10.2009

- [67] Mittelbach M., Madl T., „Calciumcarbonat-katalysierte Veresterung und Umesterung“, Arbeitsbericht, Juli 2002
- [68] Suppes G. J., Bockwinkel K., „Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils“, JAOCS, Vol. 78, No. 2 (2001) 1
- [69] Wang L., He H., Xie Z., Yang J., Zhu S., „Transesterification of the crude oil of rapeseed with NaOH in supercritical and subcritical methanol“, Fuel processing technology 88 (2007), p. 477-481
- [70] Thiele O. W., „Lipide, Isoprenoide mit Steroiden“, Thieme Verlag Stuttgart (1979)
- [71] Fette und Öle, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 2
- [72] Patterson H. B. W., „Bleaching and purifying fats and oils“, AOCS Press, 1992
- [73] Kunau w. H., „Chemie und Biochemie ungesättigter Fettsäuren“, Angewandte Chemie 88, 97 (1976)
- [74] Magnesiumoxid, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 4
- [75] Sicherheitsdatenblatt Magnesiumoxid, gemäß 2001/58/EG, 27.11.2006
- [76] http://www.rauschert-tk.de/cms/front_content.php?idcat=88, 08.02.2010
- [77] <http://www.fet-ev.eu/Datenbank/E530+-+Magnesiumoxid.html>, 08.02.2010
- [78] Magnesiumstearat, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 4
- [79] Sicherheitsdatenblatt Magnesiumstearat, gemäß 91/155/EWG, 07.07.2005
- [80] Kaliumhydroxid, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 3
- [81] Sicherheitsdatenblatt Kaliumhydroxid 100, gemäß 91/155/EWG, 07.11.2005
- [82] Natriumhydroxid, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 4
- [83] Sicherheitsdatenblatt Natriumhydroxid 98,5%, gemäß 91/155/EWG, 16.11.1994
- [84] Schwefelsäure, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 5
- [85] Sicherheitsdatenblatt Schwefelsäure konz. tech., gemäß 1907/2006/EG, 15.06.2009
- [86] Methanol, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 4
- [87] FAME, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 2
- [88] DIN EN 14214
- [89] Glycerin, Römpp Chemie Lexikon, Verlag Thieme, 9. Auflage, Band 2
- [90] Siebenhofer M., „Skriptum der Lehrveranstaltung Thermische Verfahrenstechnik 1“, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, 2008
- [91] Levenspiel O., „Chemical reaction engineering“, Verlag John Wiley & Sons, 3rd edition, 1999
- [92] Siebenhofer M., „Chemisch-/Thermische Abwasserreinigung“, 4. Auflage, Oktober 2005
- [93] Atkins P. W., „Physikalische Chemie“, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Kapitel 9, S. 255-274
- [94] Pflügl M., Skriptum „Stoffaustausch“, Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik, Technische Universität Graz, 2000

-
- [95] Levenspiel O., „The chemical reactor omnibook+“, OSU Bookstores Inc., 1984, Kapitel 64
- [96] Sigma-Aldrich Handels GmbH, Wienerbergstraße 41 / Gebäude E, 1120 Wien
- [97] Autoklav, www.carl-roth.de, Produktkatalog, Laborgeräte, Autoklaven
- [98] Carl Roth GmbH & Co. KG, Schoemperlenstraße 3, 76185 Karlsruhe Baden-Württemberg
- [99] http://www.buechiglas.ch/pdf/limbo_web.pdf, 22.07.09
- [100] Warabi Y., Kusdiana D., Saka S., „Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols“, Bioresource technology, 2004, 91, p. 283-287
- [101] Mortimer C. E., „Chemie, das Basiswissen Chemie“, 5. Auflage, Kapitel 3
- [102] Nylen, Wigren, Joppien, „Einführung in die Stöchiometrie“, 19. korrigierte Auflage 199

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: CO ₂ Kreislauf von Biodiesel [8]	3
Abbildung 1-2: Emission von Biodiesel im Vergleich zu Mineralöldiesel (0%) [10]*Oxidationskatalysatoren.....	3
Abbildung 2-1: Gegenüberstellung der Eigenschaften von fossilem Diesel und Biodiesel [26]	6
Abbildung 2-2: Darstellung der Umesterungsreaktion von Triglycerid mit Alkohol zu Glycerin und Ester [28] ..	8
Abbildung 2-3: Darstellung der Veresterungsreaktion von freien Fettsäuren mit Alkohol zum Ester und Wasser [28]	8
Abbildung 2-4: Reaktionsaufbau für die Umwandlung von Fetten und Ölen mit überkritischem Alkohol zum jeweiligen Ester, (1) Autoklav, (2) elektrischer Ofen, (3) Temperaturmesser, (4) Druckmesser, (5) Ausgang Produktstrom, (6) Kondensator, (7) Produktauffanggefäß [47] ..	11
Abbildung 4-1: Darstellung der Kondensationsreaktion von Glycerin und Fettsäuren.....	17
Abbildung 4-2: Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante mit der Differenzenmethode	24
Abbildung 4-3: Überprüfung der Übereinstimmung von gemessenen Werten für eine Reaktion 2. Ordnung im Fall a) reversible und im Fall b) irreversibel [91]	26
Abbildung 4-4: Reaktionsdiagramm für Reaktion ohne und mit Katalysator [10]	28
Abbildung 5-1: Autoklav, Heizhaube und Regelung des Apparates [98]	32
Abbildung 5-2: Laborhochdruckautoklav: A...Manometer, B...Rührantrieb, C...Rührbehälter, D...Probenahmeventil, E...Programmiereinheit [98]	34
Abbildung 5-3: Mehrzweckanlage: A...Vorlagebehälter, B...Vorwärmer=1.Reaktor (auf 140°C), C...Reaktor 2 (aufheizen auf Reaktionstemperatur), D: Reaktor 3, E...Flashbehälter, F...Probenahmestelle	35
Abbildung 5-4: Phasenverhältnis nach Befüllen bei T=30°C [10]	37
Abbildung 5-5: Phasenverhältnis bei Aufheizung auf 68°C [10]	37
Abbildung 5-6: Phasenverhältnis bei 130°C [10]	37
Abbildung 5-7: Phasenverhältnis bei 95°C [10]	37
Abbildung 5-8: Phasenverhältnis nach Befüllung bei T=30°C [10]	38
Abbildung 5-9: Trübung während Aufheizvorgang bei T=68°C [10]	38
Abbildung 5-10: Phasenverhältnis bei T=105°C [10]	39
Abbildung 5-11: Phasenverhältnis bei T=150°C [10]	39
Abbildung 5-12: Phasenverhältnis des Dreikomponentengemisches bei T=185°C [10]	39
Abbildung 5-13: Phasenverhältnis während des Aufheizens [10]	40
Abbildung 5-14: Phasenverhältnis bei 200°C [10]	40

Abbildung 5-15: Der Konzentrationsverlauf an FFA des Einsatzstoffes PFAD im Technikum bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$, einem 3-fachen molaren Überschuss an Methanol und einem Druck von $p=83\text{bar}_i$ und $p=70\text{bar}_i$	41
Abbildung 5-16: Gaschromatographische Analyse der Glyceride am Beispiel PFAD	43
Abbildung 5-17: Veresterung von Fettsäure mit Alkohol.....	46
Abbildung 5-18: Gegenüberstellung der Versuchsreihen mit NaOH als Katalysator in den Laborversuchen zur Umesterung von Raps- und Altspeiseöl	50
Abbildung 5-19: Gegenüberstellung der Versuchsreihen im Technikum mit unterschiedlicher NaOH-Konzentration zur Umesterung von Altspeiseöl bei konstanter Verweilzeit von $t=30$ min bei $T=230^{\circ}\text{C}$, $T=240^{\circ}\text{C}$ und $T=260^{\circ}\text{C}$	51
Abbildung 5-20: Gegenüberstellung der Versuchsreihen im Technikum mit konstanter NaOH-Menge bei Variation der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur zur Umesterung von Altspeiseöl... ..	52
Abbildung 5-21: Gegenüberstellung von MgO und NaOH als Katalysator für die Umesterung von Altspeiseöl im Technikum bei einer Reaktionstemperatur von $T=230^{\circ}\text{C}$ und einer Verweilzeit von $t = 30$ Minuten.....	53
Abbildung 5-22: Gegenüberstellung der Katalysatoren MgO 295, Mg-stearat Sigma Aldrich, Mg-stearat Merck und Mg-stearat P. Greven	54
Abbildung 5-23: Zeitliche Abnahme der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu PFAD von 3:1, 6:1 und 9:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$	58
Abbildung 5-24: Zeitliche Entwicklung der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu Trap Grease von 3:1 und 6:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$	59
Abbildung 5-25: Zeitliche Entwicklung der Konzentration an FFA bei den unterschiedlichen Verhältnissen von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei $T=260^{\circ}\text{C}$ und $T=230^{\circ}\text{C}$	60
Abbildung 5-26: Verlauf der Abnahme an FFA aller drei Veresterungsschritte bei Verweilzeiten von 120 min. bzw. 90 Minuten und einer Reaktionstemperatur von $T=70^{\circ}\text{C}$	62
Abbildung 5-27: Bestimmung der Reaktionsordnung am Beispiel der Laborhochdruckveresterung von PFAD nach der Differenzenmethode	63
Abbildung 5-28: Nullpunktverschiebung einer Reaktion zweiter Ordnung zur Beschreibung der Hochdruckveresterung von FFA	64
Abbildung 5-29: Übereinstimmung der Messwerte mit einer reversiblen Reaktion 2. Ordnung für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und einem 3-fach stöchiometrischen Überschuss an Methanol.....	65
Abbildung 5-30: Übereinstimmung der Messwerte mit einer irreversiblen Reaktion 2. Ordnung für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von $T=260^{\circ}\text{C}$ und einem 3-fach stöchiometrischen Überschuss an Methanol.....	65

Abbildung 5-31: Sigmoid Funktion zur Beschreibung der Aufheizkurve der Hochdruckveresterung im Laborautoklaven.....	67
Abbildung 5-32: Gegenüberstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Daten basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung für die Hochdruckveresterung der Rohstoffe PFAD, Trap Grease und Lipofit® im Labor bei T=260°C	68
Abbildung 5-33: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes PFAD bei einer Verweilzeit von t=30 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu PFAD von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C, T=230°C und T=210°C im Technikumsversuch....	70
Abbildung 5-34: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes PFAD bei einer Verweilzeit von t=60 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu PFAD von 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C, T=230°C und T=210°C im Technikumsversuch	72
Abbildung 5-35: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes Lipofit® bei einer Verweilzeit von t=60 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C, T=230°C und T=210°C im Technikumsversuch	72
Abbildung 5-36: Abnahme der Konzentration an FFA des Einsatzstoffes Lipofit® bei einer Verweilzeit von t=30 Minuten und bei einem stöchiometrischen Überschuss von MeOH zu Lipofit® von 3:1 und 6:1 bei Reaktionstemperaturen von T=260°C im Technikumsversuch	73
Abbildung 5-37: Darstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und modellierte Daten basierend auf einer Reaktion zweiter Ordnung bezüglich FFA für die Hochdruckveresterung der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® im Technikumsversuch	75
Abbildung 5-38: Arrhenius Diagramm für die Hochdruckveresterung des Einsatzstoffes PFAD bei Reaktionstemperaturen von T=210°C, T=230°C und T=260°C	77
Abbildung 5-39: Gegenüberstellung der Kinetikdaten der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von T=230°C (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)	78
Abbildung 5-40: Gegenüberstellung der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff PFAD bei einer Reaktionstemperatur von T=260°C (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)	79
Abbildung 5-41: Gegenüberstellung der Laborversuche aus Tabelle 5-18 mit den Technikumsversuchen aus Tabelle 5-23 für den Einsatzstoff Lipofit® bei einer Reaktionstemperatur von T=260°C (Linie), experimentell ermittelte Technikumsdaten (Symbol)	79
Abbildung 5-42: Abnahme der Konzentration an FFA der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® in der zweiten Laborhochdruckveresterungsstufe bei t=60 Minuten und T=260°C und einem 6-fachen Überschuss an Methanol in Bezug auf das Produkt aus der ersten Stufe.....	86

Abbildung 5-43: Abnahme der Konzentration an FFA des Gemisches aus PFAD und Lipofit® in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe bei T=230°C und T=260°C, Überschuss an Methanol von 3:1 und 6:1 und t=30 Minuten	88
Abbildung 5-44: Gegenüberstellung der Übereinstimmung von experimentell ermittelten und theoretisch berechneten Daten basierend auf einer Reaktion 2. Ordnung für die 2. Stufe der Laborhochdruckveresterung der Einsatzstoffe PFAD und Lipofit® bei T=260°C	89
Abbildung 5-45: Darstellung des Vergleiches von experimentell ermittelten und modellierten Daten basierend auf einer Reaktion zweiter Ordnung für die Technikumhochdruckveresterung des Einsatzstoffgemisches PFAD+Lipofit®	90
Abbildung 5-46: Abnahme der FFA Konzentration in der ersten Hochdruckstufe des Einsatzstoffes PFAD im Technikum bei T=240°C und T=260°C, stöchiometrischen Verhältnissen von 1,35:1 bis 3:1 von Methanol zu Öl und t= 23 bis 30 Minuten.....	96
Abbildung 5-47: Abnahme der Konzentration an FFA mit Ausgangskonzentration von 19Gew.-% an FFA in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von T=240°C im Technikumsversuch.....	99
Abbildung 5-48: Abnahme der Konzentration an FFA der Charge 13,5Gew.-% in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von T=240°C und T=260°C im Technikumsmaßstab.....	100
Abbildung 5-49: Verlauf des FFA Gehaltes der Chargen 19Gew.-% (o) und 13,5Gew.-% (Δ) in der zweiten Hochdruckveresterungsstufe mit Katalysator ab Erreichen der Reaktionstemperatur von T=240°C	100
Abbildung 5-50: Abnahme der Konzentration an FFA von PFAD in der ersten Hochdruckveresterungsstufe mit Katalysator bei Reaktionstemperaturen von T=210°C und T=230°C.....	104
Abbildung 5-51: Abnahme der Konzentration an FFA von PFAD in der 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator bei T=210°C, T=230°C und T=240°C und t=30 Minuten mit einer Startkonzentration von 12,6Gew.-% an FFA.....	105
Abbildung 5-52: Gegenüberstellung der ersten Hochdruckstufe der Veresterungsreaktion von PFAD mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von T=210°C und T=230°C	106
Abbildung 5-53: Gegenüberstellung der zweiten Hochdruckstufe der Veresterungsreaktion von PFAD mit und ohne Katalysator bei Reaktionstemperaturen von T=230°C und T=260°C	106
Abbildung 6-1: 2l Glasapparatur zur sauren Veresterung und basischen Umesterung im Labormaßstab	111
Abbildung 6-2: Apparatur für die saure Veresterung und basische Umesterung im Technikum, A... Öffnung für Feedzufuhr, B...Rührer (Impeller, d = 360mm, Geschwindigkeit: 0 bis 200U/min), C...Heizmantel (T _{max} =200°C), D...Auslassstutzen, Rührkesselinnendurchmesser=600mm, Füllhöhe=800mm	113
Abbildung 6-3: Destillationsanlage im Technikum der Fa. PDC in Grambach	115

Abbildung 6-4: Logistikdiagramm Biodieselherstellung kombinierter Prozess aus einstufigem Hochdruckprozess und saurer Vorveresterung und basischer Umesterung mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes	116
Abbildung 6-5: Logistikdiagramm Biodieselherstellung kombinierter Prozess aus zweistufigem Hochdruckprozess und basischer Umesterung mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes	117
Abbildung 6-6: Logistikdiagramm 2-stufiger Hochdruckprozess mit anschließender Destillation zur Aufreinigung des Produktes	117
Abbildung 6-7: Abnahme der Konzentration an FFA innerhalb von 120min Verweilzeit während der sauren Vorveresterung mit konzentrierter Schwefelsäure im Labormaßstab.....	118
Abbildung 6-8: Verlauf der Vorveresterung von PFAD mit Lipofit® und Altspeiseöl mit H ₂ SO ₄ im Technikumsmaßstab	121
Abbildung 6-9: Verlauf der Tri-, Di und Monoglyceride des Einsatzstoffes PFAD beider Hochdruckstufen im Technikumsmaßstab	123
Abbildung 7-1: Laboranlage im 2l Maßstab, Technikumsanlage für den kontinuierlichen Betrieb für einen Durchsatz von 36l/h, Design für eine Großanlage für einen kontinuierlichen Durchsatz von 25.000 bis 100.000jato.....	141
Abbildung 7-2: Abnahme an FFA während einer Verweilzeit von t=60 Minuten, 3-, 6- und 9-fachem stöchiometrischen Überschuss an Methanol und einer Reaktionstemperatur von T=260°C im Laborhochdruckautoklav.....	142
Abbildung 7-3: Gegenüberstellung der modellierten Kurve und der Messpunkte der Laborhochdruckveresterung von FFA	143
Abbildung 7-4: Abnahme der FFA in der zweiten Hochdruckstufe bei einer Reaktionstemperatur von T=260°C und einer Verweilzeit von t=60 Minuten im Laborhochdruckautoklav.....	144
Abbildung 7-5: Abnahme der FFA im Technikum bei T=260°C, T=230°C, T=210°C und t=30 Minuten, Gegenüberstellung der gemessenen und der modellierten Werte	145
Abbildung 7-6: Gegenüberstellung der ersten Hochdruckstufe der Veresterung von FFA mit und ohne Katalysator bei T=230°C und T=260°C und t=30 Minuten.....	145
Abbildung 7-7: Abnahme der FFA mit und ohne Katalysator bei T=230°C und T=260°C, bei t=20 und t=40 Minuten.....	146
Abbildung 8-1: Analysenspezifikation PFAD der Firma Van Wijk & Olthuis	3

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Vergleich der chemisch – physikalischen Eigenschaften von RME (nach herkömmlichem Verfahren), FAME (nach Hochdruckverfahren), Rapsöl und Diesel mit den Biodieselnormen [10]	5
Tabelle 2-1: Bedingungen für die überkritische und herkömmliche Umesterung und Veresterung [48].....	11
Tabelle 4-1: Stoffwerte der verwendeten Katalysatoren [74] - [85]	18
Tabelle 4-2: Stoffdaten von Methanol [3] - [86]	19
Tabelle 4-3: Stoffdaten für Rapsölmethylester [10].....	20
Tabelle 4-4: Stoffwerte die Fettsäuremethylester nach der Norm DIN EN 14214 erfüllen muss [88].....	22
Tabelle 4-5: Zusammenhang zwischen dem Reaktionsablauf und der Freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$ sowie der Gleichgewichtskonstante K [92].....	26
Tabelle 5-1: Hauptbestandteile des 250ml Hochdruckautoklaven [97].....	32
Tabelle 5-2: Hauptbestandteile des 2l Hochdruckautoklaven [99].....	33
Tabelle 5-3: Stoffdaten von Methanol aus der Stoffdatenbank des Programmes AspenPlus V7.0	34
Tabelle 5-4: Hauptkomponenten der Mehrzweckanlage der Firma PDC in Grambach [10].....	36
Tabelle 5-5: FFA Verlauf des Einsatzstoffes PFAD in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und Verweilzeiten bei $p=83\text{bar}_u$ und $p=70\text{bar}_u$	41
Tabelle 5-6: Hauptkomponenten der Versuchsanlage für die Lösungsmittelabtrennung am Rotavapor	42
Tabelle 5-7: Reagenzien für die Bestimmung der FFA und NZ	42
Tabelle 5-8: Report der gaschromatographischen Analyse der Glyceride am Beispiel PFAD	44
Tabelle 5-9: Reaktionsbedingungen zu den Versuchsreihen P1 bis P5 zur Hochdruckveresterung der Rohstoffe PFAD und Lipofit®	47
Tabelle 5-10: Versuchsbedingungen der Laborversuche mit Katalysator NaOH als Alternative zu MgO	49
Tabelle 5-11: Versuchsbedingungen der Technikumsversuche mit Katalysator NaOH als Alternative zu MgO zur Umesterung von Altspeiseöl.....	50
Tabelle 5-12: Gegenüberstellung der Analysenergebnisse der Hochdruckversuche mit MgO und Mg-stearat als Katalysator	55
Tabelle 5-13: Langzeitversuch bei einer Verweilzeit von eineinhalb und drei Stunden: Katalysator: Mg-stearat	56
Tabelle 5-14: Versuchsbedingungen für die Laborversuche zur Veresterung von PFAD, Trap Grease und Lipofit® mit Methanol im 2l Hochdruckautoklaven	57
Tabelle 5-15: Versuchsbedingungen für die Laborversuche zur sauren Veresterung des 1:1 Gemisches aus PFAD und Lipofit® bei $p=1,013\text{bar}$ und $T=70^\circ\text{C}$	61
Tabelle 5-16: Abnahme der FFA in drei Veresterungsschritten bei Verweilzeiten (VZ) von $t=120\text{ min.}$ bzw. $t=90\text{ Minuten}$ und einer Reaktionstemperatur von $T=70^\circ\text{C}$	61

Tabelle 5-17: Gleichgewichtsumsätze X_{Glg} und Gleichgewichtskonstanten K_{Glg} für die Hochdruckveresterung von PFAD, Trap Grease und Lipofit® im Labor, $c_{FFA,0}$ =Ausgangskonzentration, $c_{FFA,Glg}$ =Gleichgewichtskonzentration	66
Tabelle 5-18: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für alle Versuche im Labor für eine Reaktion 2. Ordnung.....	68
Tabelle 5-19: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für eine Reaktion 2. Ordnung für Versuche im Hochdruckautoklaven bei $T=230^\circ\text{C}$ und $T=260^\circ\text{C}$ und unter Standardbedingungen bei $p=1,013\text{bar}$ und $T=70^\circ\text{C}$	69
Tabelle 5-20: Prozessbedingungen für die Technikumsversuche zur Veresterung von PFAD und Lipofit®	70
Tabelle 5-21: Gleichgewichtsumsätze und Gleichgewichtskonstanten für die Hochdruckveresterung von PFAD im Technikum	74
Tabelle 5-22: Gleichgewichtsumsätze und Gleichgewichtskonstanten für die Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® im Technikum	75
Tabelle 5-23: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die Versuche im Technikum für eine quasi irreversible Reaktion 2. Ordnung.....	76
Tabelle 5-24: Gleichgewichtskonstante K und Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ der Hochdruckveresterung von PFAD, Lipofit® und Trap Grease aus Versuchsergebnissen im Labormaßstab und im Technikumsmaßstab	81
Tabelle 5-25: Versuchsbedingungen der Technikumsversuche von Lipofit® zur Untersuchung der Bildung von Zersetzungsprodukten während der Reaktion	82
Tabelle 5-26: Analysen des eingesetzten Methanols bzw. des überschüssigen Methanols nach der Reaktion, a) $t=30\text{ min.}$, b) $t=60\text{ min.}$	83
Tabelle 5-27: Analysen des bei der Hochdruckveresterung erhaltenen Produktes, a) $t=30\text{ min.}$, b) $t=60\text{ min.}$...	83
Tabelle 5-28: Versuchsbedingungen für die 2-stufigen Laborhochdruckveresterungsversuche von PFAD und Lipofit®	85
Tabelle 5-29: Versuchsbedingungen der 2-stufigen Technikumshochdruckveresterung des Reaktionsgemisches PFAD und Lipofit®	87
Tabelle 5-30: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die Versuche im Labor für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung.....	90
Tabelle 5-31: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die 2. Hochdruckstufe im Technikum bei $t=30\text{ min.}$ für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung	91
Tabelle 5-32: FFA Konzentration der 1. Stufe der HD-Veresterung berechnet auf Basis der Kinetikdaten aus den Technikumsversuchen PFAD und Lipofit® bei $T=260^\circ\text{C}$ und MeOH zu Öl = 3:1 bei $t=15\text{ Minuten}$.	92
Tabelle 5-33: Experimentell ermittelte Konzentration an FFA der 1. Stufe der 2-stufigen Hochdruckveresterung von PFAD und Lipofit® bei $T=260^\circ\text{C}$ und MeOH zu Öl = 3:1 bei $t=15\text{ Minuten}$	92

Tabelle 5-34: Theoretische FFA Konzentration der HD-Veresterung 2. Stufe mit den Kinetikdaten aus den Technikumsversuchen PFAD und Lipofit® bei T=260°C und MeOH zu Öl = 3:1 bei t= 20 Minuten	93
Tabelle 5-35: Versuchsbedingungen für die optimierte 2-stufige Hochdruckveresterung des Einsatzgemisches Lipofit® und PFAD	93
Tabelle 5-36: FFA Konzentration der 2. Stufe der Hochdruckveresterung der beiden Rohstoffe PFAD und Lipofit® in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen	94
Tabelle 5-37: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentrationen von PFAD im Technikum für die erste Hochdruckstufe	95
Tabelle 5-38: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 2. Hochdruckveresterungsstufe mit Startwert 10,5Gew.-% FFA	97
Tabelle 5-39: Versuchsbedingungen und FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 2. Hochdruckveresterungsstufe mit Startwert 13Gew.-% FFA 2-stufige Technikumhochdruckveresterung mit Katalysator in der 2. Stufe	97
Tabelle 5-40: Versuchsbedingungen und Endkonzentration an FFA nach der zweiten Hochdruckveresterungsstufe im Technikum mit und ohne Katalysator	98
Tabelle 5-41: Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E_A für die 2. Hochdruckstufe im Technikum bei T=240°C und t=30 min. für eine irreversible Reaktion 2. Ordnung	101
Tabelle 5-42: Gegenüberstellung des Fettsäuremuster von dem unbehandelten Rohstoff PFAD (PFAD neu FEED) mit dem einstufig HD-veresterten PFAD (PFAD-F-2S-3) und dem zweistufig HD-veresterten PFAD (PFAD-P-2S-3)	102
Tabelle 5-43: FFA Endkonzentration des Einsatzstoffes PFAD in der 1. und 2. Hochdruckveresterungsstufe im Technikum in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen	103
Tabelle 5-44: Gegenüberstellung der Aktivierungsenergie E_A und des Häufigkeitsfaktors A der Hochdruckveresterung mit und ohne Katalysator in der 1. und 2. Technikumhochdruckstufe bei T=210°C, T=230°C und T=260°C und t=30 Minuten und t=20 Minuten	107
Tabelle 6-1: Kenndaten des Vakuumsystems der Destillationsanlage im Technikum [10]	115
Tabelle 6-2: Versuchsbedingungen der einstufigen sauren Vorveresterung im Labor mit 98%iger Schwefelsäure	118
Tabelle 6-3: Versuchsbedingungen der 2-stufigen basischen Umesterung im Labor mit Kaliumhydroxid	119
Tabelle 6-4: Versuchsbedingungen für die einstufige saure Vorveresterung mit 98%iger Schwefelsäure im Technikumsmaßstab	120
Tabelle 6-5: Versuchsbedingungen für die 2-stufige basische Umesterung mit KOH als Katalysator im Technikumsmaßstab	120
Tabelle 6-6: FFA- und Glycerid-Endkonzentration und Methylestergehalt des Einsatzstoffes PFAD in der ersten und zweiten Hochdruckveresterungsstufe in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen	122

Tabelle 6-7: Verlauf der Tri-, Di- und Monoglyceridgehalte des Einsatzstoffes PFAD in der zweiten Hochdruckstufe im Technikumsmaßstab	122
Tabelle 6-8: Gegenüberstellung der Norm und der Produktqualität aus der zweiten Hochdruckveresterungsstufe eines Gemisches von PFAD und Lipofit® bzw. dem Produkt aus dem kombinierten Prozess	124
Tabelle 6-9: Analysenergebnisse der Destillation von PFAD mit Lipofit® und Altspeiseöl nach dem kombinierten Prozess.....	125
Tabelle 6-10: Analysenergebnisse für die Destillation von 1-stufig hochdruckverestertem PFAD über die KD .	126
Tabelle 6-11: Versuchsbedingungen für die Destillation von 2-stufig hochdruckverestertem PFAD in der KD..	127
Tabelle 6-12: Gegenüberstellung der Analysen der Destillatproben und der Biodieselnorm DN 14214.....	127
Tabelle 6-13: Betriebsdaten für die Destillation von zweistufig hochdruckver- und -umgeestertem Gemisch aus Altspeiseöl und PFAD im Fallfilmverdampfer	129
Tabelle 6-14: Analysen der Destillatprobe von hochdruckverestertem PFAD und Altspeiseöl	129
Tabelle 6-15: Daten der Destillation im Fallfilmverdampfer von zweistufig hochdruckverestertem PFAD.....	131
Tabelle 6-16: Analysen der Destillate von Ansatz 1 und Ansatz 2 der Langzeitversuche des Rohstoffes PFAD .	131
Tabelle 6-17:Wassergehalt der Produkt- und Methanolproben der 1. und 2. Stufe der Hochdruckveresterung von PFAD mit MgO als Katalysator	132
Tabelle 6-18: Versuchsbedingungen für die Destillation von überschüssigem Methanol.....	133
Tabelle 6-19: Einstellungen und Analysenergebnisse aus der Destillation von überschüssigem Methanol.....	134
Tabelle 6-20: Komponentenbilanz von Feed F1, Destillat D5 und Sumpf der Destillation von überschüssigem Methanol aus dem Hochdruckprozess	135
Tabelle 6-21: Versuchsbedingungen für die Langzeitversuche mit Altspeiseöl/PFAD und reinem PFAD mit Katalysator im Technikumsmaßstab.....	136
Tabelle 6-22: Einfluss der Methanolmenge auf die Stoffeigenschaften der Methanol-Ölsäure-Mischung und somit auf die Reynoldszahl bei einem konstanten Durchfluss von 3800kg/h Öl bei T=200°C	138
Tabelle 6-23: Einfluss der kinematischen Viskosität des eingesetzten Rohöles auf die Reynoldszahl mit AspenPlus Stoffdaten ohne Verwendung von Methanol bei T=200°C	138
Tabelle 6-24: Kennzahlen zur Berechnung des Umsatzes.....	139
Tabelle 6-25: Berechnung des Umsatzes in Abhängigkeit der Länge des Rohrreaktors und Vergleich von turbulentem und laminarem Strömungsrohr	140
Tabelle 8-1: GC-Analysenergebnisse zu NaOH als Alternative zu MgO im 2l Hochdruckautoklav bei T=230°C.....	5
Tabelle 8-2: GC-Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C	6
Tabelle 8-3: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C, T=240°C und T=260°C.....	7
Tabelle 8-4: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=220°C und T=240°C	8
Tabelle 8-5: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C und T=260°C	9

Tabelle 8-6: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg MgO/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	9
Tabelle 8-7: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg MgO/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min, * Apparatur undicht.....	9
Tabelle 8-8: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	9
Tabelle 8-9: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 3kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	10
Tabelle 8-10: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 8kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	10
Tabelle 8-11: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 12kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	10
Tabelle 8-12: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=1,5h	10
Tabelle 8-13: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=3h	10
Tabelle 8-14: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 12kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min	10
Tabelle 8-15: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von PFAD ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei V1 und V7 ist 3:1, bei V5 und V8 6:1 und bei V9 und V4 9:1.....	11
Tabelle 8-16: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von PFAD ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=230°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei V6 = 3:1.....	11
Tabelle 8-17: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von Lipofit® ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei Lipo I = 3:1, bei Lipo II = 6:1, Lipo III = 6:1 und T=260°C.....	11
Tabelle 8-18: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von Trap Grease ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei TGW I = 3:1, bei TGW II = 6:1, TGW II = 6:1 und T=260°C.....	12
Tabelle 8-19: FFA-Verlauf der Vorveresterung von 50:50 Gew.-% PFAD + Lipofit® Gemisch unter Standardbedingungen	12
Tabelle 8-20: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD	13
Tabelle 8-21: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von Lipofit®	13
Tabelle 8-22: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD und Lipofit	13

Tabelle 8-23: GC Analysenergebnisse zu 2. Stufe der Laborhochdruckveresterung von Lipofit® und PFAD bei T=260°C und VZ = 60 min ohne Katalysator und einem stöchiometrischen Verhältnis von MeOH:Einsatzstoff = 6:1	14
Tabelle 8-24: GC Analysenergebnisse zur 2. Stufe der Technikumshochdruckveresterung eines PFAD-Lipofit® Gemisches.....	14
Tabelle 8-25: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=260°C	14
Tabelle 8-26: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=240°C	14
Tabelle 8-27: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C	15
Tabelle 8-28: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C	15
Tabelle 8-29: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C	15
Tabelle 8-30: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C	15
Tabelle 8-31: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator.....	16
Tabelle 8-32: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator.....	16
Tabelle 8-33: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=240°C mit Katalysator.....	16
Tabelle 8-34: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator, * aus 1. Stufe da nach 1. Stufe nicht abgetrennt	17
Tabelle 8-35: FFA Verlauf der sauren Vorveresterung im Labor	17
Tabelle 8-36: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V1	18
Tabelle 8-37: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V2	18
Tabelle 8-38: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V3	19
Tabelle 8-39: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V4	19
Tabelle 8-40: Massenbilanz der einstufigen Umesterung des Gemisches aus 2-stufig hochdruckverestertem PFAD und Lipofit, Versuch V7	20

Tabelle 8-41: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u. Lipofit®, Versuch V9	20
Tabelle 8-42: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u. Lipofit®, Versuch V10	20
Tabelle 8-43: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u. Lipofit®, Versuch V11	21
Tabelle 8-44: FFA Verlauf des 2stufig veresterten Gemisches aus 1stufig hochdruckverestertem PFAD+Lipofit®, Altspeiseöl und FFA-Phase	21
Tabelle 8-45: Massenbilanz der zweistufigen Vorveresterung und zweistufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase	21
Tabelle 8-46: FFA Verlauf des 2stufig veresterten Gemisches aus 1stufig hochdruckverestertem PFAD+Lipofit®, Altspeiseöl ohne FFA	22
Tabelle 8-47: Massenbilanz der zweistufigen Vorveresterung und zweistufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl ohne FFA-Phase	22

8 Anhang

8.1 Stoffdaten der Chemikalien

Magnesiumstearat

Systematischer Name (IUPAC): Magnesium octadecanoate

Summenformel: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2]_2\text{Mg}$

Molmasse: 591,24g/mol

Farbe/ Form: weißes Pulver

Hersteller Produktinformationen:

Sigma Aldrich 2007:

Beilstein Registrierungsnummer: 3919702

Qualität: technisch rein

CAS Nummer: 557-04-0

P. Greven:

Qualität: Liga Magnesiumstearat technisch rein

Produktbeschreibung: direkt umgesetztes Magnesiumstearat

FFA [Gew.-%] max. 2

Ges. Asche [Gew.-%] 6,3-8,3

Feuchte [Gew.-%] max. 6

Schüttgewicht [g/l] 250

Schmelzpunkt [°C] 140-160

Merck:

Qualität: technisch rein

CAS Nummer: 557-04-0

Schmelzpunkt [°C] 140

pH-Wert in Wasser 7

Säurezahl 195-210

Spezifische Oberfläche [m²/g] 5-12

Palmitin-/Stearinsäure [Gew.-%] ≥95

Chloride [Gew.-%] ≤ 0.10

Sulfate [Gew.-%] ≤ 0.3

Schwermetalle [Gew.-%] ≤ 0.0020

Cadmium [Gew.-%] ≤ 0.0001

Nickel [Gew.-%] ≤ 0.00050

Blei [Gew.-%] ≤ 0.0005

Magnesiumoxid

Systematischer Name (IUPAC): Magnesiumoxid

Summenformel: MgO

Molmasse: 40,32g/mol

Farbe/ Form: weißes Pulver

Hersteller Produktinformationen:

Magnesia GmbH MgO 295

Qualität: schwer, chemisch rein

Batch Nr.: 2508295

Herstelldatum: 06/2008

Chemische Analyse:

Parameter	Einheit	Standard
MgO (auf geglähter Basis)	%	min. 99,0
CaO	%	max. 0,45
SiO ₂	%	max. 0,04
Fe ₂ O ₃	%	max. 0,03
Al ₂ O ₃	%	max. 0,015
Chlorid (Cl)	%	max. 0,25
SO ₄	%	max. 0,25
Na ₂ O	%	max. 0,1
K ₂ O	%	max. 0,04
Glühverlust (900 °C)	%	max. 7,0
Spezifische Oberfläche (BET)	m ² /g	-

Die vorstehenden Angaben entbinden den Käufer nicht von der Durchführung einer Eingangskontrolle.

Natriumhydroxid (Fluka 2008):

Qualität: purum p. a.

Assay: ≥ 98,0% (T)

Form: Perlen (klein)

Verunreinigung insgesamt: ≤ 0,5% Natriumcarbonat (Na₂CO₃)**Kaliumhydroxid (Sigma Aldrich 2008):**

Qualität: technisch rein

Assay: ≥ 85%

Form: Pulver

Verunreinigung insgesamt: ≤ 0,002% Schwermetalle (als Pb)

≤ 1,0% K₂CO₃

Schwefelsäure (Sigma Aldrich 2008):

Beschreibung	Nominell 95-98% H ₂ SO ₄
Besoldungsgruppe	puriss. p. a.
Assay	95-97% (T)

Palm Fatty Acid Distillate PFAD:

Van Wijk & Olthuis

Analyses:

Moisture	max 0,50	%
Impurities	max 0,50	%
Unsaponifiability	min 97	%
F.F.A.	70 – 90	%
Peroxide Value	max 5	meq O ₂ /kg
Elutable	min 85	%
Iodine Value	55 – 60	jag
Melting Point	42 – 46	°C

Fatty Acid Composition (%):

C8:0	Caprylic acid	max 0,2	%
C10:0	Capric acid	max 0,2	%
C12:0	Lauric acid	max 2,0	%
C14:0	Myristic acid	max 1,5	%
C16:0	Palmitic acid	42 – 48	%
C16:1	Palmitoleic acid	max 0,5	%
C18:0	Stearic acid	3,5 – 5,0	%
C18:1	Oleic acid	34 – 37	%
C18:2	Linoleic acid	8 – 11	%
C18:3	Linoleic acid	max 1,0	%
C20:5+C22:6		max 0,5	%

Abbildung 8-1: Analysenspezifikation PFAD der Firma Van Wijk & Olthuis

Eingangsanalyse PFAD, Trap Grease und Lipofit:

Rohstoff	-	Trap Grease	Lipofit®	PFAD	ASÖ Arnoldstein
Freie Fettsäuren	Gew.%	83,36	91,22	87,6	2,24
Unverseifbares	Gew.%	0,99	1,55	2,18	0,9
Fettsäuremuster	-	s. unten	s. unten	s. unten	s. unten
Polymeranteil	Gew.%	n.a	<0,1	< 0,1	5,2
Gesamtfettsäuren	Gew.%			96,7	92,82
Polyethylen	mg/kg	126*	< 1		
Feststoffanteil	Gew.%	0,89	0,16	0,01	0,056
Dichte; 15°C	g/cm ³	* möglicherweise handelt es sich nicht um PE sondern um andere Bestandteile die sich in Perchlorethylen lösen		0,8523	2
Viskosität; 40°C	mm ² /s			7,74	
Methylestergehalt	Gew.%				
Flammpunkt	°C			208	
Schwefel	ppm	68	199	18	
Wasser	ppm	15,50%	7400	1800	0,58
Phosphor	ppm	10	26	8	12
Caprinsäure (C10:0)	Gew.%				0,09
Laurinsäure (C12:0)	Gew.%		0,35	0,15	0,09
Myristinsäure (C14:0)	Gew.%	0,55	1,06	1,04	0,32
Myristoleinsäure (C14:1)	Gew.%		0,09		
Palmitinsäure (C16:0)	Gew.%	14,77	12,22	43,18	12,34
Palmitoleinsäure (C16:1)	Gew.%	1,45	1,98	0,16	0,3
Margarinsäure (C17:0)	Gew.%	0,17	0,2	4,29	
Stearinsäure (C18:0)	Gew.%	5,61	4,3	35,93	4,32
Ölsäure (C18:1)	Gew.%	36,64	41,39	9,68	39,89
Linolsäure (C18:2)	Gew.%	34,08	32,33	0,35	39,23
Linolensäure (C18:3)	Gew.%	5,49	4,61	0,36	2,1
Arachinsäure (C20:0)	Gew.%	0,31	0,29	0,09	0,35
Gadoleinsäure (C20:1)	Gew.%	0,78	1,05		0,44
Behensäure (C22:0)	Gew.%	0,15	0,12		
nicht identifiziert	Gew.%	---			0,58

Recyclingmethanol Arnoldstein:

Rec.Methanol Arnoldstein (EJe) = Ausgangsprodukt

%

1,4

Wasser

93,8

Methanol (GC-FID)

4,8

Rest

Aufschlüsselung des Restes:

0,08

Ethanol

0,08

Dodecansäure-ME

0,14

Penten

0,10

Tetradecansäure-ME

0,30

Essigsäure-ME

0,98

Hexadecansäure-ME

0,05

Propansäure-ME

1,54

Öl- und Linolsäure-ME

0,88

Buttersäure-ME

0,18

Octadecansäure-ME

0,04

Hexansäure-ME

0,38

Summe restliche Anteile

0,05

Glycerin

Dichte: 0.7984 g/ml

8.2 Ergänzende Analysenergebnisse

8.2.1 NaOH als Alternative zu MgO im 2l Hochdruckautoklav

20 min bei 230°C						
0,18% NaOH, 11:1, Raps						
	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NL-1-4	0	0,36	97,17	0,06	0,1	2,07
NL-1-5	4	0,31	96,26	0,03	0,09	2,14
NL-1-6	8	0,29	96,75	0,03	0,1	2,41
NL-1-7	12	0,26	95,38	0,02	0,11	2,41
NL-1-8	20	0,31	95,23	0,02	0,09	2,21
0% NaOH, 11:1, Raps						
	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NL-2-4	0	0,54	1,82	nicht aus-	nicht aus-	nicht aus-
NL-2-5	4	0,66	1,93	wertbar	wertbar	wertbar
NL-2-6	8	0,74	2,17	Tri- u.Di	Tri- u.Di	Tri- u.Di
NL-2-7	12	0,87	2,59	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
NL-2-8	20	1,14	4,1			
0,18% NaOH, 11:1, AÖ						
	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NL-3-4	0	0,86	64,25	6,90	8,89	9,23
NL-3-5	4	0,67	83,89	1,32	2,04	5,80
NL-3-6	8	0,42	87,82	0,32	0,39	1,76
NL-3-7	12	0,49	86,92	0,11	0,19	2,62
NL-3-8	20	0,38	95,52	0,00		
0% NaOH, 11:1, AÖ						
	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NL-4-4	0	1,89	2,86	nicht aus-	nicht aus-	nicht aus-
NL-4-5	4	1,97	9,13	wertbar	wertbar	wertbar
NL-4-6	8	2,15	4,48	Tri- u.Di	Tri- u.Di	Tri- u.Di
NL-4-7	12	2,24	5,06	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
NL-4-8	20	2,44	6,85			
0,13% NaOH, 6:1, AÖ						
	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NL-5-4	0	1,16	34	nicht aus-	nicht aus-	nicht aus-
NL-5-5	4	1,10	49,73	wertbar	wertbar	wertbar
NL-5-6	8	1,10	65,78	Tri- u.Di	Tri- u.Di	Tri- u.Di
NL-5-7	12	1,02	76,39	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
NL-5-8	20	0,63	90,76			

Tabelle 8-1: GC-Analysenergebnisse zu NaOH als Alternative zu MgO im 2l Hochdruckautoklav bei T=230°C

8.2.2 NaOH als Alternative zu MgO im Technikum

Feed	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT-1-F-2-0		4	6,54	72,8	16	0,7
0,0Gew% Kat						
NT-1-P-2-1, 230°C	0	3,79	12,33	65,42	19,1	1,9
NT-1-P-2-2	5	3,88	15,03	59	22	3,2
NT-1-P-2-3	10	3,49	16,96	51	24,5	5
NT-1-P-2-4	15	3,79	23,94	46,5	25,2	6,1
NT-1-P-2-5	20	3,56	26,68	41,6	26	7,9
0,02Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT-2-P-2-1, 230°C	0	4,01	17,92	55,1	22,1	4,3
NT-2-P-2-2	5	3,71	23,64	45,4	24,6	7
NT-2-P-2-3	10	3,21	26,87	37,9	25,5	9,3
NT-2-P-2-4	15	3,14	31,89	31,8	24,9	11,8
NT-2-P-2-5	20	3,09	34,29	30,2	24,2	12,1
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT-3-P-2-1, 230°C	0	3,85	22,6	48,3	22	6,4
NT-3-P-2-2	5	3,57	31,21	35,7	23,7	10,1
NT-3-P-2-3	10	3,02	38,71	24,8	22,2	13,4
NT-3-P-2-4	15	2,7	47,27	18,6	19,4	15,6
NT-3-P-2-5	20	2,45	59,6	11,1	14,9	15,6
0,02Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT5-P-2-1, 230°C	0	3,65	19,15	50	23,2	5,6
NT5-P-2-2	7,5	3,45	26,75	39,1	24,6	8,8
NT5-P-2-3	15	3,37	34,33	29,9	24,5	11,5
NT5-P-2-4	22,5	3,33	39,54	26,9	22,9	12,8
NT5-P-2-5	30	3,23	41,43	25,5	21,7	13,5
0,05Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT6-P-2-1, 230°C	0	4,13	19,52	48,2	24,3	5,8
NT6-P-2-2	7,5	3,56	30,22	34	24,2	10,6
NT6-P-2-3	15	2,97	42,17	23,1	20,8	13,7
NT6-P-2-4	22,5	2,39	57,7	9,2	13,8	15,4
NT6-P-2-5	30	2,13	67,7	5,3	10,3	14,8
0,05Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT7-P-2-1	0	3,57	21,16	50,2	21,1	5,1
NT7-P-2-2	5	3,61	26,07	37,9	23,7	9,2
NT7-P-2-3	10	3,38	31,62	32,2	23,6	11,2
NT7-P-2-4	15	3,46	40,36	26,5	22,9	12,9
NT7-P-2-5	20	3,07	42,98	21,1	20,5	14

Tabelle 8-2: GC-Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C

0,05Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT8-P-2-1, 260°C	0	3,18	39,15	11,63	22,9	11,63
NT8-P-2-2	7,5	2,19	63,31	8	12,1	14,4
NT8-P-2-3	15	1,53	77,47	3,1	6,7	11,2
NT8-P-2-4	22,5	2,11	84,42	1	4,3	8,6
NT8-P-2-5	30	1,17	89,74	<0,1	2,9	7,6
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT9-P-2-1, 230°C	0	3,48	32,45	39,1	22,2	7,1
NT9-P-2-2	7,5	3,03	39,04	26,4	21,7	12,4
NT9-P-2-3	15	2,74	51,68	16,4	16,7	14,3
NT9-P-2-4	22,5	2,1	72,42	4,1	8,8	13,9
NT9-P-2-5	30	1,79	76,44	2,7	4,71	12,4
0,08Gew.-%	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT10-P-2-1, 230°C	0	3,84	30,53	42,6	21	7,4
NT10-P-2-2	5	3,71	40,07	29,5	22,7	11,2
NT10-P-2-3	10	3,39	46,79	22,3	21	13,9
NT10-P-2-4	15	3,11	55,68	14,6	17,9	15,4
NT10-P-2-5	20	2,68	64,89	7,9	12,7	15,3
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT11-P-3-1, 260°C	0	2,4	50,8	12,8	16,2	14,6
NT11-P-3-2	7,5	0,95	75,52	2,1	5,9	10,6
NT11-P-3-3	15	1,27	83,75	1	4,4	9,2
NT11-P-3-4	22,5	1,18	83,91	0,5	4	8,1
NT11-P-3-5	30	1,01	89,1	<0,1	2,4	6,8
0,25Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT12-P-2-1, 240°C	0	2,28	57,91	8,5	12,1	13,8
NT12-P-2-2	7,5	2,24	72,42	2,4	5,9	10,3
NT12-P-2-3	15	1,83	81,07	1,3	4,5	7,8
NT12-P-2-4	22,5	1,83	84,74	1,3	4,4	7,5
NT12-P-2-5	30	1,75	82,88	1,2	4,3	7,8
0,25Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT13-P-2-1, 240°C	0	1,8	72,38	2,8	6,4	11,1
NT-13-P-2-2	10	1,8	82,39	0,5	3,3	7
NT-13-P-2-3	20	1,73	84,55	<0,1	3,2	6,9
NT-13-P-2-4	30	1,75	88,12	<0,1	2,5	6,1
NT-13-P-2-5	40	1,67	87,02	<0,1	2,1	5,9

Tabelle 8-3: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C, T=240°C und T=260°C

0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT14-P-1-1, 220°C	0	3,9	31,14	32,2	21,7	9,6
NT-14-P-1-2	10	3,5	44,11	16,3	17,8	14,4
NT-14-P-1-3	20	2,9	56,75	7,1	11,9	15,5
NT-14-P-1-4	30	2,9	65,64	3,9	8,7	15,2
NT-14-P-1-5	40	2,2	69,98	2,4	6,6	13,1
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT15-P-1-1, 220°C	0	5,1	13,54	47	25,2	6,3
NT-15-P-1-2	7,5	4,5	26,16	32,5	24,9	11,7
NT-15-P-1-3	15	3,9	38,06	19,5	21,4	15,8
NT-15-P-1-4	22,5	3,2	47,73	10,8	16,3	17,1
NT-15-P-1-5	30	2,8	53,96	7,4	12,5	16,2
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT16-P-1-1, 220°C	0	5,5	9,74	59,6	22,5	3,4
NT-16-P-1-2	5	4,5	19,62	45,8	25,5	7,1
NT-16-P-1-3	10	4	26,85	35,4	25,3	10,6
NT-16-P-1-4	15	4,4	30,3	29,6	23,6	12,7
NT-16-P-1-5	20	4,2	33	26,1	21,9	14,1
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT14-P-2-1, 240°C	0	3,2	43,22	18,2	18,7	12,3
NT-14-P-2-2	10	2,6	63,26	4,4	9,2	13,9
NT-14-P-2-3	20	1,7	77,03	0,7	4,2	9,3
NT-14-P-2-4	30	1,6	81,03	<0,1	2,7	7,6
NT-14-P-2-5	40	1,5	83,26	<0,1	2,5	7,4
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT15-P-2-1, 240°C	0	4,3	23,15	34,6	25,5	10,8
NT-15-P-2-2	7,5	3,7	42,34	16,2	19,2	15,7
NT-15-P-2-3	15	3,3	48,7	12,6	15,6	14,9
NT-15-P-2-4	22,5	2,4	66,67	4,4	8	12,2
NT-15-P-2-5	30	1,8	77,03	1,3	4,2	9,6
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT16-P-2-1, 240°C	0	4,61	21,73	41,7	23,6	8
NT-16-P-2-2	5	4,18	32,34	25,7	22,8	13,5
NT-16-P-2-3	10	3,65	46,22	12,3	17,2	16,6
NT-16-P-2-4	15	3,36	58,99	6,8	12,2	16,7
NT-16-P-2-5	20	2,66	68,45	2,5	7,2	14,1

Tabelle 8-4: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=220°C und T=240°C

0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
NT-14-P-3-1	0	2,71	57,74	5,9	11,5	15,6
NT-14-P-3-2	10	2,05	71,7	1,6	5,6	12,2
NT-14-P-3-3	20	1,73	77,47	0,8	4	10,1
NT-14-P-3-4	30	1,53	82,27	<0,1	2,4	8,7
NT-14-P-3-5	40	1,53	85,05	<0,1	2,4	9,1
0,08Gew.-% Kat	VZ[min]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
LV-3-P-2-1, 230°C	0	4,2	36,3	18,5	8,8	4
LV-3-P-2-2	7,5	2,9	63,7	4,4	3,6	5,3
LV-3-P-2-3	15	2,4	73,5	0,7	1,2	4,2
LV-3-P-2-4	22,5	2,4	76,3	0,2	0,7	3,8
LV-3-P-2-5	30	2,3	76,3	0,1	0,5	3,7

Tabelle 8-5: GC Analysenergebnisse NaOH als Alternative zu MgO im Technikum bei T=230°C und T=260°C

8.2.3 Magnesiumstearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
MgO 295 V 1	1,3	6,6	18,9	45,4	21,7	6,0
MgO 295 V 2	1,3	6,6	22,8	40,8	22,3	6,1

Tabelle 8-6: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg MgO/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
MgO 295 V 3	Nicht nachweisbar	1,7	74,4	4,5	7,3	12,1
MgO 295 V 4	Nicht nachweisbar	1,1	78,3	3,7	6,5	10,4
MgO 295 V 5	Nicht nachweisbar	0,7	83,4	1,6	5,1	9,1
MgO 2933 V1*	Nicht nachweisbar	0,7	63,5	4,9	13,0	17,8
MgO 2933 V2	Nicht nachweisbar	0,8	78,6	2,1	6,3	12,1
MgO 2933 V3	Nicht nachweisbar	0,7	76,4	2,3	6,9	13,7
MgO 2933 V4	Nicht nachweisbar	3,16	70,34	3,5	8,2	14,8
MgO 293 V1	1,4	6,3	25,8	36,9	22,0	7,6
MgO 293 V2	2,5	6,3	24,7	36,5	22,0	8,0

Tabelle 8-7: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg MgO/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min, * Apparatur undicht

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew.-%]	Di [Gew.-%]	Mono [Gew.-%]
Mgst. S. Aldrich	Nicht nachweisbar	5,7	72,0	5,7	8,9	13,1
Mgst. P. Greven	Nicht nachweisbar	0,48	74,0	6,0	5,3	8,7

Tabelle 8-8: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
Mgst. P.Greven 1	Nicht nachweisbar	0,6	59,4	13,6	13,2	13,2
Mgst. P.Greven 2	Nicht nachweisbar	0,6	61,3	12,8	12,4	12,8
Mgst. P.Greven 3	Nicht nachweisbar	0,7	62,7	10,7	12,1	13,7

Tabelle 8-9: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 3kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
Mgst. P.Greven 4	Nicht nachweisbar	0,5	79,4	3,0	6,3	10,4
Mgst. P.Greven 5	Nicht nachweisbar	0,9	57,9	11,9	13,5	15,8
Mgst. P.Greven 6	Nicht nachweisbar	1,3	58,4	11,2	12,4	15,2
Mgst. P.Greven 7	Nicht nachweisbar	0,8	79,1	3,2	6,1	10,0

Tabelle 8-10: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 8kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
Mgst. P.Greven 8	Nicht nachweisbar	0,6	76,2	5,0	5,4	9,3
Mgst. P.Greven 9	Nicht nachweisbar	0,9	69,4	7,6	9,7	12,4
Mgst.P.Greven10	Nicht nachweisbar	0,6	51,1	4,6	6,8	7,3

Tabelle 8-11: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 12kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
MgO 295	Nicht nachweisbar	0,0	84,5	2,7	5,9	6,9
Mgst. P Greven	Nicht nachweisbar	0,7	84,0	0,5	6,4	8,3

Tabelle 8-12: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=1,5h

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
MgO 295	Nicht nachweisbar	15,02	76,0	n. n.	4,5	4,4
Mgst. P Greven	Nicht nachweisbar	1,7	83,5	n. n.	6,1	8,7

Tabelle 8-13: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 5kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=3h

	Polymere [Gew%]	FFA [Gew.-%]	ME-Gehalt [Gew.-%]	Tri [Gew-%]	Di [Gew.%]	Mono [Gew-%]
Mgst. Merck 1	Nicht nachweisbar	0,9	61,3	12,0	12,2	13,5
Mgst. Merck 2	Nicht nachweisbar	1,1	51,5	20,6	14,4	11,5
Mgst.Merck 3	Nicht nachweisbar	0,7	78,2	5,8	6,8	8,4

Tabelle 8-14: Mg-stearat als Alternative zu MgO im 250ml Hochdruckautoklav bei 12kg Mgst/t Öl, T=230°C, MeOH:Öl = 9:1, VZ=10min

8.2.4 Laborhochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

V 1	7	1	7	5	8	5	8	4	9	4	9
Verweilzeit[min]	FFA-Gehalt [%]		Verweilzeit[min]		FFA-Gehalt [%]		Verweilzeit[min]		FFA-Gehalt [%]		
15	14	81,3	88,1	11	11	81,6	89,5	13	10	88,0	91,0
17	15	78,3	87,3	12	13	86,9	92,1	16	13	84,5	90,3
21	19	75,4	81,0	14	15			20	17	79,4	83,5
24	22	63,7	65,9	15	16	83,7		24	21	70,5	75,6
28	26	61,1	51,5	17	18		82,8	28	25	57,0	59,7
33	31	33,9	34,2	19	21	75,1	75,5	32	29	42,0	46,6
38	35	19,6	25,5	21	26	63,1	60,5	38	35	26,7	31,3
42	40		21,6	25	31	48,7	47,4	43	37		21,5
46	45	13,4	16,1	30	35	33,7	33,4	48	42	15,7	17,0
52	50		13,8	34	41	24,3	22,4	53	47	13,2	14,2
62	65	9,4	10,2	39	45	18,7	19,8	68	62	8,8	10,1
67	67	8,7		44	50	15,8	16,5	83	77	6,8	10,5
82	80	7,6	8,8	49	65	10,1	10,0	98	92	5,6	6,4
97	95	6,8	8,1	64	80	7,2	10,7				
112		6,4		79	95	5,7	5,8				

Tabelle 8-15: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von PFAD ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei V1 und V7 ist 3:1, bei V5 und V8 6:1 und bei V9 und V4 9:1

V6, VZ [min]	12	15	23	29	32	37	42	47	52	67	82
FFA G. [Gew.-%]	89,0	84,6	67,0	38,5	34,4	26,4	22,6	20,2	15,4	12,6	11,0

Tabelle 8-16: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von PFAD ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=230°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei V6 = 3:1

		Lipo I	Lipo II	Lipo III
T [°C]	Verweilzeit [min.]	[Gew.-%]		
30	0	86,9	86,9	86,9
40	1	86,9	86,9	86,9
50	2	86,9	86,9	86,9
180,4	18	75,7	53,25	68,33
201,1	22	70,5		65,7
220,9	26	53,4	38,96	54,71
229,8	38	38,1	10,85	28,35
230,7	48	13,3	8,74	18,74
230,6	53	12	7,23	15,52
230,8	68	10,4		10,95
230	84	7,7	4,21	8,52
230,8	97			6,82

Tabelle 8-17: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von Lipofit® ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei Lipo I = 3:1, bei Lipo II = 6:1, Lipo III = 6:1 und T=260°C

		TGW I	TGW II	TGW III
--	--	-------	--------	---------

T [°C]	Verweilzeit [min.]	[Gew.-%]		
40	10	93,2	93,2	93,2
60	12	93,2	93,2	93,2
161,4	14		64,04	64,5
181,5	17	52,7	58,1	61,39
201	21	52,05	55,35	55,7
221,5	25	39,67	44,1	39,785
229,5	34	8,45	6,11	14,53
230,5	44		3,38	4,59
228,5	49	6,65	3,19	3,39
231	65	6,04	3,13	3
231,5	80	5,29	3,1	3,33
231	95	4,54		

Tabelle 8-18: GC Analysenergebnisse zu Laborhochdruckveresterung von Trap Grease ohne Katalysator bei VZ=60min. und T=260°C, stöch. Verhältnis MeOH:PFAD bei TGW I = 3:1, bei TGW II = 6:1, TGW II = 6:1 und T=260°C

8.2.5 Saure Veresterung unter Standardbedingungen

Versuch 1	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Ölgemisch (PFAD + Lipo)	FFA = 94,8%, H ₂ O = 0,33%	FFA = 92,4%, H ₂ O = 0,37%	FFA = 94,3%, H ₂ O = 0,35%
Veresterung 1. Stufe	<u>FFA-Verlauf:</u>	<u>FFA-Verlauf:</u>	<u>FFA-Verlauf:</u>
Öl	30min: 49,4% FFA	30min: 55,2% FFA	30min: 44,6% FFA
MeOH, 150kg/t	60min: 41,5% FFA	60min: 42,3% FFA	60min: 36,8% FFA
H ₂ SO ₄ 98%, 15kg/t	90min: 35,7% FFA	90min: 38,1% FFA	90min: 32,7% FFA
	120min: 32,8% FFA	120min: 35,8% FFA	120min: 30,9% FFA
	FFA = 30,7%, H ₂ O = 0,972%	FFA = 34,9%, H ₂ O = 0,804%	
Veresterung 2. Stufe Ölphase	<u>FFA-Verlauf:</u>	<u>FFA-Verlauf:</u>	<u>FFA-Verlauf:</u>
MeOH, 50kg/t	30min: 19,2% FFA	30min: 22,3% FFA	30min: 11,9% FFA
H ₂ SO ₄ 98%, 8kg/t	60min: 16,9% FFA	60min: 19,1% FFA	60min: 9,2% FFA
	90min: 14,5% FFA	90min: 17,05% FFA	90min: 7,77% FFA
Veresterung 3. Stufe Ölphase	<u>FFA-Verlauf:</u>	H ₂ O = 0,43%	<u>FFA-Verlauf:</u>
MeOH, 110kg /t	30min: 5,2% FFA		30min: 4,04% FFA
H ₂ SO ₄ 98%, 10kg/t	60min: 3,04% FFA		60min: 2,9% FFA
	90min: 2,46% FFA		90min: 2,56% FFA
	120min: 2,36% FFA		120min: 2,32% FFA
Nach Reaktion	0,341% H ₂ O		H ₂ O = 0,36
Triglyceride	DC: <5% >1%		DC: <5% (~2-3%)

Tabelle 8-19: FFA-Verlauf der Vorveresterung von 50:50 Gew.-% PFAD + Lipofit® Gemisch unter Standardbedingungen

8.2.6 Technikumshochdruckveresterung von FFA ohne Katalysator

	<u>P1-P-1, 210°C</u>	<u>P1-P-2, 230°C</u>	<u>P1-P-3, 260°C</u>	<u>P2-P-1, 210°C</u>	<u>P2-P-2, 230°C</u>	<u>P2-P-3, 260°C</u>
	MeOH:PFAD = 3:1			MeOH:PFAD = 6:1		
Zeit [min]	c_{FFA} [Gew.-%]					
0	44,78	35,32	19,29	52,90	35,22	29,96
7,5	35,02	26,95	12,89	40,52	27,78	20,76
15	27,98	22,98	11,18	32,34	25,50	16,38
22,5	25,38	19,83	10,00	27,16	23,62	13,53
30	22,05	13,50	9,37	23,36	16,18	11,49

Tabelle 8-20: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD

	<u>P4-P-1, 210°C</u>	<u>P4-P-2, 230°C</u>	<u>P4-P-3, 260°C</u>	<u>P5-P-1, 210°C</u>	<u>P5-P-2, 230°C</u>	<u>P5-P-3, 260°C</u>
	MeOH:Lipofit® = 3:1			MeOH:Lipofit® = 6:1		
Zeit [min]	c_{FFA} [Gew.-%]					
0	25,91	19,17	10,78	25,03	21,23	15,22
15	18,68	14,75	14,31	18,23	12,88	8,09
30	14,37	13,49	8,82	14,91	10,51	5,32
45	13,08	11,95	8,79	12,32	7,66	4,42
60	10,84	9,51	7,97	10,93	7,53	4,04

Tabelle 8-21: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von Lipofit®

	<u>P3-P-1, 210°C</u>	<u>P3-P-2, 230°C</u>	<u>P3-P-3, 260°C</u>		<u>P4-P-4, 210°C</u>	<u>P5-P-4, 230°C</u>
	MeOH:PFAD = 6:1				MeOH:Lipo= 3:1	MeOH:Lipo= 6:1
Zeit [min]	c_{FFA} [Gew.-%]	c_{FFA} [Gew.-%]	c_{FFA} [Gew.-%]	Zeit [min]	c_{FFA} [Gew.-%]	c_{FFA} [Gew.-%]
0	38,79	26,64	18,47	0	20,51	28,45
15	27,34	18,59	13,28	7,5	15,05	15,98
30	22,79	11,46	9,45	15	12,94	11,81
45	19,58	14,74	6,18	22,5	10,41	9,36
60	14,50	8,50	5,72	30	10,00	7,34

Tabelle 8-22: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD und Lipofit

8.2.7 2-stufige Laborhochdruckveresterung ohne Katalysator

	PFAD	Lipofit®
	MeOH:PFAD = 6:1	
Verweilzeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]	c _{FFA} [Gew.-%]
0	7,5	6
13	7,37	5,86
29	5,14	5,77
35	3,79	5,86
45	2,22	2,86
50	1,76	1,99
65	0,9	0,96
95	0,69	0,87

Tabelle 8-23: GC Analysenergebnisse zu 2. Stufe der Laborhochdruckveresterung von Lipofit® und PFAD bei T=260°C und VZ = 60 min ohne Katalysator und einem stöchiometrischen Verhältnis von MeOH:Einsatzstoff = 6:1

8.2.8 2-stufige Technikumhochdruckveresterung ohne Katalysator

c _{FFA,0} = 8,0	P6-P-2, 230°C	P6-P-3, 260°C	P7-P-3, 260°C
	MeOH:PFAD/Lipo = 3:1		MeOH:PFAD/Lipo = 6:1
Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]	c _{FFA} [Gew.-%]	c _{FFA} [Gew.-%]
0	3,57	1,74	4,10
7,5	1,98	1,50	1,70
15	2,08	1,62	1,51
22,5	1,73	1,71	1,31
30	1,77	1,62	1,34

Tabelle 8-24: GC Analysenergebnisse zur 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung eines PFAD-Lipofit® Gemisches

8.2.9 Einfluss der Startkonzentration an FFA der 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung auf den Reaktionsverlauf

MeOH:PFAD = 1,35:1		MeOH:PFAD = 2:1					MeOH:PFAD = 3:1
Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]	Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]				c _{FFA} [Gew.-%]
0	36,13	0	23,32	29,72	25,11	25,90	23,82
4	27,91	7,5	17,29	21,3	18,03	19,30	16,76
8	24,3	15	15,17	17,80	15,07	15,40	12,82
12	22,03	22,5	13,46	15,40	13,22	14,40	11,37
16	20,27	30	12,80	14,30	12,69	14,20	10,19

Tabelle 8-25: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=260°C

Reaktionstemperatur [°C]	MeOH:PFAD	Verweilzeit [min]				
		0	7	14	21	28
240	2:1	31,55	22,82	18,41	15,52	14,79

Tabelle 8-26: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=240°C

2. Stufe mit Batch Startwert von 10,5Gew.-% FFA und 0,08Gew.-% H₂O

Stöch. Verhältnis MeOH:Öl	kg _{MeOH} / t _{PFAD}	Reaktionstemperatur	Verweilzeit	FFA-Gehalt Endwert [%]
0,84:1	96	260°C	30min	3,60
1,31:1	150	260°C	30min	3,55
1,79:1	205	260°C	30min	3,60
2,4:1	275	260°C	60min	2,20
3:1	345	260°C	60min	2,20
3:1	345	260°C	86min	1,82

Tabelle 8-27: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C

MeOH:PFAD = 0,84:1		MeOH:PFAD = 2,4:1			MeOH:PFAD= 3:1
Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]	Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]		c _{FFA} [Gew.-%]
0	6,85	0	4,71	4,73	4,72
7,5	5,63	15	3,74	3,67	3,54
15	4,76	30	3,13	2,98	3,03
22,5	4,08	45	2,41	2,40	2,53
30	3,66	60	2,13	2,24	2,34

Tabelle 8-28: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C

2. Stufe mit Batch Startwert von 12,6Gew.-% FFA und 0,13Gew.-% H₂O

Stöchiometrisches Verhältnis MeOH:Öl	kg _{MeOH} / t _{PFAD}	Reaktions-temperatur	Verweilzeit	FFA-Gehalt Endwert [%]
1,9:1	217	260°C	60min	2,5
2,6:1	300	260°C	60min	2,5

Tabelle 8-29: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C

MeOH:PFAD = 1,9:1		MeOH:PFAD= 3:1
Zeit [min]	c _{FFA} [Gew.-%]	c _{FFA} [Gew.-%]
0	5,12	5,13
15	3,97	4,16
30	3,12	3,33
45	2,75	2,79
60	2,53	2,43

Tabelle 8-30: GC Analysenergebnisse zur Technikumshochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=260°C

8.2.10 Einsatz eines Katalysators in der 2. Stufe der Technikumhochdruckveresterung

2. Stufe mit Batch Startwert von 13,5Gew.-% FFA.

Stöch. Verhältnis MeOH:Öl	Reaktionstemperatur [°C]	Katalysatormenge [kg/t _{Öl}]	Verweilzeit [min]				
			0	7,5	15	22,5	30
2:1	240	0,7	1,6	1,4	1,6	1,5	1,3
2:1	240	1,7	1,4	1,5	1,0	1,1	1,1

Tabelle 8-31: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator

2. Stufe mit Batch Startwert von 19Gew.-% FFA

Stöch. Verhältnis MeOH:Öl	Reaktionstemperatur [°C]	Katalysatormenge [kg/t _{Öl}]	Verweilzeit [min]				
			0	7,5	15	22,5	30
3:1	240	0,4	1,6	1,3	1,4	1,1	1,2
3:1	240	0,7	1,2	0,9	1,0	0,8	0,9
3:1	240	0,9	0,9	0,5	0,4	0,4	0,4

Tabelle 8-32: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator

8.2.11 2-stufige Hochdruckveresterung mit Katalysator in beiden Technikumsstufen

Katalysator in der 1. Stufe:

Stöch. Verhältnis MeOH:Öl	Reaktionstemperatur [°C]	Katalysatormenge [kg/t _{Öl}]	Verweilzeit [min]				
			0	7,5	15	22,5	30
3:1	210	0,8	36,4	25,2	17,0	12,7	10,1
3:1	230	0,8	22,6	13,6	9,5	8,3	8,1
3:1	210	1,4	35,0	19,6	10,6	8,7	8,5
3:1	230	1,4	21,4	11,6	9,8	8,1	8,0
			Verweilzeit [min]				
			0	4	7,5	11	15
3:1	210	1,4	43,1	28,8	19,2	12,5	10,0
3:1	230	1,4	34,4	19,7	12,2	11,1	10,5

Tabelle 8-33: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 1. Stufe bei T=240°C mit Katalysator

Katalysator in der 2. Stufe, Startwert 12,6Gew.-% an FFA und 0,13Gew.-% H₂O:

Stöch. Verhältnis MeOH:Öl	Reaktionstemperatur [°C]	Katalysatormenge [kg/t _{oil}]	Verweilzeit [min]				
			0	7,5	15	22,5	30
2:1	210	1,4*	2,9	2,2	1,9	1,8	1,7
2:1	230	1,4*	1,8	1,6	1,3	1,2	1,1
2:1	240	1,4*	1,5	1,4	1,2	1,1	1,1
			Verweilzeit [min]				
			0	4	7,5	11	15
2:1	260	1,4*	2,2	1,5	1,5	1,3	0,9

Tabelle 8-34: GC Analysenergebnisse zur Technikumhochdruckveresterung von PFAD der 2. Stufe bei T=240°C mit Katalysator, * aus 1. Stufe da nach 1. Stufe nicht abgetrennt

8.2.12 Saure Vorveresterung und basische Umesterung im Labor

Versuchsreihe	V1	V2	V3	V4
	FFA Gehalt [%]			
Feed	12,68	12,68	13,07	13,3
nach 20 min	5,81	5,19		
nach 40 min	3,84	3,92		
nach 60 min	3,27	3,26		
nach 80 min	2,97	2,89		
nach 100 min	2,45	2,54		
nach 120 min	2,26	2,41		
nach 1 h absetzen	2,15	2,12		
am nä Tag	2,01	2,08	2,06	2,23
	H ₂ O [%]			
am nä Tag	0,32	0,11	0,43	0,18

Tabelle 8-35: FFA Verlauf der sauren Vorveresterung im Labor

Einsatzstoff für V1	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Öl/ MeOH + H ₂ SO ₄	1530/183,8		
wässr. Phase nach VV		118	
Ölphase nach VV		1487	FFA = 2,01
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	185		
wässr. Phase nach 2 UE		349,1	
org. Phase nach 2 UE		1487	Triglyc. = 0,2, Seifen = 913
1. Wäsche (2% warmes Glycerin)	30,01	43,1	Seifen = 1025
2. Wäsche	22,4	34,46	Seifen = 760
3. Wäsche	22,9	61,15	Seifen = 142
4. (saure) Wäsche	46,12	80,3	NZ = 0,72, H ₂ O = 0,19
5. Wäsche	66,9	59,7	
FME		1114	NZ = 0,44, H ₂ O = 96ppm keine Di- und Triglyc. 0,03% Glycerin, 0,011% Mono's

Tabelle 8-36: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeseöl und FFA-Phase, Versuch V1

Einsatzstoff für V2	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Öl	1500		
MeOH + H ₂ SO ₄	143		
wässr. Phase nach VV		20	
Ölphase nach VV		1389	FFA = 2,08
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	166,5		
Glycerinphase nach 2 UE		206,1	
org. Phase nach 2 UE		1487	Triglyc. = 1,0%, Seifen = 532
1. Wäsche	21,5	62,9	Seifen = 137
3. (saure) Wäsche	63,7	67	Seifen = 142
4. Wäsche	63,2	13	NZ = 0,635, H ₂ O = 0,442
FME		1100	

Tabelle 8-37: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeseöl und FFA-Phase, Versuch V2

Einsatzstoff für V3	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Öl	1503		
MeOH + H ₂ SO ₄	180,3		
wässr. Phase nach VV		102,8	
Ölphase nach VV		1476	FFA = 2,06
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	178,1		
Glycerinphase nach 2 UE		315,7	
org. Phase nach 2 UE			Tri's. = 0,1-0,2%, Seifen = 916
1. Wäsche	22,6	99,6	Seifen = 421
2. Wäsche	17,8	41,2	Seifen = 144,5
3. (saure) Wäsche	67,5	79,5	
4. Wäsche	67	90,9	NZ = 0,54, H ₂ O = 0,52
FME		1062	

Tabelle 8-38: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V3

Einsatzstoff für V4	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Öl	1504		
MeOH + H ₂ SO ₄	180,5		
wässr. Phase nach VV		61,1	
Ölphase nach VV		1514	FFA = 2,23
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	180,0		
Glycerinphase nach 2 UE		426,1	
org. Phase nach 2 UE			Tri's. = 0,1-0,2%, Seifen = 150,6
1. Wäsche (2%Glycerin)	29,6	44,83	Seifen = 50,7
2. Wäsche	-	-	-
3. (saure) Wäsche	68,8	63,5	NZ = 0,54 H ₂ O = 0,64
4. Wäsche	68,5	72,11	
FME		1046,4	NZ = 0,42, H ₂ O = 0,33

Tabelle 8-39: Massenbilanz der einstufigen Vorveresterung und einstufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeiseöl und FFA-Phase, Versuch V4

8.2.13 Basische Umesterung nach 2-stufiger Hochdruckveresterung im Labor

Einsatzstoff für V7	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Öl	1000		FFA = 0,99%
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	53,08		
Glycerinphase nach 1 UE		-	
org. Phase nach 1 UE		-	Tri's.=0%, Di's=0,03%, Mono's=0,28%
1. Wäsche	20,66	38,5	Seifen = 755,8ppm
2. Wäsche	20,5	89,32	Seifen = 274ppm
3. (saure) Wäsche	48,79		Seifen = 142
4. Wäsche	46,26		NZ = 0,64, H ₂ O = 0,20
5. Wäsche	14,84	18,39	NZ = 0,58, H ₂ O = 0,29
FME		590	

Tabelle 8-40: Massenbilanz der einstufigen Umesterung des Gemisches aus 2-stufig hochdruckverestertem PFAD und Lipofit, Versuch V7

Einsatzstoff für V9	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Ölphase nach HD-V	990,24		FFA = 2,03
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	47,14		
Glycerinphase nach 1 UE		28,97	
org. Phase nach 1 UE		1038,15	Tri's. = <0,1%, Seifen = 178
1. Wäsche	14,98		Seifen = 142
2. Wäsche	14,94	16,05	Seifen = 167
3. (saure) Wäsche	45,65	116,43	NZ = 2,42
4. Wäsche	44,58	87,92	NZ = 2,55, H ₂ O = 0,34%
5. Wäsche mit FME+PWA	843,84	55,36	NZ = 2,48
FME			

Tabelle 8-41: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u. Lipofit®, Versuch V9

Einsatzstoff für V10	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Ölphase nach HD-V	764,09		FFA = 2,03
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	36,23		
Glycerinphase nach 1 UE		17,25	
org. Phase nach 1 UE			Triglyc. = 0,2-0,5%, Seifen = 634
1. Wäsche	11,49	17,67	Seifen = 350
2. Wäsche	11,51	92,86	Seifen = 172
3. (saure) Wäsche	34,65	89,24	NZ = 0,87, H ₂ O = 0,21%
4. Wäsche	34,8	54,26	NZ = 0,91, H ₂ O = 0,11%
5. Wäsche	11,56	22,89	NZ = 1,03

Tabelle 8-42: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u.Lipofit®, Versuch V10

Einsatzstoff für V11	m [g] zugegeben	m [g] abgezogen	Analysen
Ölphase nach HD-V	997,93		FFA = 2,03
MeOH + MEK + Glycerin	47,83		
Glycerinphase nach 1 UE		62,8	
org. Phase nach 1 UE			Triglyc. = <0,2%, Seifen = 476
1. Wäsche	15,1	24,7	Seifen = 167
2. Wäsche			Seifen = 143

Tabelle 8-43: Massenbilanz der Umesterung des Gemisches aus 2stufig hochdruckverestertem PFAD u.Lipofit®, Versuch V11

8.2.14 Saure Vorveresterung und basische Umesterung Technikum

Vorveresterung 1. Stufe	Probe	FFA Gehalt [%]	Wassergehalt [%]
(RT = 70°C)	Feed	13,1	0,71
	Probe 0 (ab Erreichen der RT)	9,3	
	Probe 20'	8,2	
	Probe 40'	6,5	
	Probe 60'	5,7	
	Probe 1`20``	5,15	
	Probe 1`40``	4,75	
	Probe 2`	4,19	
	Probe 2`20``	3,8	
	Probe 2`40``	3,6	
	Probe 3`	3,5	
	Probe am nä Tag	2,8	
Vorveresterung 2. Stufe	Probe 1`	2,21	
	Probe 1`20``	1,90	

Tabelle 8-44: FFA Verlauf des 2stufig veresterten Gemisches aus 1stufig hochdruckverestertem PFAD+Lipofit®, Altspiseöl und FFA-Phase

Einsatzstoff	m [kg] zugegeben	m [kg] abgezogen	Analysen
Öl	173,2		
MeOH + H ₂ SO ₄	23,18		
wässr. Phase nach 2 VV		17,1	FFA = 1,90
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	20,6		
wässr. Phase nach 2 UE		25,8	Tri's. = 0,2-0,5; Seifen = 718
1. Wäsche	2,6	8,2	Seifen = 354
2. Wäsche	2,6	4,7	Seifen = 207
3. (saure) Wäsche	7,9	7,6	NZ = 0,6; H ₂ O = 0,29
4. Wäsche	7,8		
FME		160	

Tabelle 8-45: Massenbilanz der zweistufigen Vorveresterung und zweistufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspiseöl und FFA-Phase

Vorveresterung 1. Stufe	Probe	FFA Gehalt [%]	Wassergehalt [%]
(RT = 70°C)	Feed		
	Probe 1` (nach Erreichen der RT)	5,49	
	Probe 1` 30`	4,84	
	Probe 1` 45`	4,68	
	Probe 2`	4,75	
Vorveresterung 2. Stufe	30`	1,94	
	nach 2 h Absetzzeit	1,30	

Tabelle 8-46: FFA Verlauf des 2stufig veresterten Gemisches aus 1stufig hochdruckverestertem PFAD+Lipofit®, Altspeseöl ohne FFA

Einsatzstoff	m [kg] zugegeben	m [kg] abgezogen	Analysen
Öl	150,1		
MeOH + H ₂ SO ₄	24,5		
wässr. Phase nach 2 VV		25,0	FFA = 1,3
MeOH + MEK + H ₂ O entmin.	17,7		
wässr. Phase nach 2. UE		30,0	Tri` s = <0,2; Seifen =643
1. Wäsche	2,3	8,0	Seifen = 462
2. Wäsche	2,3	4,5	Seifen = 168
3. (saure) Wäsche	6,9	8,8	NZ = 0,49; H ₂ O = 0,61
4. Wäsche	6,8	7,2	
FME		137,6 ^ 91,7%	

Tabelle 8-47: Massenbilanz der zweistufigen Vorveresterung und zweistufigen Umesterung des Gemisches aus hochdruckverestertem PFAD und Lipofit mit Altspeseöl ohne FFA-Phase