Schlussbericht

zum Vorhaben

Thema:

Verbundvorhaben: Entwicklung einer kompakten Kleinanlage zur Erzeugung von Biodiesel aus Rapsöl unter überkritischen Bedingungen

Teilvorhaben 1: Entwicklung der Katalysatoren, des Prozesses und der Kleinanlage

Teilvorhaben 3: Feldtests mit der Labormusteranlage an alternativen Ölen und Ölen minderer Qualität

Zuwendungsempfänger:

Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) - Institutsteil ICT-IMM

Ölmühle Karl Düngenheim

Förderkennzeichen:

22400111 bzw. **11EKF001**

Laufzeit:

01.07.2011 bis 31.03.2015

Datum der Veröffentlichung:

Gefördert durch:

Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart **Schlussbericht**

3a. Titel des Berichts

Verbundvorhaben: Entwicklung einer kompakten Kleinanlage zur Erzeugung von Biodiesel aus Rapsöl unter überkritischen Bedingungen; Teilvorhaben 1: Entwicklung der Katalysatoren, des Prozesses und der Kleinanlage; Teilvorhaben 3: Feldtests mit der Labormusteranlage an alternativen Ölen und Ölen minderer Qualität

3b. Titel der Publikation

4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n))	5. Abschlussdatum des Vorhabens
Jochen Schürer, Daniel Bersch, Athanassios Ziogas, Gunther Kolb Karl Düngenheim	31. März 2015
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n))	6. Veröffentlichungsdatum 09. März 2016
	7. Form der Publikation

8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)	9. Ber.Nr. Durchführende Insitution
Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) - Institutsteil ICT-IMM Carl-Zeiss-Str. 18-20 55129 Mainz	10. Förderkennzeichen *) 22400111 bzw. **11EKF001**
	11a. Seitenzahl Bericht 100
	11b. Seitenzahl Publikation
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)	12. Literaturangaben
Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) 11055 Berlin	14. Tabellen 22
	15. Abbildungen 112

16. Zusätzliche Angaben

17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)

18. Kurzfassung: max. 2000 Zeichen

Im Projekt sollten die Vorteile einer alternativen Betriebsweise zur kontinuierlichen Biodieselherstellung unter überkritischen Bedingungen in mikroskaligen Reaktoren und unter dem Einsatz heterogenisierter Katalysatoren erforscht, quantifiziert und anschließend in einer Demonstrationsanlage mit einer Jahreskapazität von 40 t, die alle verfahrenstechnischen Schritte des Prozesses abbildet, verifiziert werden. Der überkritische Prozess unter Einsatz eines Katalysators wurde bisher weltweit noch nicht in einer kontinuierlich betriebenen Komplettanlage untersucht.
Die Entwicklungsarbeiten sind im Verbund zwischen dem Fraunhofer ICT-IMM Mainz, dem PEZ Hunsrück und der Ölmühle Mayen durchgeführt worden.
Für die Untersuchungen wurden neben Pflanzenölen Modellglyzeride eingesetzt. Eine umfangreiche Methodenentwicklung zur Analytik wurde durchgeführt.
Die homogene Reaktion wurde eingehend untersucht.
Es wurden Katalysatoren für die kontinuierliche überkritische Biodieselherstellung entwickelt und getestet. Als am geeignetsten wurden Lanthanhaltige Katalysatoren befunden. Die Betriebsparameter liegen bei 375 °C, 175 bar und 40fachem Methanolüberschuss. Langzeittests in Laborreaktoren bis 1000 h waren erfolgreich. Unraffinierte, kaltgepresste Öle können Reaktorverstopfungen verursachen.
Die Reaktoren wurden aus laserverschweißten Stapeln von Platten mit Mikrokanälen gefertigt.
Eine Kleinanlage wurde mit allen Verfahrensschritten und –komponenten simuliert, konzipiert und errichtet sowie in ihren wesentlichen Teilen erprobt. Der kleintechnische Reaktor konnte betrieben werden, allerdings nicht ausreichend isotherm, was zu Produktzersetzungen führte. Die Methanolabtrennung kann zweistufig erfolgen, mittels Vakuumverdampfung und -rektifikation. Die Grundkomponenten für die Steuerung und elektrotechnische Ausrüstung einer dezentralen Kleinanlage wurden aufgebaut.
Die überkritische Biodieselherstellung besitzt verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Potential, bedarf jedoch weiterer Entwicklungen, vorzugsweise im Verbund mit bestehenden Anlagen.

19. Schlagwörter

Biodiesel, Pflanzenöl, überkritische Reaktionsbedingungen, Mikrostruktur, heterogene Katalyse

20. Verlag	21. Preis

*) Auf das Förderkennzeichen des BMEL soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

Project title: **Development of a compact small (mini-)plant for biodiesel production from Rape Seed Oil under supercritical reaction conditions. Partner activities I (IMM): Catalyst, Process and Plant Development**

Project number: **22400111** or **11EKF001**

Project description:

Biodiesel production from vegetable oil according to conventional methods using homogeneous, alkali based catalytic procedures has a range of disadvantages such as the overall reactor size, the sensitivity to free fatty acids and water, the low purity of the by-product glycerine and the complex waste water treatment.

The project aimed at investigating and quantifying the advantages of an alternative mode of operation under supercritical conditions in microstructured reactors applying heterogeneous catalysts. The results should be verified by a demonstration plant with an annual production capacity of 40 tons covering all process engineering steps. To date, the supercritical process applying catalysts in a continuous plant has not yet been investigated anywhere in the world.

The reaction control within the supercritical range significantly increases the reaction rates, which are intended to be improved even further by the advantages of microtechnology. The use of heterogeneous catalysts further increases the reaction rate and possibly allows the use of low grade vegetable oil, faulty batches and used cooking oils or greases.

The project covered preliminary investigations without catalyst, catalyst development, catalyst testing with different oils, simulation, design and construction of the demonstration plant as well as the pilot operation.

The development work was realized by cooperation between Fraunhofer ICT-IMM Mainz, Pflanzen-Energie-Zentrum Hunsrück GmbH & Co. KG Gödenroth and Ölmühle Karl Düngenheim Mayen.

The joint project will make a contribution towards the development of technologies and systems for bioenergy generation to further improve greenhouse balances in the key areas electricity, heat and fuel production in the framework of the research priorities within the German energy and climate fund.

Project results:

In addition to vegetable oils, model glycerides were used for the investigations. An extensive method development for reactant and product analysis by gas chromatgraph / mass spectrometer was performed.

The homogeneous reaction was studied in detail (dwell time <5 minutes). Ethanol and methyl acetate as reactants are less suitable.

For the continuous biodiesel synthesis under supercritical reaction conditions catalysts have been developed and tested (dwell time <1 minute).

Lanthanum catalysts were found to be very suitable. The operating parameters are at 375 ° C, 175 bar and 40-fold excess methanol. Long-term tests in laboratory reactors up to 1000 h were successful. Unrefined, cold-pressed oils can cause blockages reactor.

For the catalyst development and the small plant laser welded reactors from stacks of plates were manufactured with microchannels (novelty in design and manufacturing).
For the reactant mixture an interdigital mixer and as a high pressure heat exchanger, a soldered plate heat exchanger was used (both are ICT-IMM developments).

A small plant for the production of 40 t/year was simulated with all process steps and components, designed, built and tested in its essential parts. The small scale reactor was taken into operation, however, its performance being not sufficiently isothermal, what led to product decomposition. The methanol could be separated off in two stages, by vacuum evaporation and -rectification. Economic feasibility studies were carried out as part of the process simulation.

A concept for the control and electrotechnical equipment of a small decentralized plant was developed and the basic components were set up. For a commercial use, there is a need for further research and development work.
The supercritical biodiesel production shows high versatility of process and economic potential, however, it needs further developments, preferably in combination with existing facilities.

Inhaltsverzeichnis **Seite**

I.	**Ziele**	**5**
I.1.	Aufgabenstellung	5
	Allgemeine Zielstellungen	5
	Bezug zum Förderschwerpunkt	5
	Einzelziele Gesamtvorhaben	5
	Arbeitspakete, Laufzeit und Ablauf	6
I.2.	Stand der Technik	7
I.3.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	8
II.	**Ergebnisse**	**8**
II.1.	Erzielte Ergebnisse	8
II.1.1	Optimierung des überkritischen homogenen Syntheseprozesses von Biodiesel (Arbeitspaket 1)	8
II.1.1.1	Versuchsanlage, Reaktoren, Analytik und Modellsubstanz	8
	Versuchsanlage	8
	Reaktoren	9
	Analytik und Auswahl Modellsubstanz	10
II.1.1.2	Ergebnisse homogene Synthese	12
II.1.1.3	Zusammenfassung Arbeitspaket 1	17
II.1.2	Entwicklung eines Katalysators für die überkritische heterogen katalysierte Synthese von Biodiesel (Arbeitspaket 2)	18
	Einsatz von Plattenreaktoren	18
	Versuchsanlage für die Katalysatortests	21
II.1.2.1	Analytik	21
	Analytik für die Tricaprin-Versuche	21
	Analytik für die Pflanzenöl-Versuche	23
II.1.2.2	Ergebnisse des Katalysatorscreenings mit Tricaprin	26
II.1.2.3	Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen mit Pflanzenölen	38
	Charakterisierung der Pflanzenöle	38
	Voruntersuchungen mit dem raffinierten Rapsöl	42
II.1.2.4	Langzeituntersuchungen mit Pflanzenölen	45
	Versuchsserie A	45
	Versuchsserie B	47
	Versuchsserie C	51
	Versuchsserie D	53
	Versuchsserie E	55
II.1.2.5	Zusammenfassung Arbeitspaket 2	57
II.1.3	Simulation und Engineering der Kleinanlage [Labormusteranlage] (Arbeitspaket 3)	58
II.1.3.1	Stoffsystem und Eigenschaftsmodelle	58
II.1.3.2	Verfahren mit zweistufiger Methanolabtrennung	59
II.1.3.3	Verfahren mit einstufiger Methanolabtrennung	62
II.1.3.4	Verfahren mit energetischer Optimierung der Methanolabtrennung	67
II.1.3.5	Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit des modellierten Verfahrens	69
II.1.3.6	Zusammenfassung Arbeitspaket 3	70

Seite

II.1.4	Bau und Testbetrieb der Kleinanlage [Demonstrationsanlage, Laboranlage] (Arbeitspaket 4)	71
II.1.4.1	Komponentenübersicht	71
II.1.4.2	Hochdruckreaktor	72
II.1.4.3	Weitere Komponenten der Demonstrationsanlage	76
	Mischer	76
	Verlöteter Hochdruckwärmetauscher	77
	Hochdruck-Pumpe für Methanol und Öl sowie Durchflussmessung	77
	Steuerung und Schaltschrank	79
II.1.4.4	Aufbau und Betrieb der Kleinanlage	81
II.1.4.5	Ergebnisse aus dem Betrieb der Kleinanlage	86
	Versuchsergebnisse mit dem unbeschichteten Reaktor	86
	Untersuchung der Temperaturverhältnisse in der Wärmetauscher-Reaktor-Verschaltung	87
	Herstellung von Biodiesel	90
	Methanolabtrennung	96
II.1.4.6	Zusammenfassung Arbeitspaket 4	98
II.2.	Verwertung	98
II.2.1	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit	98
II.2.2	Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende	99
II.2.3	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten	99
II.3	Erkenntnisse von Dritten	100
II.4	Veröffentlichungen	100

I. Ziele

I.1. Aufgabenstellung

Allgemeine Zielstellungen

Die Herstellung von Biodiesel aus Pflanzenölen nach dem herkömmlichen, homogen alkalisch katalysierten Verfahren hat eine Reihe von Nachteilen wie u. a. die hohe Baugröße der Reaktoren, die Empfindlichkeit gegenüber freien Fettsäuren und Wasser, die geringe Reinheit des entstehenden Nebenproduktes Glycerin und die vergleichsweise aufwendige Abwassernachbehandlung.

Im Projekt sollten die Vorteile einer alternativen Betriebsweise unter überkritischen Bedingungen in mikroskaligen Reaktoren und unter dem Einsatz heterogenisierter Katalysatoren erforscht, quantifiziert und anschließend in einer Demonstrationsanlage mit einer Jahreskapazität von 40 t, die alle verfahrenstechnischen Schritte des Prozesses abbildet, verifiziert werden. Der überkritische Prozess unter Einsatz eines Katalysators wurde bisher weltweit noch nicht in einer kontinuierlich betriebenen Komplettanlage untersucht.

Die Reaktionsführung im überkritischen Bereich erhöht deutlich die Reaktionsgeschwindigkeiten, welche durch die Vorteile der Mikrotechnik noch verbessert werden sollen. Der Einsatz heterogener Katalysatoren erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit weiter und ermöglicht unter Umständen den Einsatz geringwertiger Pflanzenöle, Fehlchargen und gebrauchter Öle/Fette.

Das Vorhaben beinhaltete Voruntersuchungen ohne Katalysator, die Katalysatorentwicklung, den Katalysatortest mit verschiedenen Ölen, die Simulation, Auslegung und Bau der Demonstrationsanlage sowie den Versuchsbetrieb.

Die Entwicklungsarbeiten sind im Verbund zwischen dem Fraunhofer ICT-IMM Mainz, der Pflanzen Energie Zentrum Hunsrück GmbH & Co. KG Gödenroth und der Ölmühle Karl Düngenheim Mayen durchgeführt worden.

Bezug zum Förderschwerpunkt

Das Verbundvorhaben wurde mit Mitteln des "Energie- und Klimafonds" (EKF) im Rahmen der Fördertätigkeit der FNR durchgeführt. Förderschwerpunkte sind

- Bestimmung und Entwicklung von Technologien und Systemen zur Bioenergiegewinnung und -nutzung mit dem Ziel der weiteren Verbesserung von Treibhausgasbilanzen in den Haupteinsatzgebieten Strom, Wärme und Kraftstoffe und
- Optimierung der Integration der Bioenergie in regionale und überregionale Energie-(Infrastruktur-)-Systeme (Wärme, Strom, Mobilität) mit dem Ziel der Verbesserung der Systemstabilität und der Energieeffizienz.

Eines der fachspezifischen Förderthemen ist die Entwicklung, Erprobung und Validierung von innovativen Konversionsverfahren zur Herstellung von Energieträgern aus land- und forstwirtschaftlicher Biomasse sowie aus Rest- und Abfallstoffen). Hier ist das Verbundvorhaben angesiedelt.

Einzelziele Gesamtvorhaben

Die einzelnen Ziele des Gesamtvorhabens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Überkritische Reaktionsbedingungen zur Prozessintensivierung
- Einsatz mikroskaliger Reaktoren
- Entwicklung, Optimierung und Einsatz von heterogenen, immobilisierten Katalysatoren zur Vermeidung von Katalysatorabtrennungsproblemen wie beim homogenen Katalysator
- führt zu einer Reduzierung der Abwassermengen gegenüber den jetzigen Verfahren mit der neuen Verfahrenstechnik
- Kleinere Anlagen können dezentral betrieben werden, was Transportkosten einspart

- Minimierung des Methanolüberschusses und damit des Energiebedarfs für die Abtrennung des Methanols
- Optimierung der Prozessparameter Druck und Temperatur
- Ethanol statt Methanol als Reaktionspartner des Rapsöls zur Reduzierung von Umweltproblemen
- Umsetzung der Triglyceride mit Methylacetat. Hierbei entsteht Triacetin, das nicht von dem Biodiesel abgetrennt werden muss, da die Eigenschaften des Biodiesels kaum verändert werden
- Einsatz von Ölen biogener Herkunft aus unterschiedlichen Herstellungsverfahren, minderer Güte und verschiedener Vorbehandlung (z. B. auch Fehlchargen oder Abfallöle)
- Auslegung und Bau einer Laboranlage (Demonstrationsanlage, Kleinanlage) mit einer Jahreskapazität von 40 t
- Abbildung aller verfahrenstechnischen Schritte des Prozesses
- Verifizierung im Rahmen von Labor- und Feldtests

Arbeitspakete, Laufzeit und Ablauf

In der Planung des Vorhabens wurden fünf Arbeitspakete (AP) definiert:

- AP 1: Optimierung des überkritischen homogenen Syntheseprozesses von Biodiesel (IMM)
- AP 2: Entwicklung eines Katalysators für die überkritische heterogen katalysierte Synthese von Biodiesel (IMM)
- AP 3: Simulation und Engineering der kleintechnischen Demonstrationsanlage (IMM und PEZ)
- AP 4: Bau und Testbetrieb der Demonstrationsanlage (IMM und PEZ)
- AP 5: Feldtests an der Demonstrationsanlage (ÖMM und PEZ)

Diese Arbeitspakete waren der Rahmen für die Projektbearbeitung. Ursprüngliches Projektende war der 30. Juni 2014. Die Laufzeit des Vorhabens wurde In Abstimmung mit der FNR kostenneutral auf März 2015 verlängert. Grundlage hierfür war der in den Arbeitspaketen 1 bis 3 erreichte Wissensstand zur Analysenmethodenentwicklung, die Einbeziehung zusätzlicher Katalysatorformulierungen in die Entwicklungsarbeiten sowie Aspekte beim Aufbau der Demonstrationsanlage, was im Folgenden kurz erläutert wird.

Die kommerzielle Analytik für Biodiesel-Produkte orientiert sich an den ASTM- bzw. DIN-Methoden, welche auf die Qualitätssicherung und –kontrolle ausgerichtet sind. Für die Charakterisierung der chemischen Reaktionen im Projekt benötigte man flexiblere Analysenmethoden, die angepasst werden mussten bzw. neu zu entwickeln waren. Die Notwendigkeit und der Umfang dieser Methodenentwicklung waren zu Projektbeginn nicht vollständig vorhersehbar. Verbunden war dies mit dem Projektanspruch, alle Schritte mit eigenen Analysenkapazitäten begleiten zu können. Nur so kann zeitnah und kostenoptimiert das Reaktionsgeschehen bei der Katalysatorentwicklung und dem Betreiben der Demonstrationsanlage bewertet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für die chemische Charakterisierung von Ölen biogener Herkunft und deren Reaktionsprodukten die Konzentrationen vielfältiger und teils sehr hochmolekularer Inhaltsstoffe zu bestimmen sind. Zur quantitativen und qualitativen Analyse sind für ein vorhandenes gekoppeltes Gaschromatograph (GC)-Massenspektromer (MS)-Analysensystem entsprechende Methoden entwickelt worden. Die umfangreichen Arbeiten zur Analysenmethodenentwicklungen führten zu zeitlichen Verzögerungen in der Projektbearbeitung, insbesondere bei der Katalysatorentwicklung. Zusätzlich verzögernd wirkte sich der wiederholte Ausfall des Analysensystems aus.

Während des eigentlichen Katalysatorscreenings zeigte sich dann die Notwendigkeit (auch in Auswertung neuester Veröffentlichungen), weitere Zusammensetzungen zu testen. Es wurden mehrere, sehr vielversprechende Katalysatorformulierungen gefunden, deren Test über das gewählte Parameterfeld zusätzliche Zeit erforderte.

Für die Demonstrationsanlage zeigte sich die Notwendigkeit einer gemeinsamen, integrierten Betrachtung von elektrischer Versorgung, Datenerfassung und Steuerung. Zum Zeitpunkt der Antragstellung war dieser Umfang nicht absehbar. Ein entsprechendes Konzept war zu entwickeln und umzusetzen.

Ab Juli 1014 stand der Verbundpartner PEZ für die Projektdurchführung nicht mehr zur Verfügung.

Für die Fortsetzung des Projektes nur durch ICT-IMM und Ölmühle Düngenheim wurden die Arbeitspakete 4 und 5 dahingehend zusammenzufasst, dass die Feldtests bei ÖMM zugunsten des gemeinsamen Versuchsbetriebes an der Demonstrationsanlage am ICT-IMM ausgesetzt wurden. Damit war eine zeitliche Straffung der Tests an der Demonstrationsanlage, auch im Hinblick auf die am ICT-IMM vorhandene Analytik verbunden. Im Rahmen der Fortsetzung stellte das ICT-IMM zusätzliche Geräte bei.

Der technische Ablauf des Vorhabens beinhaltete im Einzelnen:

- Aufbau einer Laborversuchsanlage zum Untersuchen der überkritischen homogen sowie heterogen katalysierten Umsetzung
- Methodenentwicklung zur Offline-Analyse der Edukte und Produkte mittels GC-GC-MS
- Auswahl eines Modellglycerids – Tricaprin, Triolein
- Überkritische homogene Umsetzung im Rohrreaktor, Optimierung Betriebsparameter – Druck, Temperatur, Verweilzeit, MeOH-Überschuss
- Untersuchung von Ethanol und Methylacetat als Reaktionspartner
- Überkritische homogene Umsetzung im Plattenreaktor
- Überkritische heterogen katalysierte Umsetzung im Plattenreaktor
- Katalysatorscreening mit Modellglycerid
- Betriebsparameteroptimierung mit Rapsöl
- Standzeittests mit Rapsöl (raffiniert), Rapsöl (unraffiniert), Bratöl (gebraucht aus der Fritteuse) und Rapsöl (aus anfermentierter Rapssaat)
- Verfahrenssimulation und Basic-Engineering
- Auslegung, Beschaffung/Bau der Anlagenkomponenten
- Entwicklung und Bau einer Steuerung und elektrischen Versorgung (Schaltschrank)
- Inbetriebnahme/Charakterisierung der Anlagenkomponenten
- Reaktortests in der Kleinanlage
- Untersuchung der Methanolabtrennung und Trenntests des Produktgemisches in der Kleinanlage

I.2. Stand der Technik

Die Herstellung von Biodiesel aus Pflanzenölen nach dem herkömmlichen, homogen alkalisch katalysierten Verfahren hat eine Reihe von Nachteilen:

- Hohe Baugröße der Reaktoren
- Empfindlichkeit gegenüber freien Fettsäuren und Wasser
- Geringe Reinheit des Nebenproduktes Glycerin
- Aufwendige Abwassernachbehandlung, große Abwassermengen
- Zentralisierte Produktion erfordert höhere Transportaufwendungen
- Will man alternative Rohstoffe (Tierfette, gebrauchte Speiseöle) verarbeiten, verkompliziert sich das Verfahren weiter.

Laborstudien und diskontinuierliche Kleinstanlagen zum überkritischen Prozess unter Einsatz von heterogenen Katalysatoren und Mikrotechnik existieren bereits. Der überkritische Prozess ohne Einsatz eines Katalysators wurde bisher nur in Japan an einer Labormusteranlage untersucht.

Der überkritische Prozess unter Einsatz eines Katalysators wurde bisher weltweit noch nicht in einer kontinuierlich betriebenen Komplettanlage untersucht, d. h. es wurde bisher nie eine kontinuierlich betriebene Kleinanlage aufgebaut, die auch alle nachgeschalteten verfahrenstechnischen Reinigungsprozesse abbildet. Aus zahlreichen Veröffentlichungen sind vielversprechende Katalysatorformulierungen bekannt, wie gemischte Zinkoxid-/Aluminiumoxid-Spinelle und Zinkoxid/Lanthanoxid.

Alle Arbeiten im Projektverbund konnten auf das spezifische Know-how und die vorhandene technische Basis bei den Partnern aufbauen. Dies betraf sowohl die Herstellung von kaltgepressten Ölen und deren Behandlung, die Methodiken der Entwicklung, Herstellung und Beschichtung von Katalysatoren sowie die Auslegung, Konstruktion und Fertigung von mikrostrukturierten Reaktoren. Für den Aufbau und Betrieb von Anlagen im kleintechnischen Maßstab liegen umfangreiche Erfahrungen, insbesondere am ICT-IMM, vor.

I.3. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Projektkoordinator im Verbundprojekt war das ICT-IMM. Im Rahmen dieser Koordination wurden Projekttreffen organisiert, die Partner über die jeweiligen Arbeitsstände in Kenntnis gesetzt und die weiteren Arbeitsschritte abgesprochen. Am ICT-IMM wurden gemeinsam Versuche mit dem Projektpartner ÖMMgefahren.

Die jährliche Berichterstellung an die FNR erfolgte über den Projektkoordinator.

II. Ergebnisse

II.1 Erzielte Ergebnisse

II.1.1 Optimierung des überkritischen homogenen Syntheseprozesses von Biodiesel (Arbeitspaket 1)

II.1.1.1 Versuchsanlage, Reaktoren, Analytik und Modellsubstanz

Versuchsanlage

Hierzu wurde zunächst eine Laborversuchsanlage aufgebaut, die in Abb. 1 schematisch gezeigt ist. Das Feed (zunächst raffiniertes Rapsöl aus dem Lebensmittelhandel) und der Alkohol (Methanol, Ethanol) bzw. Methylacetat werden durch HPLC-Pumpen bzw. Spritzenpumpen in die Anlage dosiert, durch einen Mikromischer gemischt und reagieren im Reaktor. Der Bypass entfiel nach kurzer Anlagenbetriebszeit aufgrund technischer Problem mit den Absperrventilen infolge der Betriebsparameter. Elektrisch beheizte Leitungen führen zu dem beheizten Druckregelventil und von diesem weiter zur Probennahme für die gaschromatografische Analytik (Abb. 2).

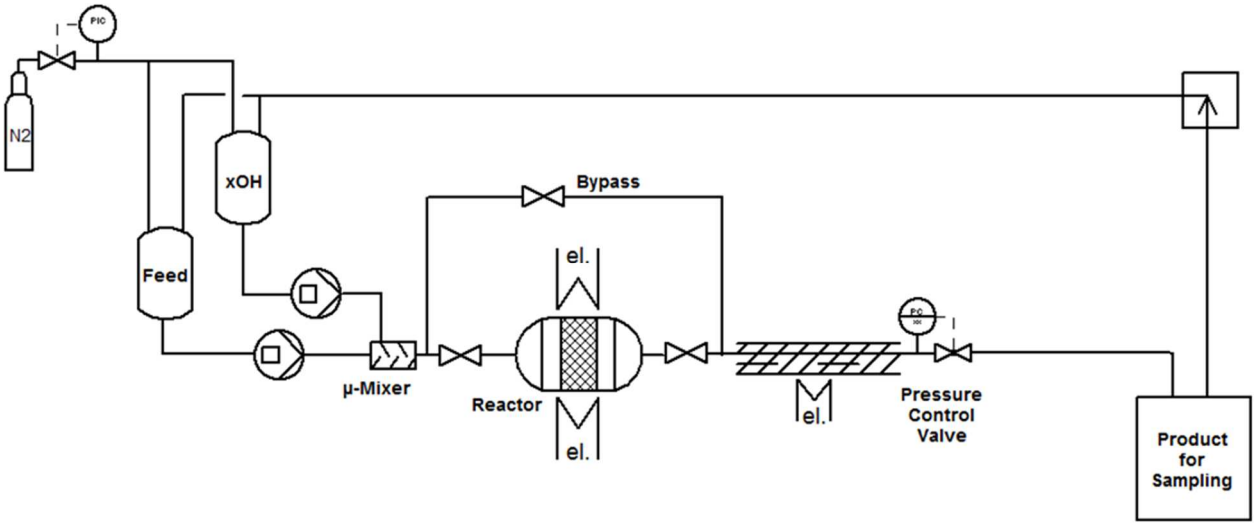


Abb. 1: Fließbild der Versuchsanlage in der Anfangsphase der Messungen

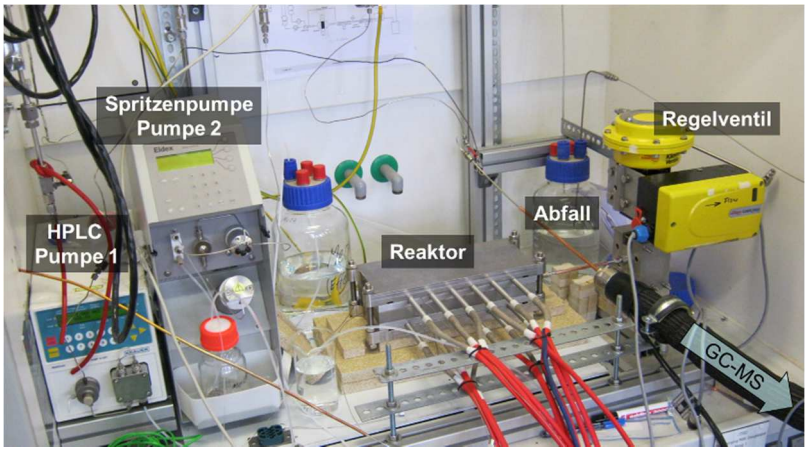


Abb. 2: Laborversuchsstand mit Dosierorganen, Reaktor, Druckregelventil und Probenahmeleitung (mit Beschriftung GC-MS)

Reaktoren

Die Homogenreaktion wurde in Rohrreaktoren durchgeführt, die in einem mit Quarzsand befüllten beheizten Kasten (s. Abb. 3) eingebaut waren. Es wurden Rohre mit 0,5 m und 1,0 m Länge gleichzeitig eingebaut (s. Abb. 4), um verschiedene Verweilzeiten realisieren zu können. Die Reaktor- und Heizbetttemperaturen wurden an verschiedenen Stellen gemessen (s. Abb. 4)

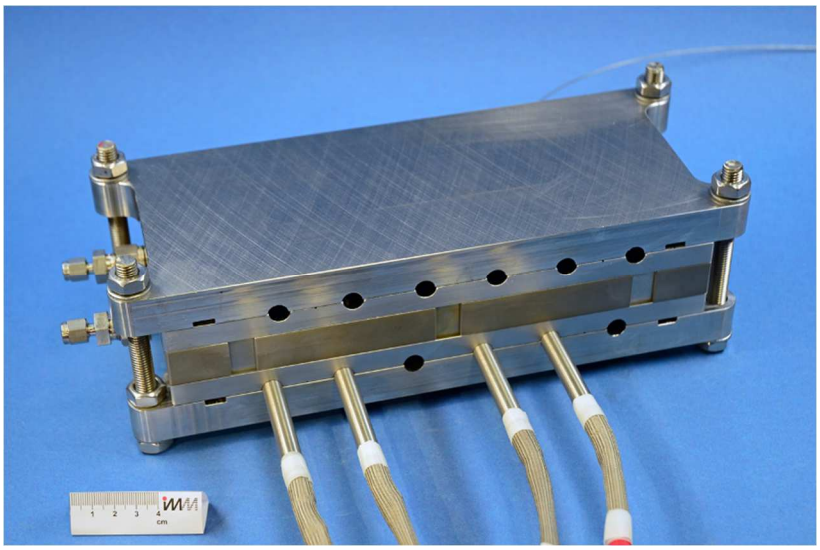


Abb. 3: Montierte Reaktorheizung mit Heizpatronen

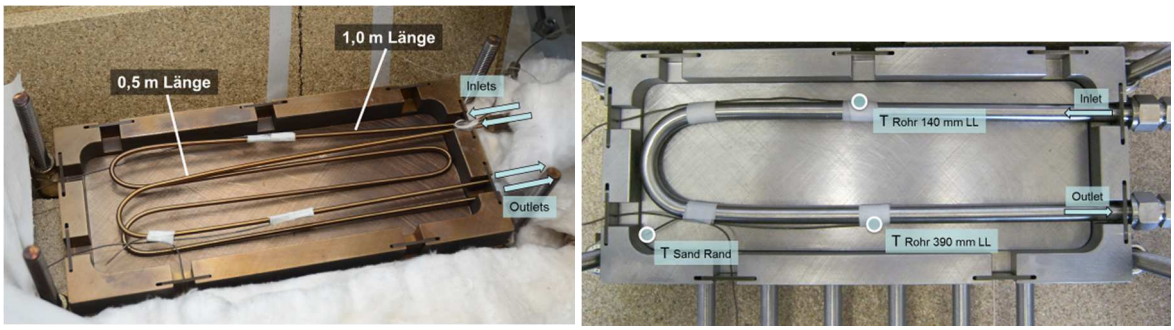


Abb. 4: 1/8" Rohrreaktoren (links); Temperaturmessstellen in der Reaktorheizung für den Rohrreaktor mit 3/8" Durchmesser (rechts)

Analytik und Auswahl Modellsubstanz

Für die Untersuchungen in der Laboranlage war vorgesehen, am Beginn der Versuche ein raffiniertes Rapsöl einzusetzen. Anfänglich wurde eine Online-Analyse erwogen, da kein mit einem On-Column-Injektor ausgerüsteter GC zur Verfügung stand. Abb. 5 zeigt den Versuchsaufbau mit dem Gaschromatografen Zu diesem Zweck wurde eine beheizbare externe Deans Schaltung erworben (s. Abb. 6), die an einen Split/Splitless-Injektor eines vorhandenen GCen (mit FID) montiert wurde (s. Abb. 7). Der GC wurde mit eine MXT-Biodiesel TG Column (15 m, 0,32 mm ID, 0.1 µm Filmdicke) und mit einem Splitless-Liner (3,0 mm x 8,0 x 105 for Thermo GCs IP Deact.) ausgerüstet. Leider erwies die das Injektionssystem einerseits aufgrund des instabilen Dosierdrucks aber auch der thermischen Instabilität des Rapsöls als ungeeignet. Daher wurde versucht, das vorhandene Online-GC-MS (siehe Abb. 26) für die Messungen heranzuziehen. In Abb. 2 wird die Probennahmeleitung mit gezeigt.

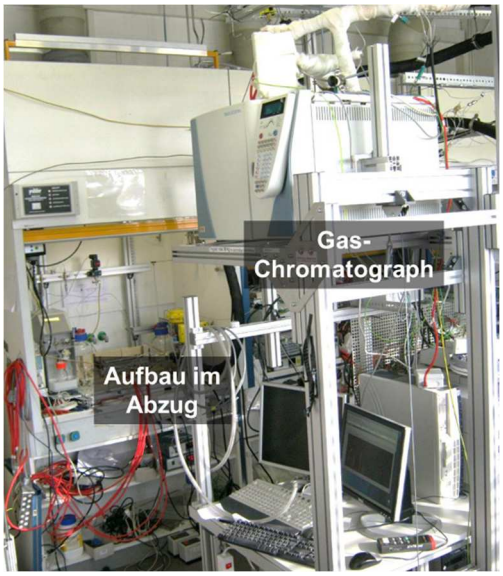


Abb. 5: Anfänglicher Versuchsaufbau mit Online-Gaschromatograf

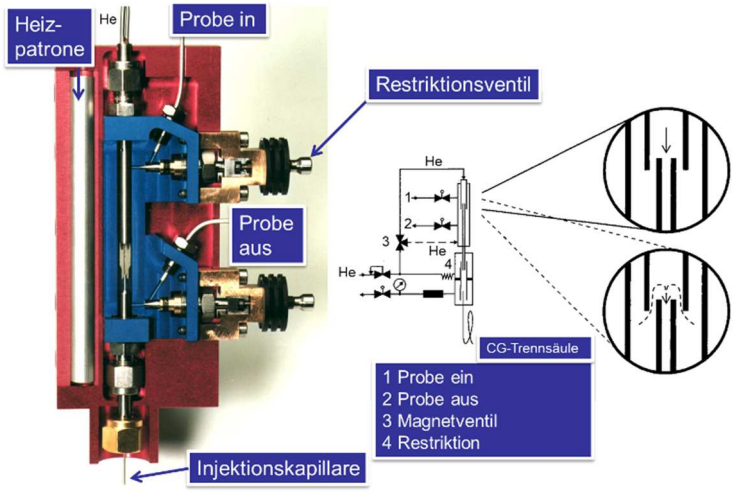


Abb. 6: Injektionssystem des Online-Gaschromatografen (Schnittdarstellung)

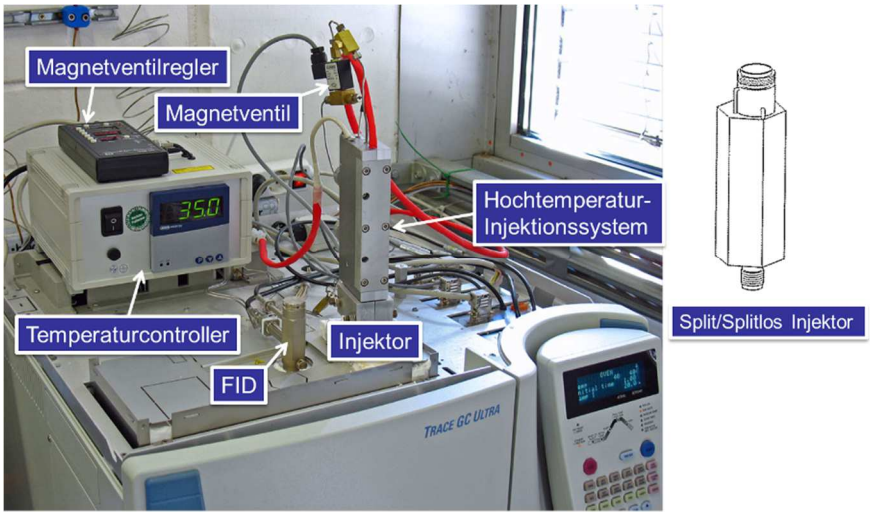


Abb. 7: Injektor auf dem Gaschromatografen (links); Split/Splitless-Injektor (rechts)

Es traten jedoch ähnliche Probleme, verbunden mit der Gefahr der Verstopfung des Gerätes auf, so dass schließlich dazu übergegangen wurde, flüssige Proben zu nehmen und mittels Autosampler in das GC-MS zu injizieren. Das vorliegende Gerät ist jedoch auf eine maximale Masse von 650 amu beschränkt, so dass zwar die Produkte des Prozesses, jedoch nicht das Edukt analysiert werden konnte. Zur Analytik selbst wird auf den entsprechenden Abschnitt in den Ergebnissen zu Arbeitspaket 2 verwiesen.

Daher wurde entschieden, die Prozessoptimierung mit dem Modellglycerid Tricaprin durchzuführen, dessen Reaktivität voraussichtlich sehr ähnlich zu den später zu prozessierenden Triglyceriden, wie z. B. Triolein ist (s. Abb. 9). Eine ähnliche Vorgehensweise ist bei der Optimierung der Prozessierung fossiler Brennstoffe üblich (Modellsubstanzen für Diesel).

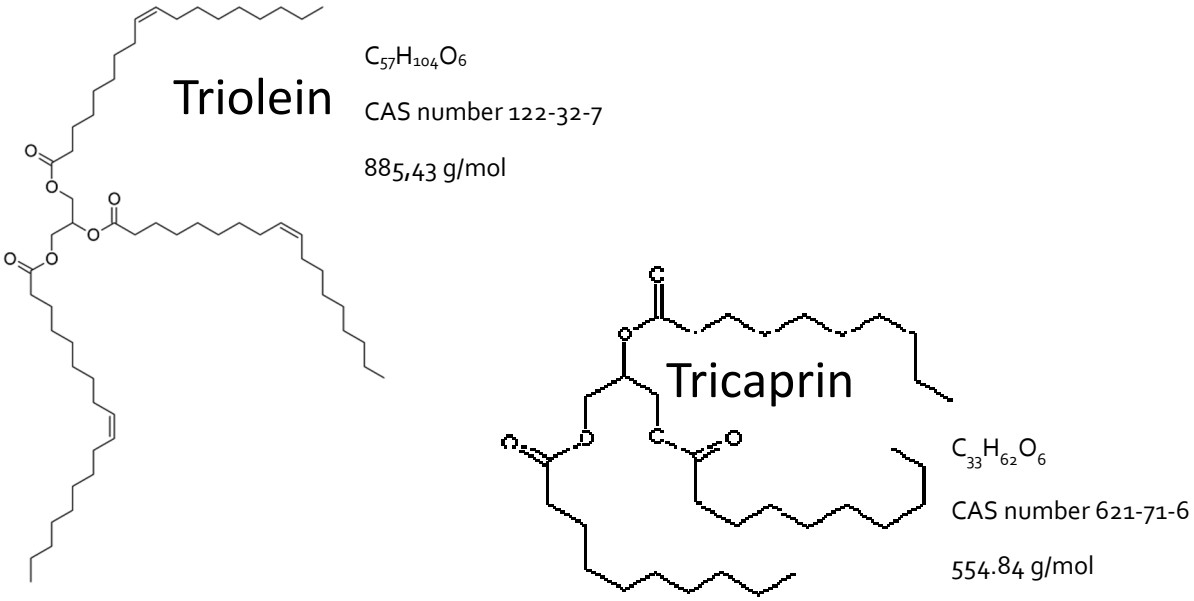


Abb. 9: Triolein ($C_{57}H_{104}O_6$) und Tricaprin ($C_{33}H_{62}O_6$); Quelle: Internet

Da Tricaprin als Reinsubstanz fest ist, muss es, um durch die Pumpen gefördert werden zu können, in einem Überschuss Heptan aufgelöst werden. Das Heptan ist jedoch unter den Versuchsbedingungen ebenso inert wie das Oktan, das als interner Standard in 1:1 molarem Verhältnis zu dem Tricaprin dem Feed zugegeben wurde, um eine Massenbilanzierung zu ermöglichen. Abb. 10 und 11 zeigen Gaschromatogramme des Produktgemisches für 78 % bzw. vollständigen Umsatz.

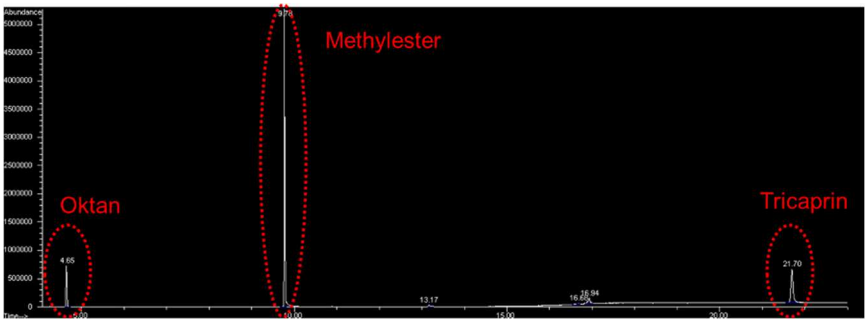


Abb. 10: Gaschromatogramm für 78% Umsatz

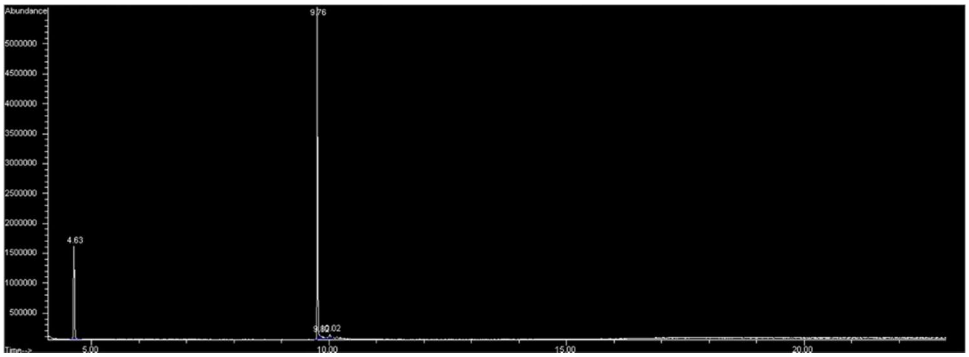


Abb. 11: Gaschromatogramm für vollständigen Umsatz

II.1.1.2 Ergebnisse der homogenen Synthese

Tab. 1 zeigt einen Überblick der durchgeführten Versuche. Es wurde der Druck zwischen 100 bar und 200 bar, die Temperatur zwischen 300 °C und 375 °C und die Verweilzeit zwischen 2,5 min und 15 min variiert. Die in Tab. 1 zusammengefassten Versuche wurden sämtlich mit Methanol und einem 40-fachen molaren Überschuss durchgeführt.

Tab. 1: Versuchsmatrix der homogenen, nichtkatalysierten Versuche

Verweil-zeit / Tempera-tur	15 min	10 min	5 min	2,5 min
300 °C	100 bar	100 bar	100 bar	100 bar
	150 bar	150 bar	150 bar	150 bar
325 °C	100 bar	100 bar	100 bar	100 bar
	150 bar	150 bar	150 bar	150 bar
350 °C	100 bar	100 bar	100 bar	100 bar
	150 bar	150 bar	150 bar	150 bar
375 °C	100 bar	100 bar	100 bar	100 bar
	125 bar	125 bar	125 bar	125 bar
	150 bar	150 bar	150 bar	150 bar
	175 bar	175 bar	175 bar	175 bar
	200 bar	200 bar	200 bar	200 bar

Wie aus Abb. 12 ersichtlich wird, erhöht sich erwartungsgemäß der Umsatz mit dem Druck und der Verweilzeit. Aus Abb. 13 ist zu erkennen, dass bei einem Druck von nur 100 bar erst bei 15min Verweilzeit vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Wie aus Abb. 14 ersichtlich wird, ist der Einfluss der Verweilzeit bei einem Druck von 150 bar nicht mehr so signifikant. Abb. 15 zeigt schließlich den Einfluss der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen. Die Selektivität zu dem Monoalkylmethylester (Dekansäuremethylester) betrug in fast allen Fällen mehr als 98 %.

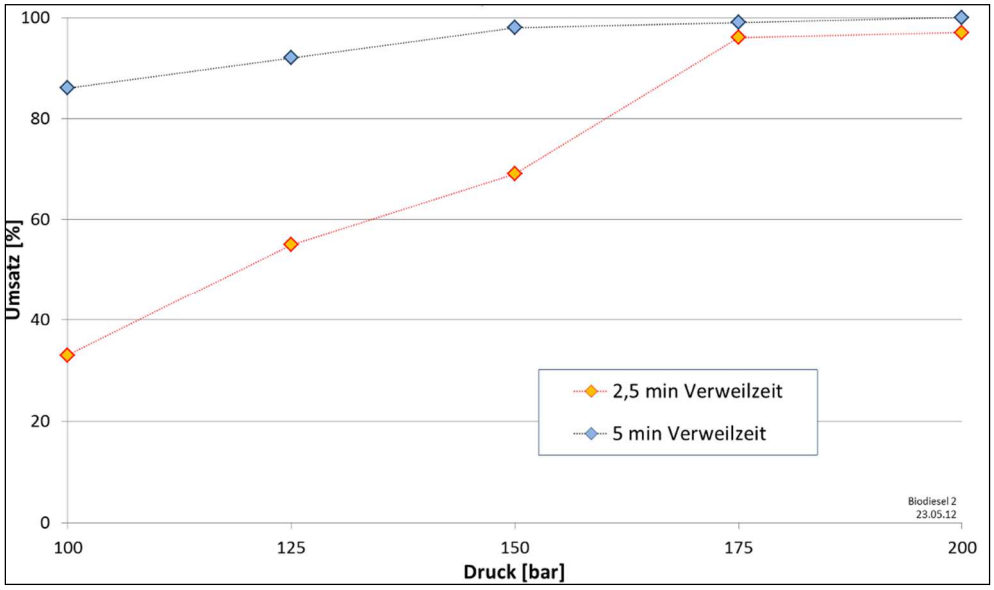


Abb. 12: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit vom Druck für verschiedene Verweilzeiten; Reaktionstemperatur 375°C; Methanolüberschuss 40:1

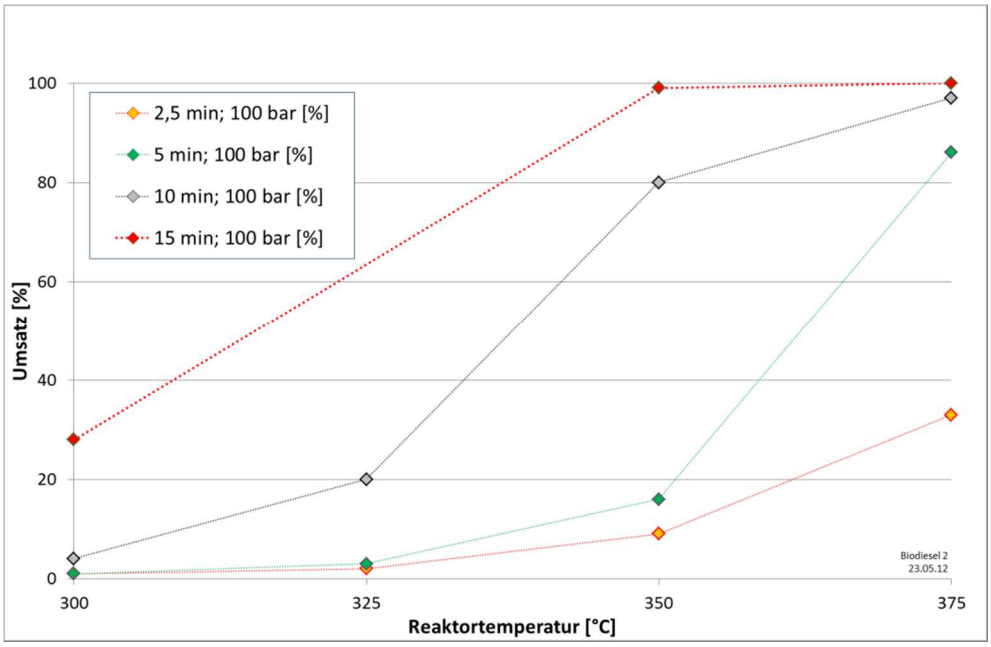


Abb. 13: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Verweilzeiten; Reaktionsdruck 100 bar; Methanolüberschuss 40:1

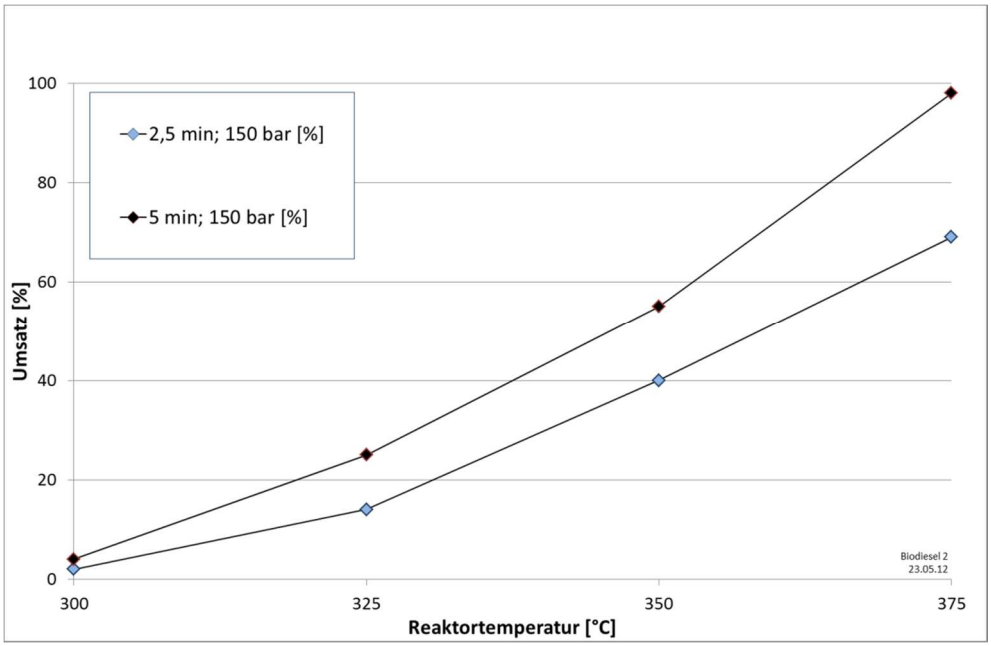


Abb. 14: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur für verschiedene Verweilzeiten; Reaktionsdruck 150 bar; Methanolüberschuss 40:1

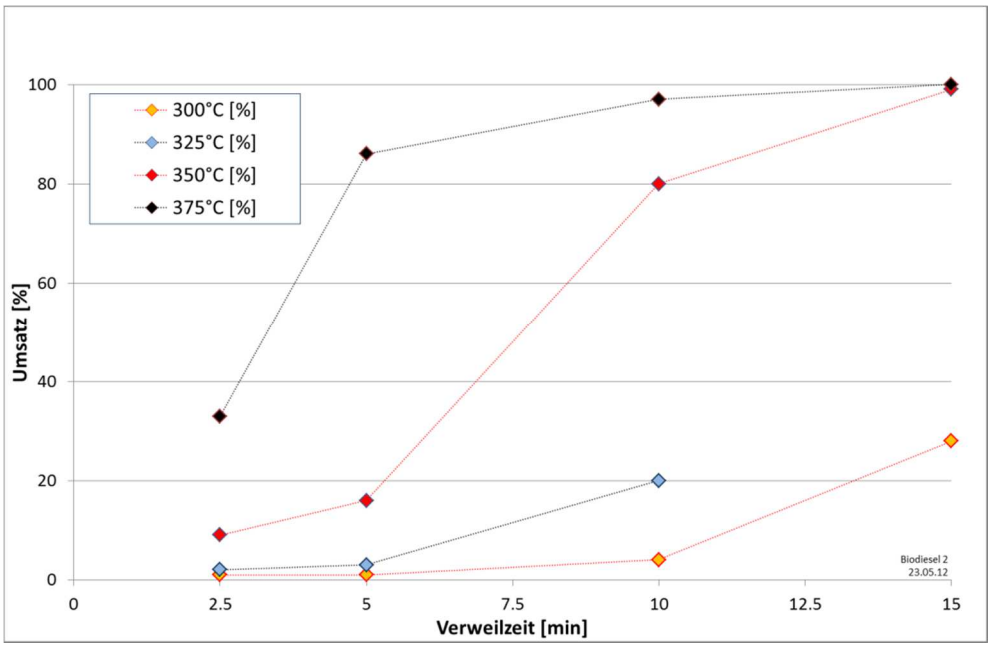


Abb. 15: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit von der Verweilzeit für verschiedene Reaktionstemperaturen; Reaktionsdruck 100 bar; Methanolüberschuss 40:1

Abb. 16 zeigt, dass für einen Druck von 200 bar ein molarer Methanolüberschuss von 30 bereits ausreicht, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Bei sehr geringen Methanolüberschüssen unter 20 sinkt jedoch auch die Selektivität zum Monosäuremethylester.

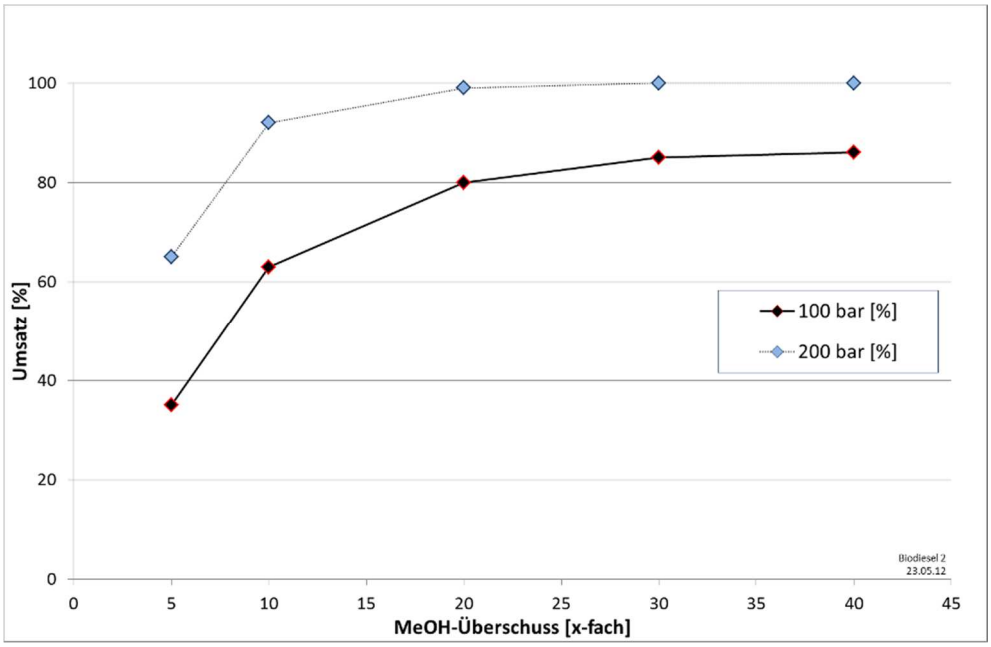
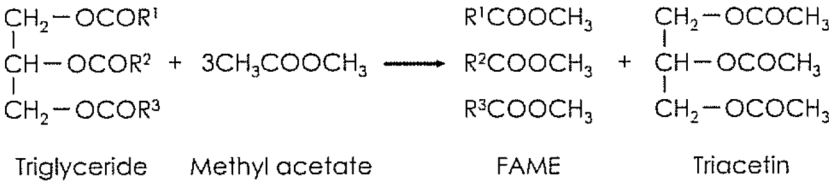


Abb. 16: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit vom molaren Methanolüberschuss für verschiedene Drücke; Reaktionstemperatur 375°C; Verweilzeit 5 min

Im nächsten Schritt wurde das Methanol durch Ethanol bzw. Methylacetat ersetzt:



Aus Abb. 17 ist zu erkennen, dass der Umsatz des Tricaprins beim Einsatz von Ethanol deutlich geringer ausfällt, während er im Falle des Methylacetats dramatisch einbricht. Dies wird auch durch einen höheren Druck oder eine höhere Verweilzeit nicht verbessert (s. Abb. 18 und Abb. 19). Im Falle des Ethanols ist auch die Selektivität zum Monosäureester mit ca. 75 % wesentlich geringer als beim Methanol. Dieser Trend ist beim Methylacetat noch stärker ausgeprägt, die Selektivität liegt hier meist im Bereich zwischen 50 % und 75 %.

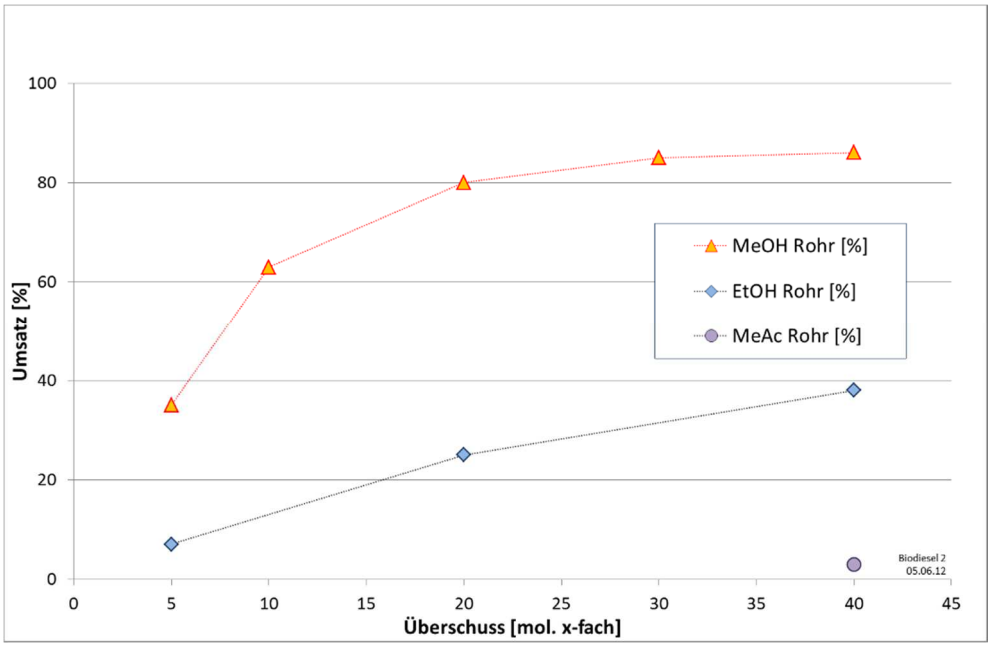


Abb. 17: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit vom molaren Überschuss für Methanol, Ethanol und Methylacetat; Reaktionsdruck 100 bar; Reaktionstemperatur 375°C; Verweilzeit 5 min

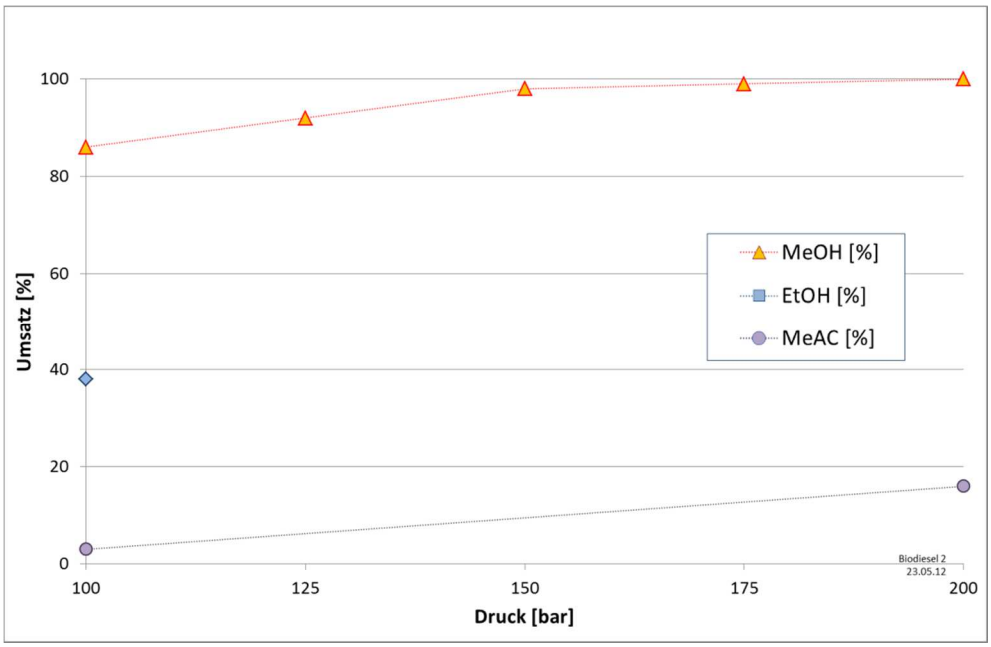


Abb. 18: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit vom Druck für Methanol, Ethanol und Methylacetat; Reaktionstemperatur 375°C; Verweilzeit 5 min; molarer Überschuss 40:1

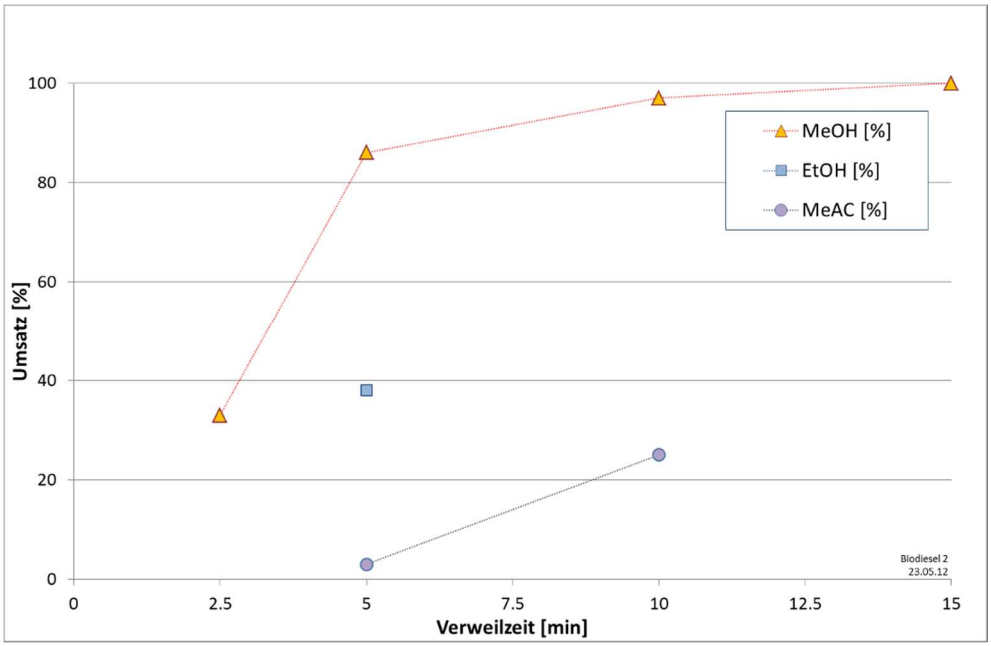


Abb. 19: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit von der Verweilzeit für Methanol, Ethanol und Methylacetat; Reaktionstemperatur 375°C; Reaktionsdruck 100 bar; molarer Überschuss 40:1

II.1.1.3 Zusammenfassung Arbeitspaket 1

Eine On-line-Probennahme war aus technischen Gründen nicht realisierbar.

Es wurde ein Modellglycerid eingesetzt um mit der vorhandenen Analysentechnik arbeiten zu können.

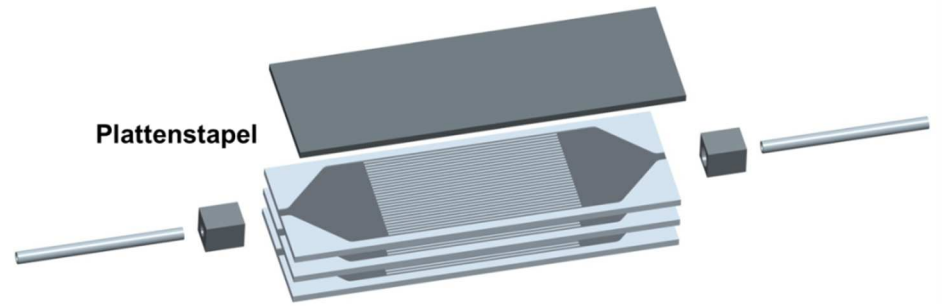
Die optimierten Betriebsparameter des Prozesses für die homogene Umsetzung sind ein Druck von 200 bar, eine Reaktionstemperatur von 375°C, ein 30-facher molarer Methanolüberschuß und eine Verweilzeit von 5 min. Ethanol und Methylacetat verringern die Umsätze bei gleichen Reaktionsbedingungen gegenüber Methanol deutlich.

II.1.2 Entwicklung eines Katalysators für die überkritische heterogen katalysierte Synthese von Biodiesel (Arbeitspaket 2)

Die Katalysatorentwicklung wurde über den vorgesehenen Zeitrahmen hinaus parallel zu den Arbeitspaketen 3 und 4 fortgesetzt.

Einsatz von Plattenreaktoren

Zunächst war geplant gewesen, die Rohrreaktoren mit Katalysator zu beschichten. Wegen des großen Aufwandes und der unsicheren Qualität der Beschichtung wurde jedoch darauf verzichtet und mikrostrukturierte Plattenstapelreaktoren eingesetzt (Abb. 20). Für die Beschichtung von Mikrostrukturen in Plattenreaktoren mit Katalysator kamen die am IMM-ICT bewährten Verfahren zum Einsatz. Jeweils drei der nasschemisch geätzten Platten (mit zunächst gleichem Reaktionsvolumen wie beim Rohrreaktor) wurden zusammen mit einer Deckelplatte mit dem Katalysator beschichtet (washcoating), mit dem Laser verschweißt und in einen Heizblock eingespannt, der gleichzeitig auch für die Druckstabilität sorgt (s. Abb. 21). Das Kanalvolumen im Reaktor umfasst 2,1 ml, das gesamte innere Volumen 5,1 ml.



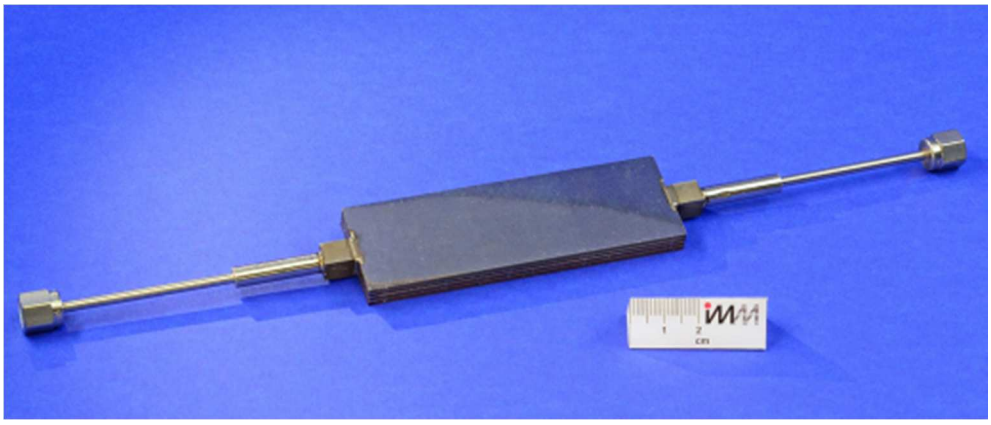


Abb. 20 Bilder des verwendeten Plattenstapelreaktors, oben CAD-Explosionsbild

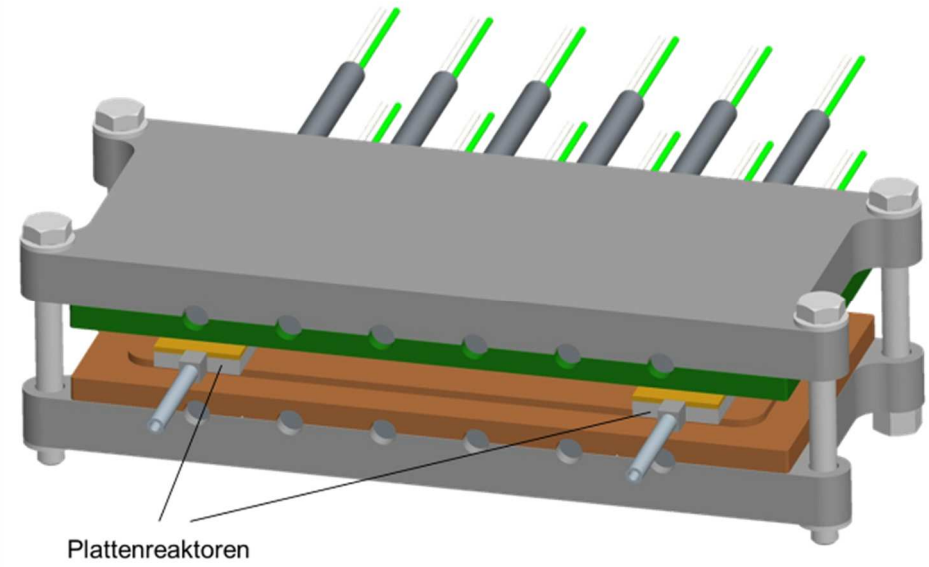


Abb. 21: CAD-Modell der Reaktorheizung mit eingebauten Plattenreaktoren (links)

Abb. 22 zeigt einen Vergleich zwischen dem Umsatz, der im Rohrreaktor und in einem nicht mit Katalysator beschichteten Plattenreaktor erzielt wurde und in einem mit α-Al_2O_3 beschichteten Plattenreaktor. Durch den Einsatz des Plattenstapelreaktor erhöht sich der Umsatz bereits erheblich, was durch den verbesserten Wärmeübergang im Vergleich zum Rohrreaktor erklärt werden kann, wodurch sich beim Plattenreaktor schneller überkritische Bedingungen einstellen. Die deutlich erhöhte Aktivität durch den Einsatz des ersten getesteten Katalysators ist sehr vielversprechend. Voller Umsatz wird bei niedrigerem Methanolüberschuss und geringeren Verweilzeiten erzielt (s. Abb. 22 und 23).

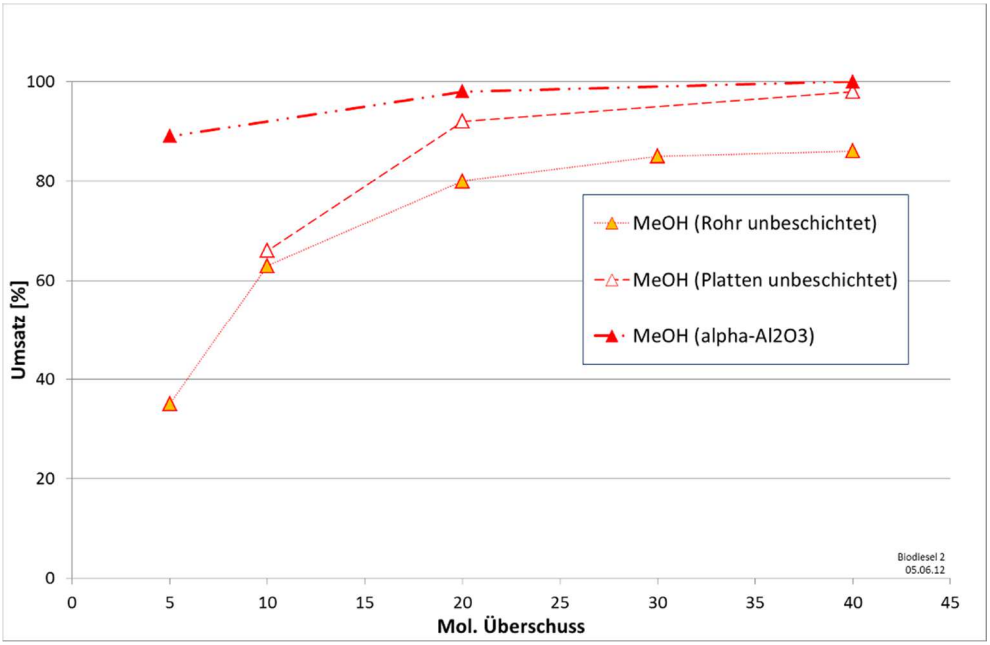


Abb. 22: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit vom molaren Überschuss für den Rohrreaktor, den unbeschichteten Plattenreaktor und einen mit □-Al_2O_3 beschichteten Plattenreaktor; Reaktionsdruck 100 bar; Reaktionstemperatur 375°C; Verweilzeit 5 min

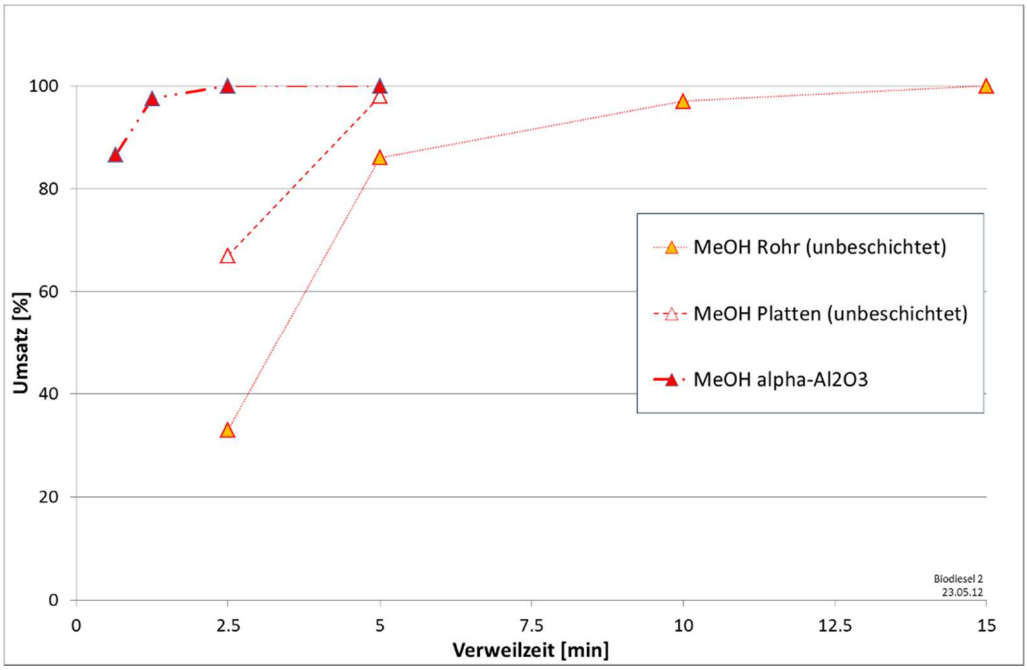


Abb. 23: Umsatz des Tricaprins in Abhängigkeit von der Verweilzeit für den Rohrreaktor, den unbeschichteten Plattenreaktor und einen mit □-Al_2O_3 beschichteten Plattenreaktor; Reaktionsdruck 100 bar; Reaktionstemperatur 375°C; Verweilzeit 5 min

Nachdem dem ersten Einsatz von Plattenstapelreaktoren zur Untersuchung der Katalysatoren wurden kleinere Testreaktoren (siehe Abb. 24), bestehend aus zwei sandwichartig aufeinander gesetzten Platten verwendet, um die Katalysatormasse zu verringern. Dies wurde erforderlich, da die Aktivität der Katalysatoren im Verlauf des Optimierungsprozesses für die eingesetzten Versuchsbedingungen rasch zu hoch wurde. Die daraus resultierenden Durchflüsse hätten den Verbrauch des Tricaprins zu stark erhöht.

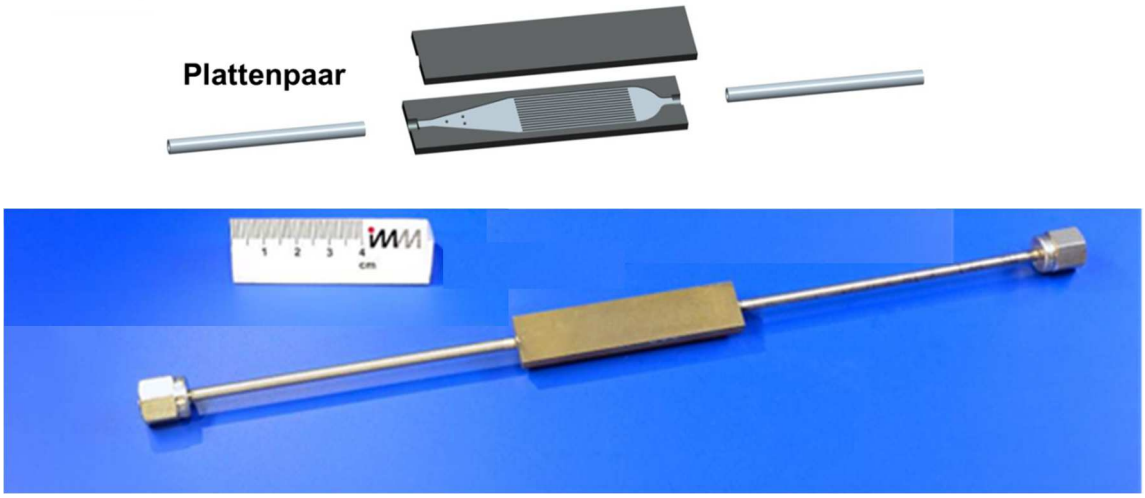


Abb. 24 Plattenpaar-Reaktor, CAD-Bild (oben) und einbaufertig (unten)

Versuchsanlage für die Katalysatortests

Die Versuchsanlage aus AP 1 wurde für die Untersuchung an den Katalysatoren leicht modifiziert (Abb 25, vergleiche auch Abb. 2). Die Spritzenpumpe wurde durch eine HPLC-Pumpe ersetzt. Nach häufigem, verschleißbedingten Ausfall des Regelventils (hohe mechanische Belastung des Ventilsitzes und -kegels bei K_V-Werten von 1E-06 m³/h, Spaltmaße im Mikrometerbereich) wurde dieses durch ein proportionales Überströmventil (R-Serie von Swagelok®) ausgetauscht. Dessen Regelgüte war infolge der bauartbedingten Hysterese geringer, die Druckschwankungen von etwa +/- 5 bar ohne Auswirkungen auf den Prozess. Die Probenahme erfolgten weiterhin off-line.

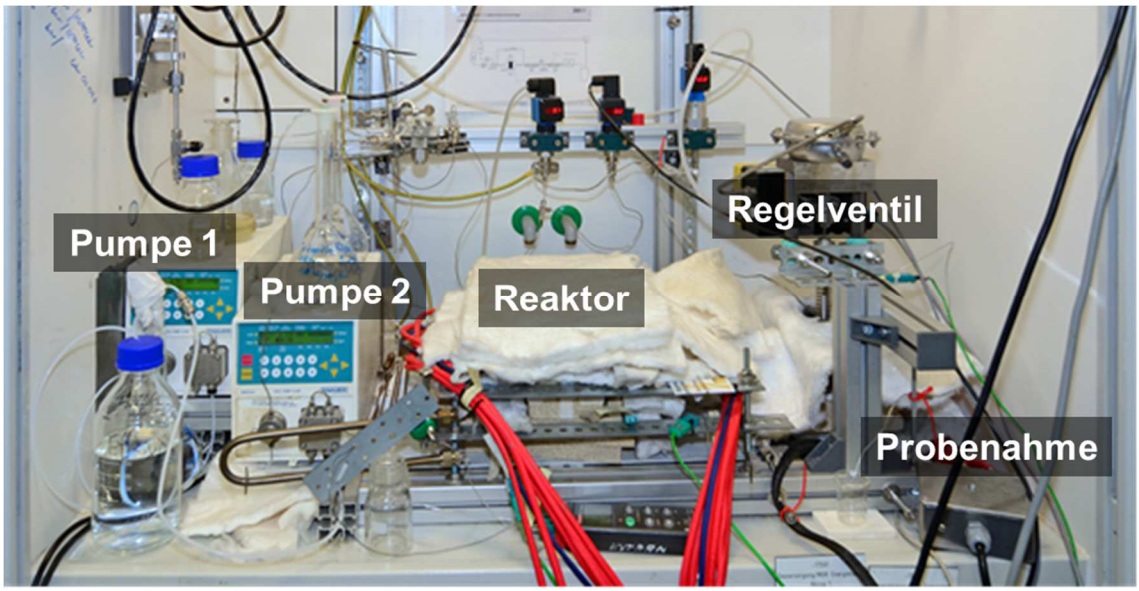


Abb. 25 Laborversuchsstand im Arbeitspaket 2

II.1.2.1 Analytik

Erheblicher, nicht in diesem Umfang geplanter und vorhersehbarer Aufwand war mit der Entwicklung der Analysenmethoden verbunden. Sowohl für Tricaprin als auch für Pflanzenöle wurden an den vorhandenen Gerätesystemen neue Methoden entwickelt. Damit wurde vollkommen neues Know-how für die Charakterisierung der chemischen Umsetzung der kompliziert zusammengesetzten Pflanzenöle erarbeitet.

Durch häufigen technischen Ausfall dieser sehr komplexen Geräte (GC-MS) kam es zu weiteren Zeitverzögerungen im Arbeitspaket.

Im Folgenden werden die Methodenentwicklungen an den Analysengeräten näher dargestellt.

Analytik für die Tricaprin-Versuche

Tricaprin (2,3-didecanoyloxypropyl decanoate) wurde, wie schon dargestellt, als Modellsubstanz für das Katalysator-Screening zur Herstellung von Biodiesel einsetzt.

Nach DIN EN 14104 und ASTM D6584-10a wird 1,2,4-Butantriol als interner Standard (ISTD1) für die Bestimmung von freiem Glycerin benutzt. Für die Bestimmung von Mono-, Di- und Triglyceriden in Biodiesel wird Tricaprin als interner Standard (ISTD2) eingesetzt.

Tricaprin ist ein Triglycerid der Decansäure und hat damit eine chemische Verwandtschaft zu anderen Triglyceriden. Die GC Analytik mit GC-FID oder GC-MS ist relativ einfach mit einem universalen split/splitless Einlasssystem zu realisieren. Die geringe Diskriminierung des Einlasssystems kann durch die Methodenentwicklung und die Kalibrierung korrigiert werden.

Probenvorbereitung:

In die Eduktmischung wurde n-Octan als interner Standard gegeben. Die molare Edukt(Feed)-Zusammensetzung Tricaprin : Oktan : Heptan wurde im Verhältnis 1 : 1 : 34,8 eingestellt. Zur Analyse wurden 0,5 ml der heterogenen Reaktionsmischung (Produkt) entnommenen. Diese 0,5 ml des Produktes wurden mit 0,5 ml Isopropanol versetzt und homogenisiert. 100 µl der homogenen Mischung wurden mit 900 µl Heptan verdünnt. Von der verdünnten 1 ml Probe wurden 0,5 µl in das GC-MSD Gerät injiziert.

Instrumentation:

Die flüssigen Proben sind mit einem Agilent GC-MSD (Model 6890.GC gekoppelt mit 5973N Mass-Selective-Detector, siehe Abb. 26), ausgerüstet mit einer 28 m x 0.25 mm i.d. fused capillary column HP-5MS (*Agilent 19091S-433.*, 0.25 µm film thickness), einem Autosampler (7683 AS) und einem Universal-Injektor (7683B), analysiert worden.

Die GC-Methoden-Parameter sind wie folgt:

- Injektor-Temp. 310 °C; Fluss: 0.9 ml/min He;
- Ofen: 40 °C (hold 3 min) bis (20 °C/min) 310 °C (hold 6.5 min);
- MSD: Scan-Modus (linear scanning 10-560 Da, und 2.74 scans/sec).

Die massenspektrometrischen Daten werden akquiriert und prozessiert mit Hilfe des GC-MS Data-Systems (G1701 DA MSD ChemStation). Die Identifikation und Quantifizierung der Komponenten erfolgte durch Vergleich mit dem NIST-Mass Spectra-Library und authentischen Standards.

Abb. 27 zeigt ein typisches Chromatogramm.

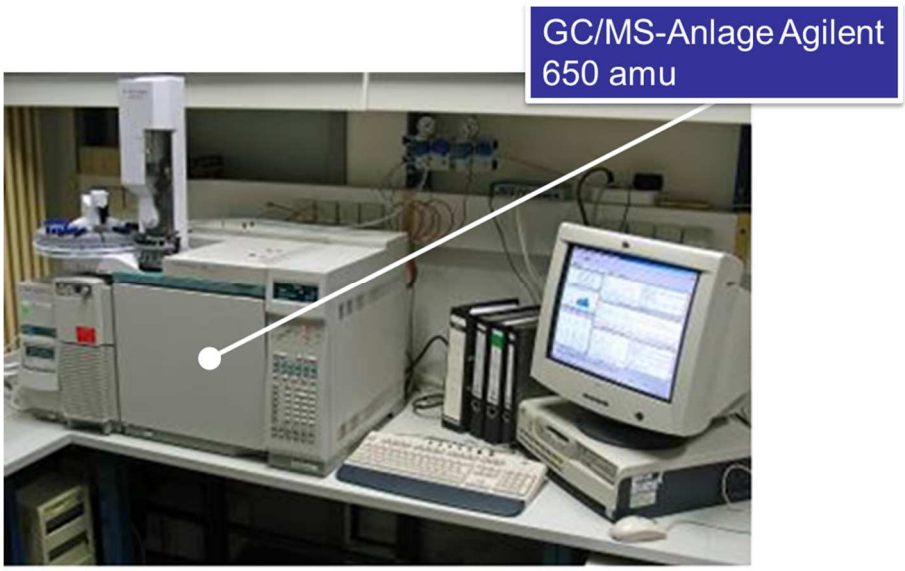


Abb. 26 Offline GC-MS zur Analyse der Produkte

Die in geringer Konzentration gebildeten Mono- und Diglyceride konnten leicht ohne vorherige Derivatisierung bestimmt werden, da sie bei moderater Ofentemperatur ohne Diskriminierung und Zersetzung eluiert werden konnten. Freies Glycerin wurde nur qualitativ betrachtet, da im Vordergrund die erzielte Tricaprin-Umsetzung und die Ausbeute und Selektivität des gebildeten Decansäuremethylesters und des Mono- und Diglycerids von Bedeutung sind.

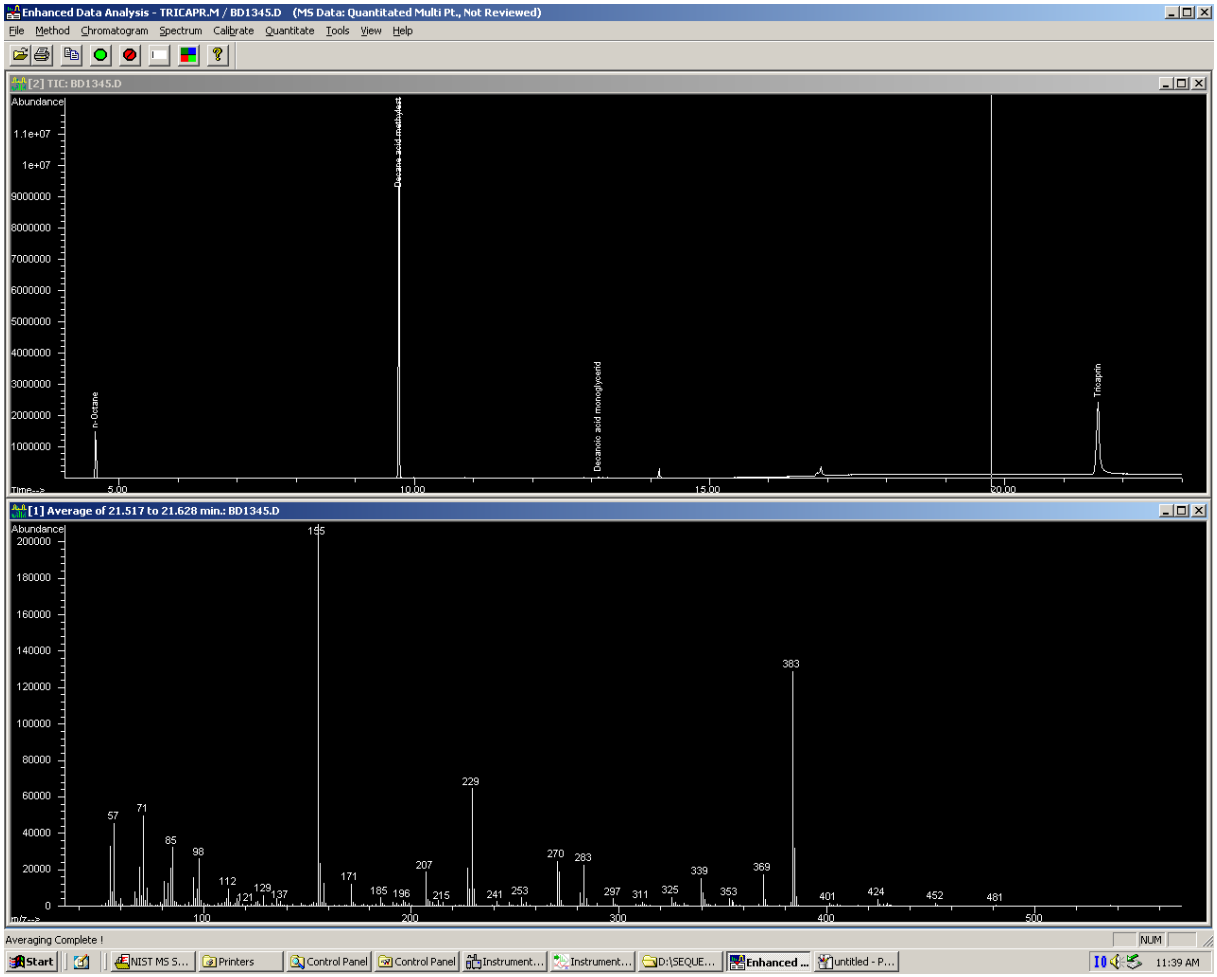


Abb. 27 GC-MS TIC (Total Ionen Chromatogramm) der katalytischen Tricaprin-Umesterung mit dem Agilent-Analysensystem

Analytik für die Pflanzenöl-Versuche

Für die Bestimmung von Fettsäuremethylestern und des restlichen Glyceringehalts in Biodiesel wird entsprechend der DIN EN 14103 und DIN EN 14104 oder der ASTM D6584-10a Methoden vorgegangen. Da diese Methoden eher der Qualitätssicherung des erzeugten Biodiesels dienen, wurden diese Methoden für die Bestimmung des Umsatzes, der Ausbeute und der Selektivität der katalytischen Reaktion entsprechend modifiziert. Die DIN EN 14104 Methode, die zur Bestimmung des freien Glycerins, der Mono-, Di- und Triglyceride sowie des Gesamt-Glycerins dient, wurde außer der vorgegebenen Standards 1,2,4-Butantriol (ISTD1)und Tricaprin (ISTD2) durch den Zusatz von Decansäuremethylester (ISTD3) mit einem dritten internen Standard erweitert, sodass man mit der gleichen Analysemethode sowohl die Fettsäuremethylester als auch die Glyceride bestimmen konnte. Auch die Identifizierung und quantitative Bestimmung von freien Fettsäuren und Sterinen konnte mit der Methode erfolgen. In manchen Proben konnten sogar Spuren von Tocopherolen nachgewiesen werden.

Instrumentation:

Die flüssigen Proben sind mit einem Shimadzu Analysensystem (Abb. 28), bestehend aus einem GC (1) (GC Model 2010 Plus ausgerüstet mit PVT Einlasssystem und FID-Detektor) gekoppelt über einen beheizbaren Transferliner mit einem GC-MS (2) (Model GC-2010 plus-MS-QP 2010ultra, das auch mit einem PTV (Programmed Temperature Vaporizing) und einem beheizten GDV [GasDosierVentil] ausgerüstet ist), untersucht worden. Beide Einlasssysteme werden mit einem programmierbaren PAL Injektor (Model AOC-5000 Plus software Cycle Composer Version 1.6.0 der auch die Möglichkeit bietet, Headspace-Injektionen durchzuführen) bedient.

Das GC (1) ist ausgerüstet mit einer Hochtemperatur-MXT-Biodiesel TG w2m RG 15m x 0.32 mm i.d. (Restek capillary column 0.1 µm film thickness).

Abb. 28 GC-GC-MS-Gerätesystem von Shimadzu

Die GC-Methoden-Parameter umfassen:

- Einlass: PTV mit simple on-column liner (221-49381-02 for column i.d. ≥0.32 mm) Fluss: 4 ml/min He;
- PTV – Temperaturprogramm: Start 50 °C (hold 1 min) to (15 °C/min) 180 °C to (7 °C/min) 230 °C to (30 °C/min) 370 (hold 10 min);
- Ofen- Temperaturprogramm: Start 50 °C (hold 1 min) to (15 °C/min) 180 °C to (7 °C/min) 230 °C to (30 °C/min) 370 (hold 10 min);
- Detektor FID: Temp. 380 °C

Die 0,53 mm i.d. Retention Gap (Vor)-säule wird mit dem On-Column Liner in PTV (1) so verbunden, dass eine On-Column-Injektion realisiert werden kann. Das Ende der MXT-Biodiesel TG mit dem 0,32 mm i.d. wird mit einem 4-port Splitter (Fa. SGE) mittels einer 30 cm und 1 m langen, 0,25 i.d. deaktivierten Fused Capillary Column zu FID und zu GC-MS gesplittet. Das Splitverhältnis wird über einen APC (Automatic Pressure Control) und einen 40 cm langen 0.25 i.d. deaktivierten Fused Capillary Restrictor eingestellt. Bei einem APC Druck von 10 psi wurde ein Verhältnis von ca. ¾ für FID (Quantifizierungsdetektor) und ca. ¼ für MS (Qualifizierungsdetektor) erreicht. Diese Konfiguration erlaubt es, die Peaks mittels MS (je nach Bedarf in Scan- oder/und Sim-Modus) mit Hilfe der GG-MS Lab Solution Version 2.72 Software und der NIST-11 Mass Spectra-Library zu vergleichen und zu identifizieren sowie mit dem FID und der Software GC Lab Solution Version 2.41.00 SU1 die Proben zur quantifizieren. Eine Quantifizierung mit MS ist auch möglich, verlangt aber immer neue Methodenanpassung und Kalibrierung nach jedem neuem Tuning des MS. Außerdem wird die Bestimmung mit MS als Detektor für diese Applikationen nicht von den DIN EN 14104 und ASTM D6584-10a Vorschriften vorgeschlagen.

Das GC-MS ist auch mit einem PTV Einlasssystem und mit einer Hochtemperatur-Stahlkapillare (max. Temperatur 430 °C, Ultra Alloy 30m x 0.25 mm x 0.1 µm Filmdicke), die zusammen mit der Transferkapillare, die den Splitter vom GC und das MS verbindet, in das Interface des GC-MS durch eine Doppelloch-Vespeldichtung führt.

Abb. 29 zeigt beispielhaft ein Chromatogramm des Shimadzu-Analysensystems.

Tests zeigten, dass man alle 36 Methylester der untersuchten Standardprobe nach DIN EN 14103 trennen konnte. Durch das Valco Hochtemperatur-GDV (max. 330°C) bietet das GC-MS auch die Möglichkeit der Injektion von Mischungen deren Komponenten einen Siedepunkt von ≤ 330 °C haben. Während der Messung der Reaktionsmischung über das GC (1) läuft beim GC-MS (2) das gleiche Ofentemperaturprogram bei konstantem Druck und einem Anfangsfluss von 1.7 ml/min Helium. So wird die GC-MS Trennsäule immer mit Trägergas geschützt und die hochsiedenden Komponenten, wie Triglyceride, in der Transferkapillare erreichen die MS-EI-Ionenquelle ohne Kondensationsprobleme.

Kalibrierung:

Die Kalibrierung wird entsprechend der DIN EN 14104 mit einem zusätzlichen internen Standard für die Bestimmung von Fettsäuremethylester und mit Hilfe der GC Lab Solution Software durchgeführt.

Probenvorbereitung:

Es wird 0,5-1 ml Probe entnommen. In einem N_2 -Strom wird Methanol entfernt. Eine Menge von 50 µl dieser vorbehandelten Probe wird dann mit 950 µl Heptan verdünnt und dann entsprechend der modifizierte DIN EN 14104 vorbereitet und mit dem GC gemessen und ausgewertet.

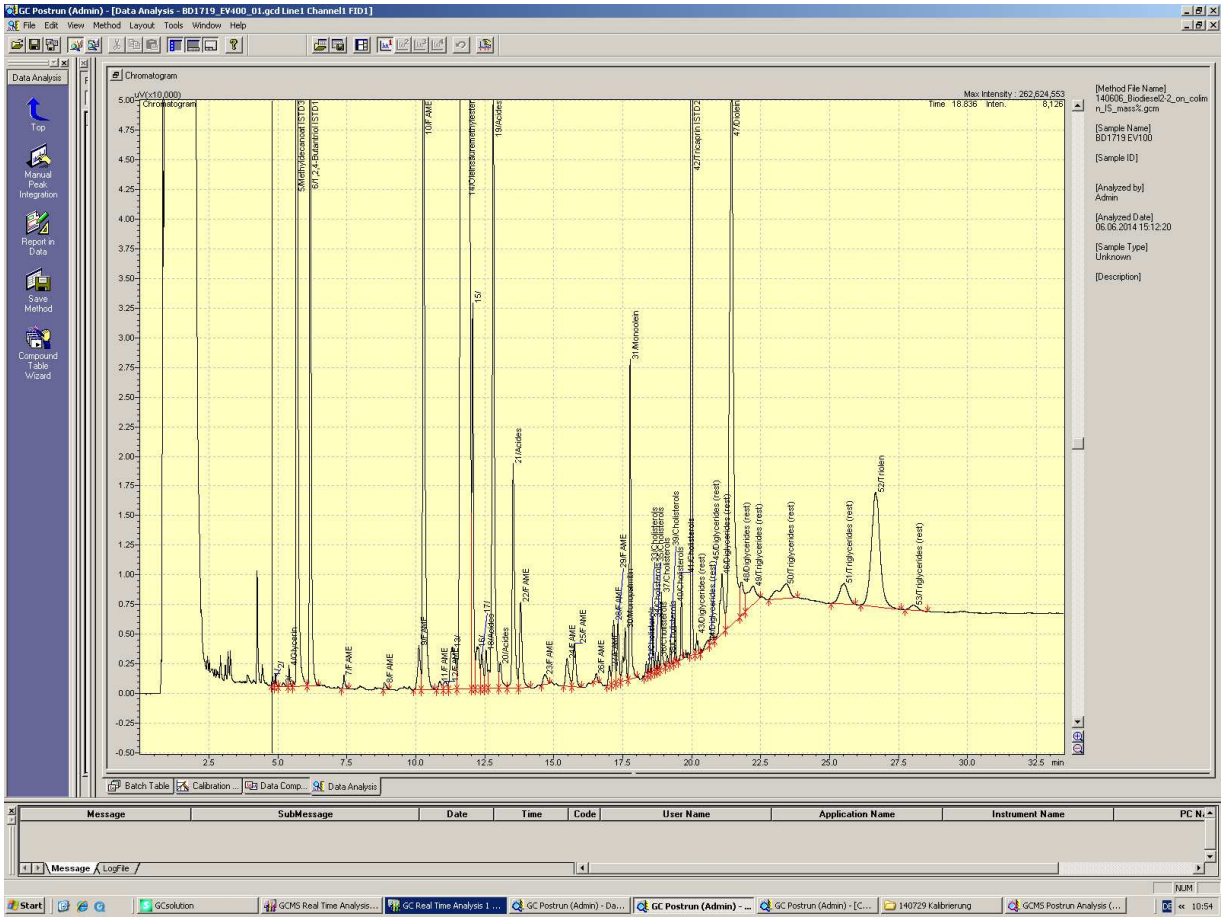


Abb. 29 Typisches Chromatogramm der katalytischen Biodiesel-Umesterung mit dem Shimadzu Analysensystem

Ausgehend von Erkenntnissen aus der Literatur wurde im Arbeitspaket eine Reihe von Katalysatoren ausgehend von den in Arbeitspaket 1 ermittelten Betriebsparametern getestet.

II.1.2.2 Ergebnisse des Katalysatorscreenings mit Tricaprin

Die Parameter des Katalysatorscreenings sind im Folgenden zusammengefasst:

- Feedzusammensetzung Tricaprin : Oktan : Heptan = 1 : 1 : 34,8 (molar)
- Reaktionstemperatur 300, 325 und 350 °C
- Druck 100 bar
- MeOH-Überschuss 40 : 1, 20 : 1, 10 : 1 und 5 : 1 (molar)
- WHSV (Weight hourly space velocity) - WHSV = Massenstrom/Katalysatormasse [1/h] 330, 660, 1320 und 2640 1/h

Eine Übersicht der untersuchten Katalysatoren enthält Tab. 2.

Tab. 2 Übersicht über die getesteten Katalysatoren

Code	Zusammensetzung
BD 1	α-Al_2O_3
BD 4	α-Al_2O_3 modifiziert
BD 3	γ-Al_2O_3
BD13, BD 20, BD 21, BD 22	γ-Al_2O_3 modifiziert (säurebehandelt)
BD2	TiO_2
BD 5, BD 6, BD 11	ZnO auf α-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 modifiziert
BD 14, BD 15	ZnO modifiziert
BD 7, BD 8, BD 12, BD 16, BD 17, BD 18, BD 19	La_2O_3 auf α-Al_2O_3/γ-Al_2O_3
BD 9	ZrO_2
BD 10	In_2O_3 auf γ-Al_2O_3
BD 23, BD24	Siral (γ-Al_2O_3/SiO_2) mit 1 und 10 Gew.% SiO_2

Abb. 30 zeigt die Ergebnisse, die mit Aluminiumoxiden erzielt wurden. Es ist zu erkennen, dass das γ-Aluminiumoxid wesentlich aktiver als α-Aluminiumoxid ist, wobei die Säurebehandlung die Aktivität weiter erhöht. Abb. 31 zeigt die Ergebnisse, die mit ZnO-haltigen Katalysatoren erzielt wurden. Generell zeigen vor allem die mit γ-Aluminiumoxid geträgerten Katalysatoren die höchste Aktivität, wobei allerdings keine Verbesserung gegenüber dem reinen Träger (ohne ZnO) zu erkennen ist. Im Gegenteil, aus Abb.32 wird ersichtlich, das bei einer Temperatur von 325 °C und einem höherem Feedstrom (höhere WHSV) der Umsatz gegenüber dem reinen Aluminiumoxid für das aktivere, säurebehandelte Material deutlich abnimmt. Reines ZnO ohne Aluminiumoxid als Trägermaterial zeigte generell eine geringere Aktivität (siehe Abb. 31).

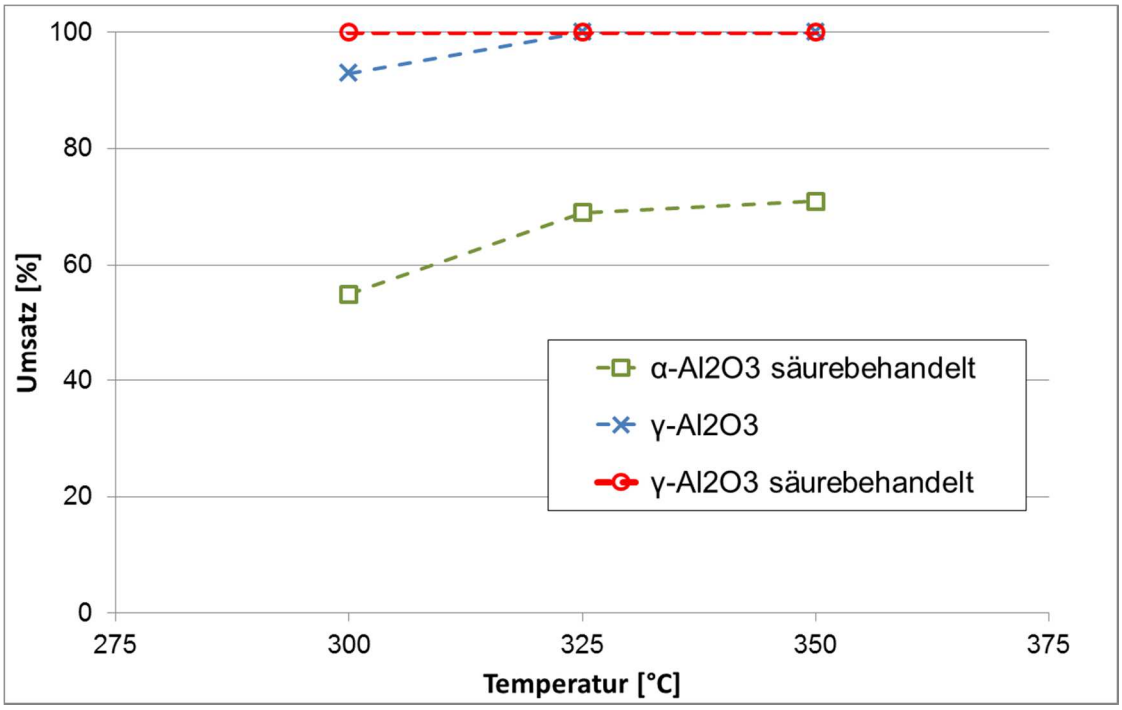


Abb. 30 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Al_2O_3-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; WHSV: 330 1/h

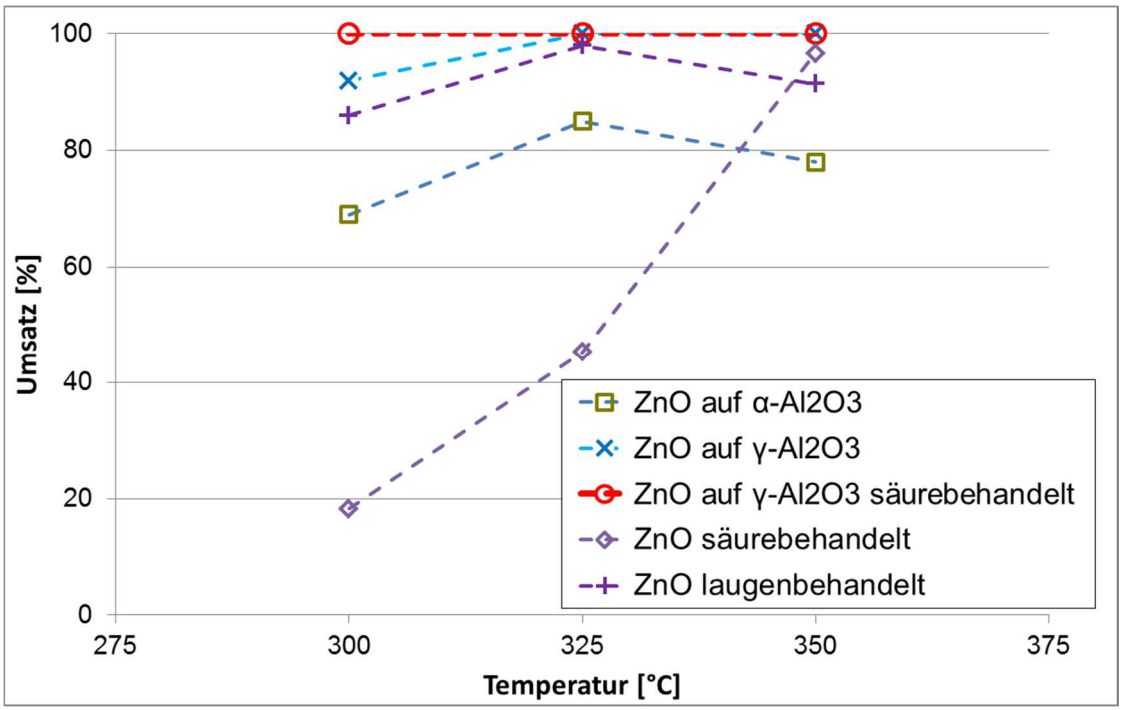


Abb. 31 Umsatz des Tricaprins für verschiedene ZnO-haltige Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; WHSV: 330 1/h

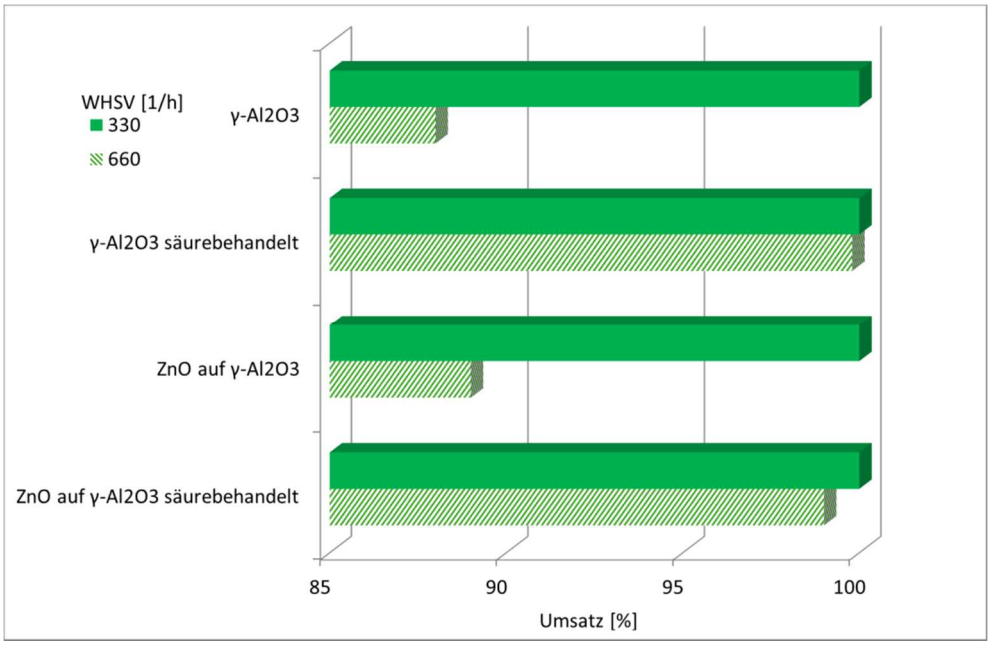


Abb. 32 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

Es wurden weiterhin ZrO_2 und auf γ-Aluminiumoxid geträgertes Indiumoxid getestet. Wie in Abb. 33 zu erkennen ist, waren diese Katalysatoren jedoch weniger aktiv als das säurebehandelte γ-Aluminiumoxid, das von den bisher besprochenen Katalysatoren die höchste Aktivität hat.

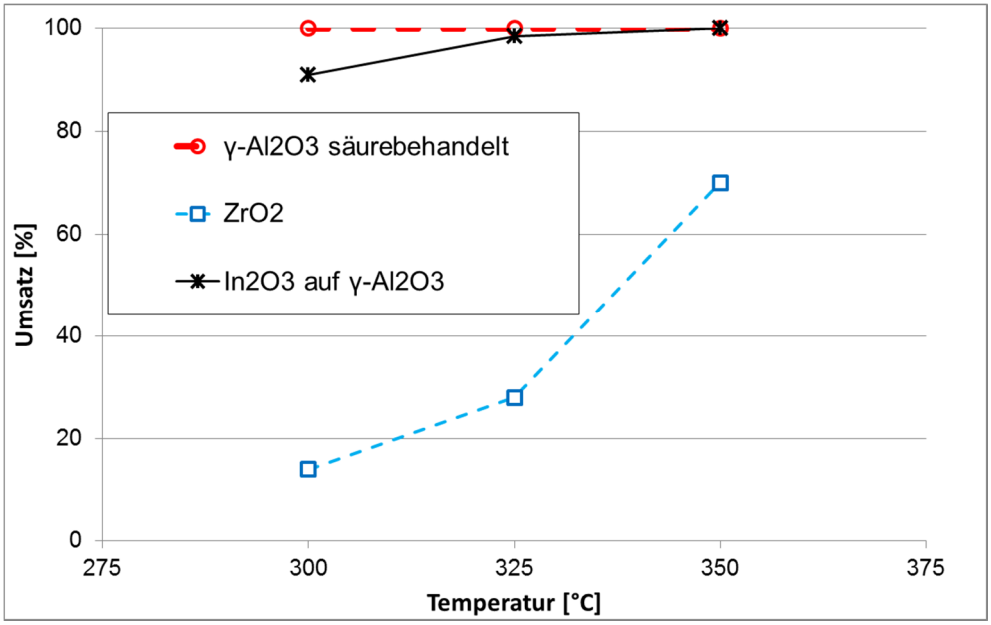


Abb. 33 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktions-temperatur; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; WHSV: 330 1/h

Im Folgenden wird der Umsatz, anders als bisher, ausschließlich bei unterschiedlicher WHSV und bei unterschiedlichem Methanolüberschuss dargestellt, da alle weiteren untersuchten Katalysatoren unter den Standardbedingungen (100 bar, WHSV 330 1/h, 40-facher Methanolüberschuss) bei allen Reaktionstemperaturen stets vollständigen Umsatz zeigten. In Abb. 34 ist der erzielte Umsatz für verschiedene säurebehandelte Aluminiumoxide gezeigt, wobei eine Zunahme der Aktivität durch die Säurebehandlung stattfindet. Die Katalysatoren 2 und 3 wurden mit stärkerer Säure behandelt, was eher zu einer Verringerung der Aktivität führte. Wie aus Tab. 3 ersichtlich wird, ist die Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins dabei sehr hoch. Eine

Verringerung des Methanolüberschusses bewirkt eine Abnahme des Umsatzes, die wie bei der höheren WHSV bei den mit weniger starker Säure behandelten Katalysatoren (1a und 1b) am geringsten ausfällt, während das nicht mit Säure behandelte Aluminiumoxid die stärksten Umsatzeinbußen zeigt (siehe Abb. 35).

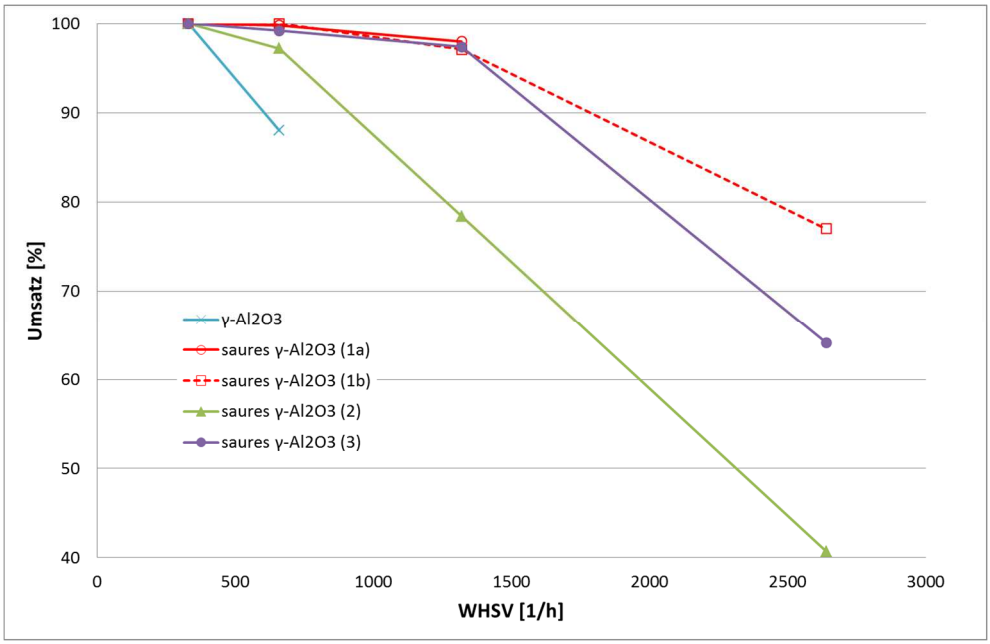


Abb. 34 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

Der Einfluss des geringeren Methanolüberschusses auf die Selektivität ist wie bei der WHSV sehr gering (siehe Tab. 4).

Tab. 3 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

WHSV [1/h]	330	660	1320	2640
	Selektivität [%]			
γ-Al_2O_3	100	100		
saures γ-Al_2O_3 (1a)	100	100	100	
saures γ-Al_2O_3 (1b)	100	100	99,8	99,5
saures γ-Al_2O_3 (2)	100	99,8	99,2	99,2
saures γ-Al_2O_3 (3)	100	99,9	99,7	99,3

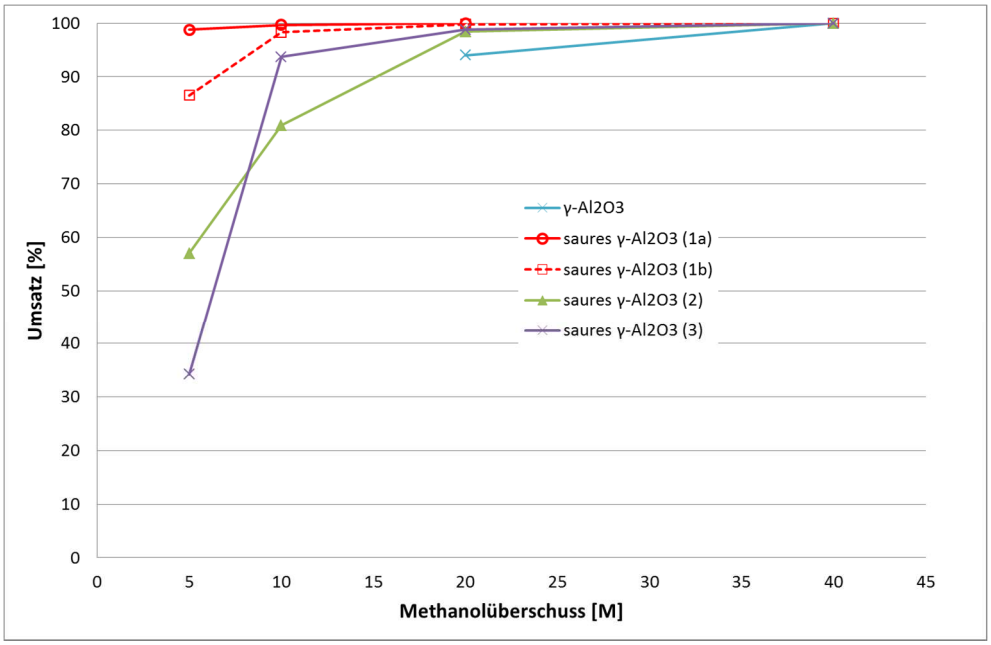


Abb. 35 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab. 4 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Methanolüberschuss [M]	5	10	20	40
	Selektivität [%]			
γ-Al_2O_3	n.d.	n.d.	100	100
saures γ-Al_2O_3 (1a)	n.d.	100	100	100
saures γ-Al_2O_3 (1b)	99,7	100	100	100
saures γ-Al_2O_3 (2)	99,9	99,9	100	100
saures γ-Al_2O_3 (3)	98,2	99,9	100	100

Die Zugabe von La_2O_3 zum Aluminiumoxid bewirkt eine starke Zunahme der Aktivität, unabhängig davon, ob die Katalysatoren mit Säure behandelt sind oder nicht, wie aus Abb. 36 ersichtlich wird, während die Selektivität unverändert hoch bleibt (siehe Tab. 5).

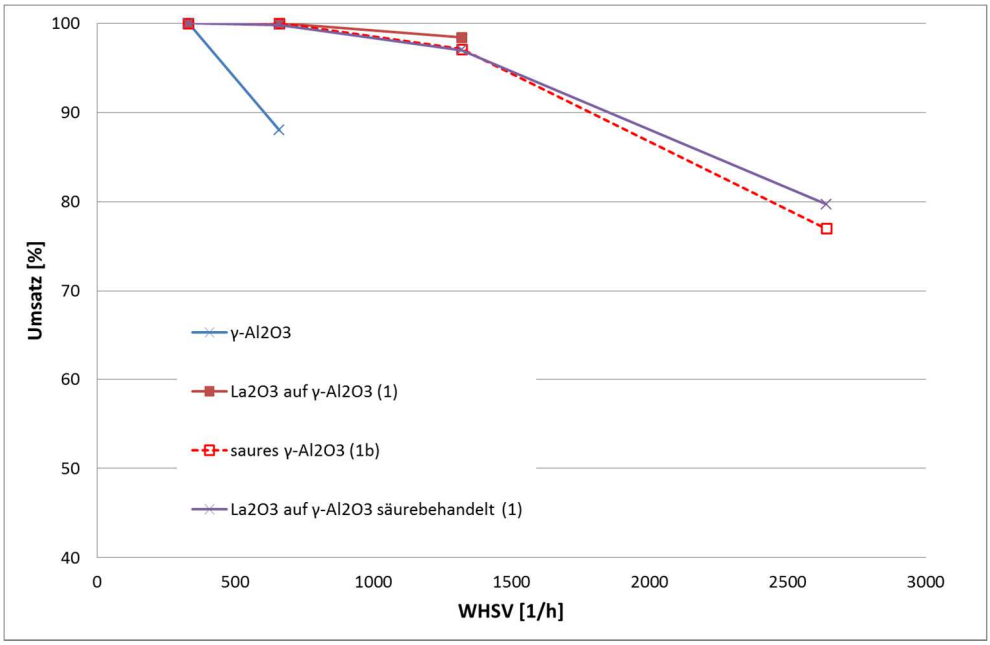


Abb. 36 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab. 5 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 25 °C

WHSV [1/h]	330	660	1320	2640
	Selektivität [%]			
γ-Al_2O_3	100	100	n.d.	n.d.
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (1)	100	100	99,8	99,5
saures γ-Al_2O_3 (1b)	100	100	99.8	99.5
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (1)	100	100	99.8	99.6

Während die Lanthanoxidzugabe bei unbehandeltem Aluminiumoxid eine starke Zunahme des Methanolumsatzes auch bei geringerem Methanolüberschuss bewirkt, bewegt sich für das säurebehandelte Trägermaterial die beobachtete Verschlechterung wohl eher im Rahmen der Messgenauigkeit (siehe Abb. 37), während die Selektivität ausgesprochen hoch bleibt (siehe Tab. 6).

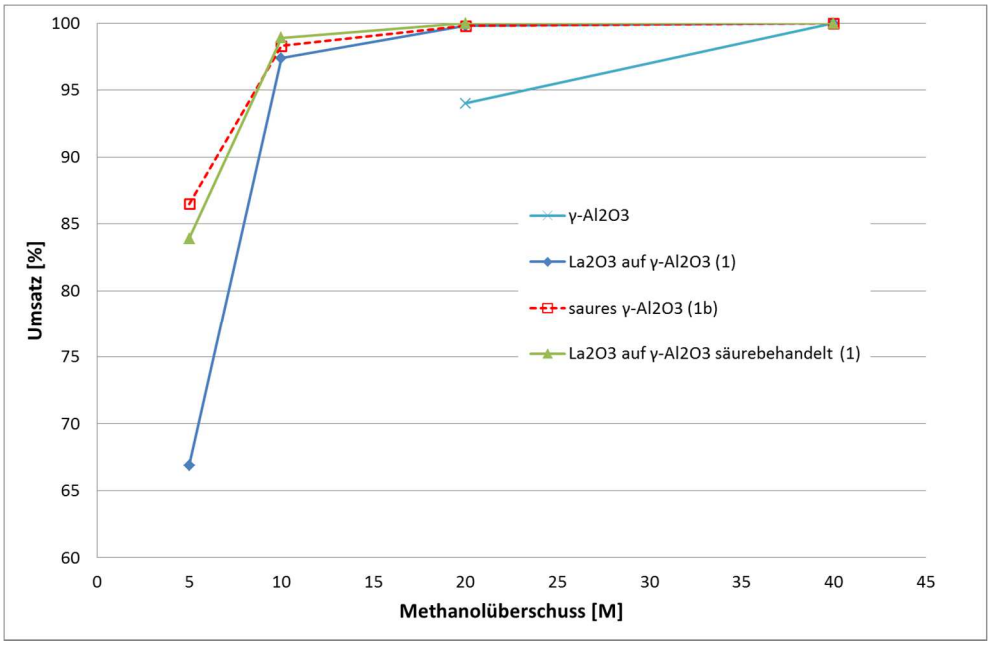


Abb. 37 Umsatz des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab. 6 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für verschiedene Katalysatoren in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Methanolüberschuss [M]	5	10	20	40
	Selektivität [%]			
γ-Al_2O_3	n.d.	n.d.	100	100
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (1)	100	100	100	100
saures γ-Al_2O_3 (1b)	99,7	100	100	100
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (1)	99,7	100	100	100

Eine Erhöhung des Gehaltes des Lanthanoxides im Katalysator (Katalysatoren 2 und 3 in Abb. 38) erhöht den Umsatz bei höherer WHSV (siehe Abb. 38) bei gleichbleibend hoher Selektivität (Tab. 7). Dies gilt auch bei geringerem Methanolüberschuß, während die Selektivität dann beim höchsten Gehalt an Lanthanoxid (Katalysator 3 in Abb. 39) stark einbricht (Tab. 8).

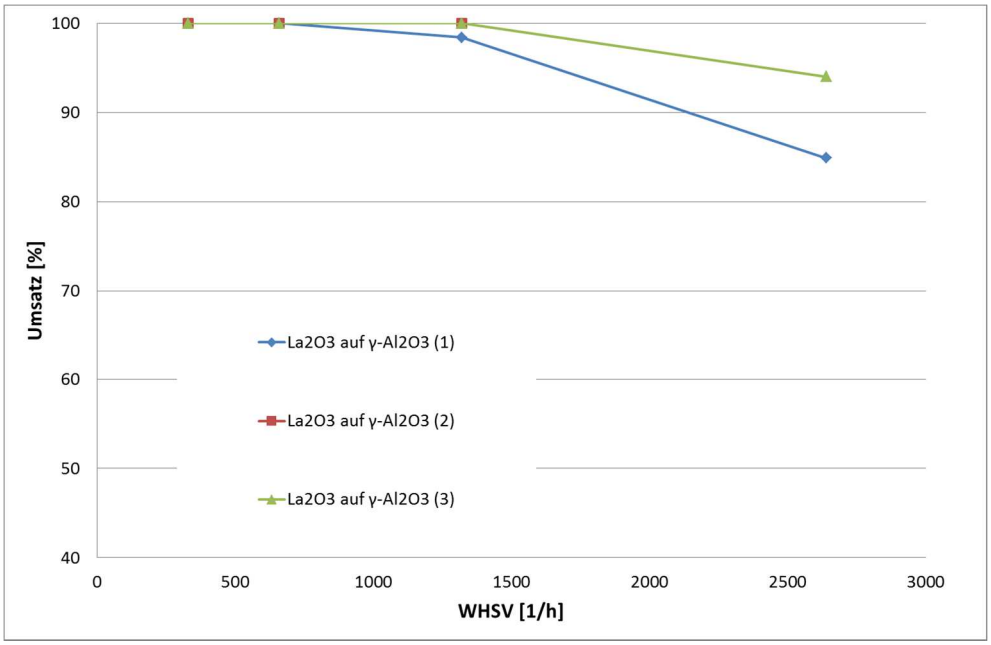


Abb. 38 Umsatz des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab.7 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

WHSV [1/h]	330	660	1320	2640
	Selektivität [%]			
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (1)	100	100	99,8	99,5
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (2)	100	100	100	n.d.
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3)	100	100	100	99,8

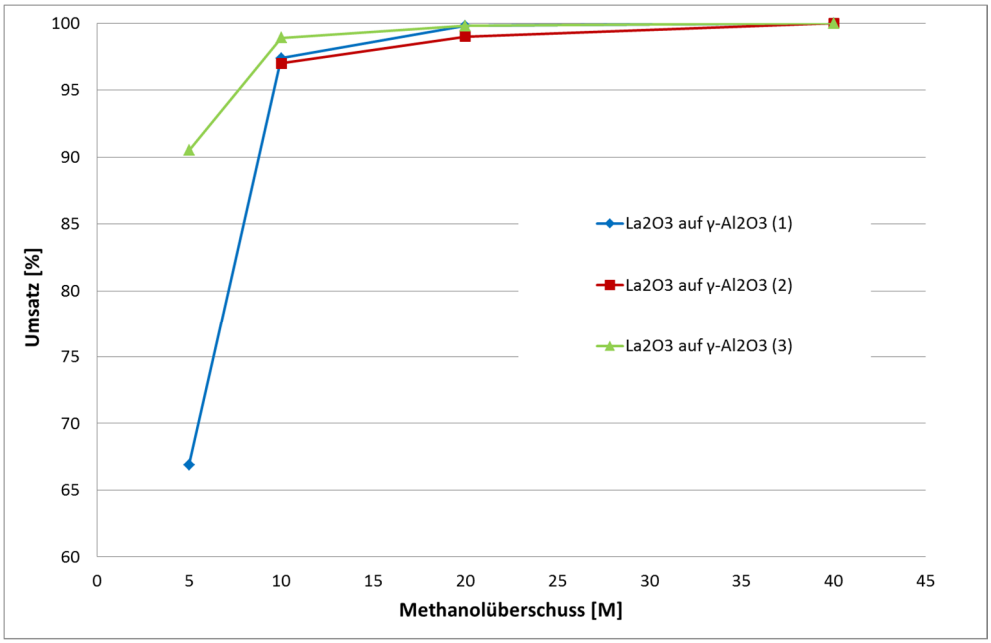


Abb. 39 Umsatz des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab. 8 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Methanolüberschuss [M]	5	10	20	40
	Selektivität [%]			
La_2O_3 auf γ-Al2O3 (1)	100	100	100	100
La_2O_3 auf γ-Al2O3 (2)	n.d.	100	100	100
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3)	89,8	92,4	99,8	100

Anders verhält es sich bei den lanthanoxidhaltigen Katalysatoren, die auf der Basis von auf säurebehandeltem Aluminiumoxid hergestellt wurden (siehe Abb. 40). Hier bewirkt die Erhöhung des La_2O_3-Gehaltes zunächst eine Zunahme des Umsatzes bei höherer WHSV (Katalysator 2 in Abb. 40), danach wieder eine starke Abnahme. Die Selektivität bleibt dabei unverändert hoch (Tab. 9).

Bei Verringerung des Methanolüberschusses (Abb. 41) bewirkt die Erhöhung des La_2O_3-Gehaltes eine Verringerung des Umsatzes, während die Selektivität unverändert auf sehr hohem Niveau bleibt (Tab. 10).

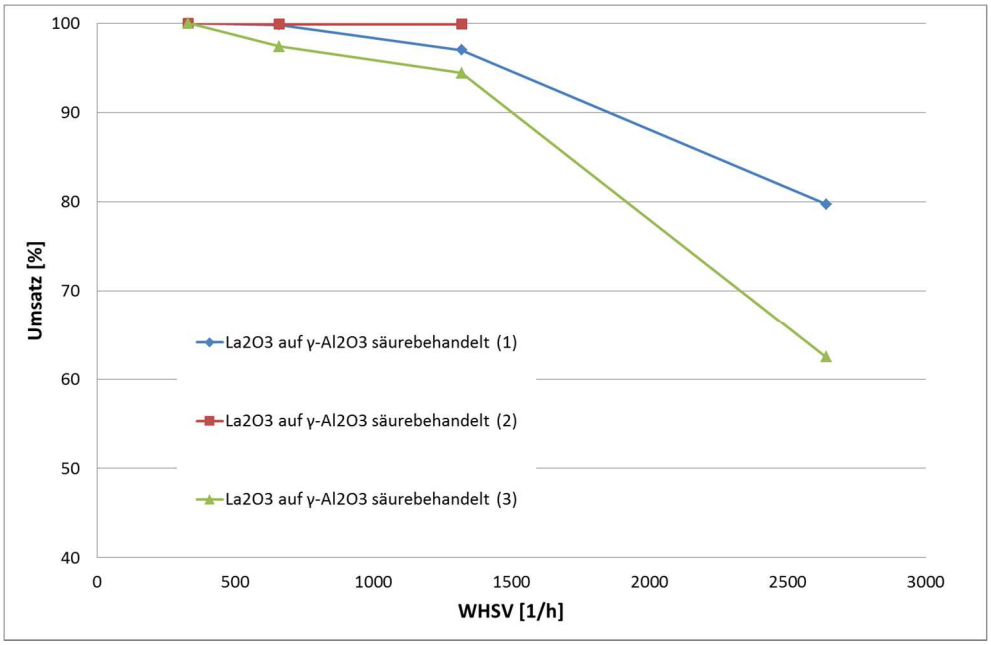


Abb .40 Umsatz des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 geträgert mit säurebehandeltem Al_2O_3 in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab.9 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 geträgert mit säurebehandeltem Al_2O_3 in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

WHSV [1/h]	330	660	1320	2640
	Selektivität [%]			
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (1)	100	100	99,8	99,6
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (2)	100	100	100	n.d.
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (3)	100	100	100	99,4

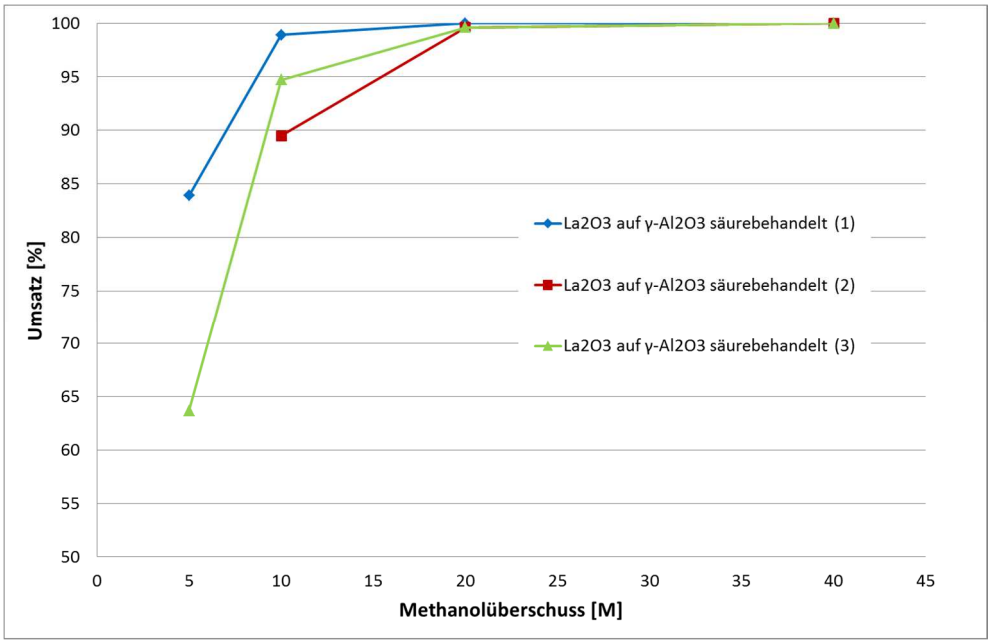


Abb. 41 Umsatz des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 geträgert mit säurebehandeltem Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Tab. 10 Selektivität zur vollständigen Umsetzung des Tricaprins für Katalysatoren mit verschiedenem Gehalt an La_2O_3 geträgert mit säurebehandeltem Al_2O_3 in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Methanolüberschuss [M]	5	10	20	40
	Selektivität [%]			
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (1)	99,7	100	100	100
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (2)	n.d.	100	100	100
La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 säurebehandelt (3)	100	100	100	100

Abb. 42, 43 und 44 zeigen die Ergebnisse, die mit Siral als Katalysator erzielt wurden. Generell zeigen diese eine deutlich geringere Aktivität wie z. B. die La-haltigen Katalysatoren. Reaktionstemperaturen von 350 °C, ein WHSV kleiner 300 1/h und ein molarer Methanolüberschuss von 40 sind erforderlich um Tricaprin-Umsätze von nahezu 100 % zu erreichen. Andererseits handelt es sich bei Siral um einen vergleichsweise einfach zu beschichtendes und günstig beschaffbares Katalysatorsystem.

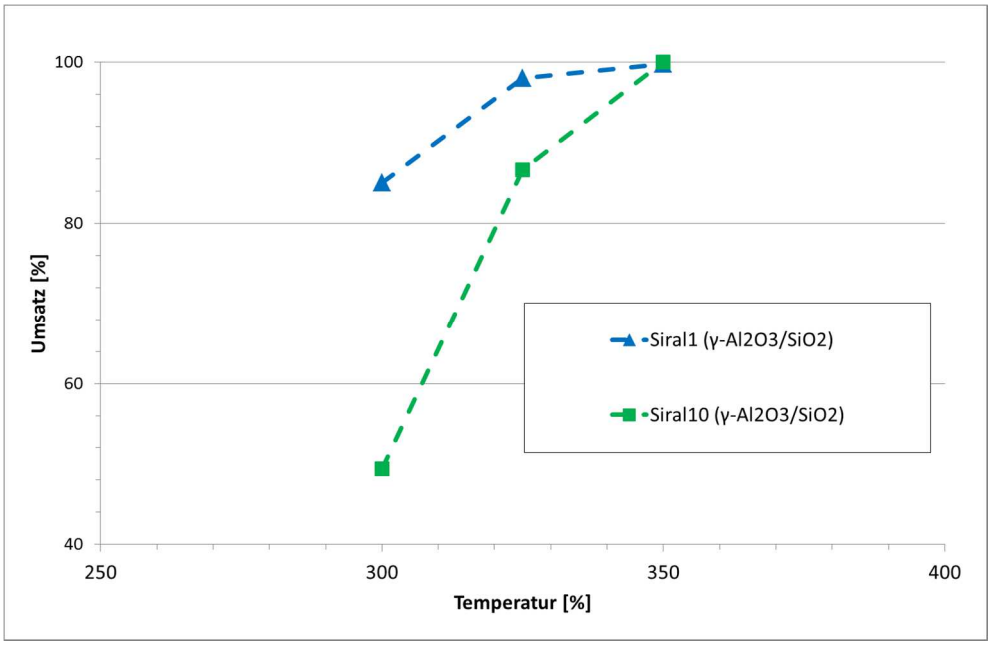


Abb. 42 Umsatz des Tricaprins für die Siral-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; WHSV: 330 1/h

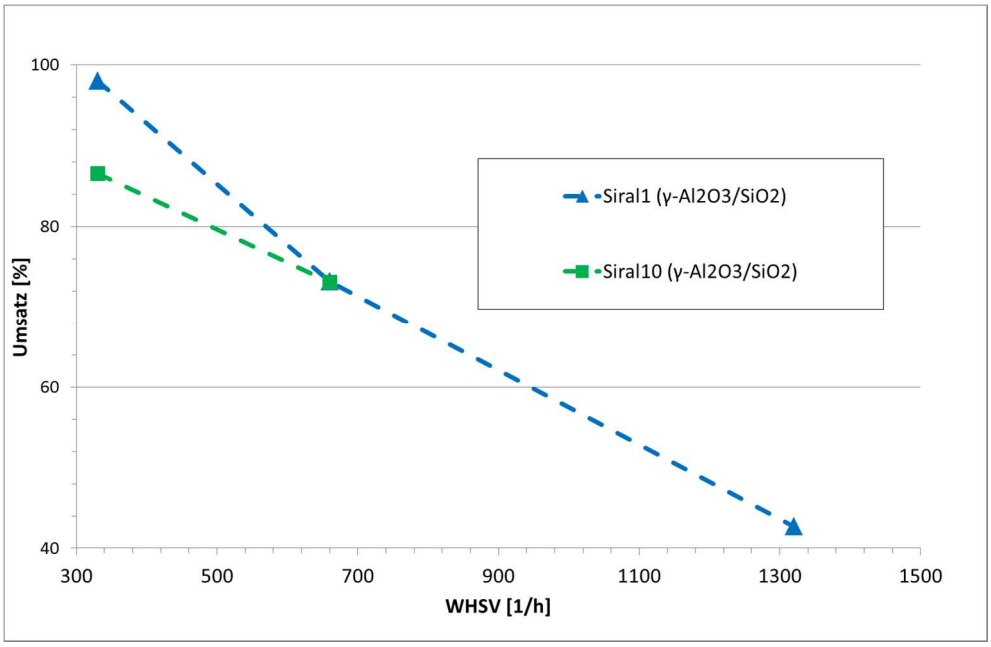


Abb. 43 Umsatz des Tricaprins für die Siral-Katalysatoren in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 100 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 325 °C

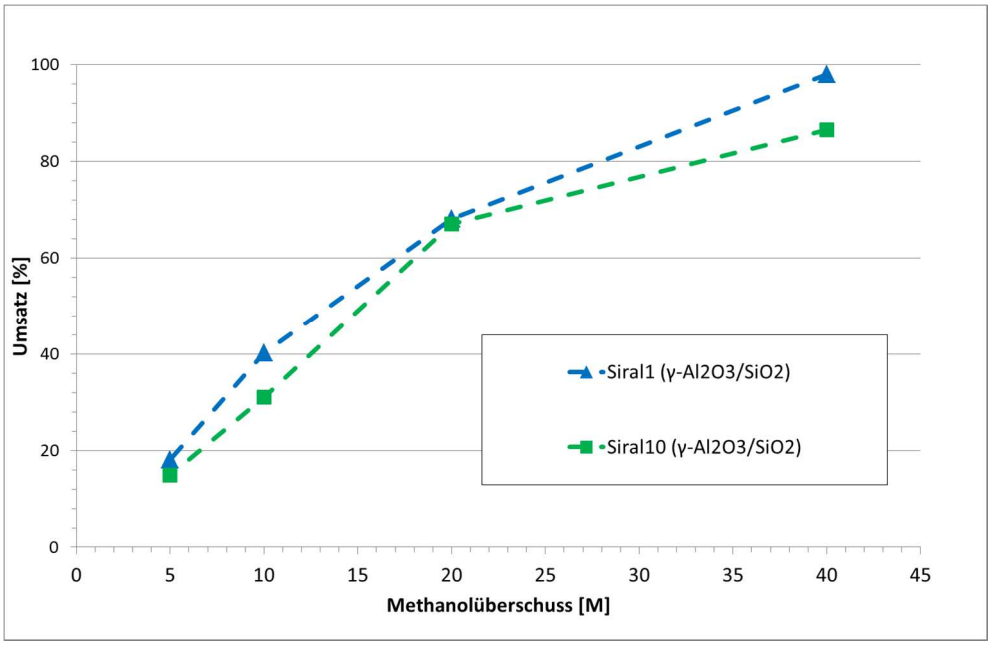


Abb. 44 Umsatz des Tricaprins für die Siral-Katalysatoren in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 100 bar; WHSV: 330 1/h; Reaktionstemperatur: 325 °C

Mit den Katalysatoren BD 23 und 24 wurden der Test von neuen Katalysatorformulierungen beendet. Weitere Tests mit reinem Triolein als Vorstufe zu den Tests mit Pflanzenölen wurden ausgesetzt, um Zeitverzüge durch den häufigen Ausfall der Analysengeräte zu kompensieren.

II.1.2.3 Ergebnisse der Katalysatoruntersuchungen mit Pflanzenölen

Charakterisierung der Pflanzenöle

In die Untersuchungen wurden die folgenden vier Öle einbezogen:

- Rapsöl kaltgepresst, raffiniert (Lieferant PEZ)
  Probenbezeichnung: RÖraffiniert

- Rapsöls kaltgepresst, unraffiniert, vorgefiltert (Lieferant Karl Düngenheim)
  Probenbezeichnung: RÖunraffiniert

- Bratöl (Sonnenblumenöl, Alnatura), gebraucht zum Frittieren
  Probenbezeichnung: BÖgebraucht

- Kaltgepresstes Öl aus anfermentierter Rapssaat, unraffiniert, vorgefiltert (Lieferant Karl Düngenheim)
  Probenbezeichnung: RÖanfermentiert

Tabelle 11 zeigt charakteristische Gehalte. Das raffinierte Rapsöl (RÖraffiniert) stammt aus einer Produktionscharge, die nahezu Lebensmittelqualität aufwies. Aus der laufenden Produktion der Ölmühle Karl Düngenheim stammt das unraffinierte Rapsöl RÖunraffiniert. Dieses wurde nach dem Kaltpressvorgang nicht weiter behandelt, allerdings über ein Kerzenfilter geleitet, um Schwebstoffe aus dem Kaltpressvorgang zu entfernen. In Abb. 45 sieht man die leicht dunklere Färbung des unraffinierten Rapsöls. Das Bratöl war aus dem Lebensmittelhandel und ist mit sehr wenigen Frittiervorgängen zu einem Gebrauchtöl für die Versuche gemacht worden. Das in Bild

45 rechts, sehr dunkel verfärbte Rapsöl stammt aus einer Kaltpressung von Rapssaat, die im Silo in einen Fermentierungsprozess bereits übergegangen war (zu hohe Feuchtigkeit beim Einbunkern). Dieser Prozess konnte gestoppt werden, führte aber schon zu chemischen Umsetzungen in der Rapssaat. Leider konnte dieses Öl mit den verfügbaren Analysengeräten nicht analysiert werden, da die Gefahr von Verstopfungen infolge sehr hochmolekularer Nebenbestandteile bestand. Nach einer Filtrierung über Silica erhielt man eine klare, gelblich verfärbte Probe (vergleichbar mit dem Rapsöl raffiniert), in der, im Vergleich zu den anderen Ölen, der Triglyceridanteil verringert war und der Fettsäuregehalt anstieg.

Tab. 10 FAME-, Glycerid-, Fettsäure- und Glycerin-Gehalte (als Ma%) der Pflanzenöle

	FAME [%]*	Monoglyceride [%]	Diglyceride [%]	Triglyceride [%]	Glycerin [%]	Fettsäure [%]*	org. Bestandteile, inkl. Cholesterin [%]
Rapsöl PEZ	0,0	0,0	6,0	89,5	0,0068	0,1	4,4
Rapsöl Düngenheim	0,0	0,0	7,7	85,0	0,0126	0,6	6,7
Bratöl gebraucht	0,0	0,0	5,4	92,0	0,0058	0,0	2,6
Rapsöl anfermentiert	Keine Analysen möglich wegen Nebenbestandteilen.						
Rapsöl anfermentiert, über Silica gefiltert	0,0	0,0	5,4	72,7	0,0097	14,5	7,4
						* 0,0 entspricht > 0,1%	

Anmerkung: In dieser und den nachfolgenden Tabellen und Diagrammen werden die Gehalte massebezogen angegeben.

Abb. 44 Proben kaltgepressten Rapsöls:
Links: raffiniert (RÖraffiniert, PEZ); Mitte: unraffiniert, vorgefiltert (RÖunraffiniert, Düngenheim); rechts: aus anfermentierter Rapssaat (RÖanfermentiert, Düngenheim)

In den Abbildungen 46 bis 49 sind die Chromatogramme der Öle zu sehen. Die steigenden Fettsäuregehalte bei den Proben RÖunraffiniert und RÖanferment, über Silica gefiltert sind deutlich zu erkennen.

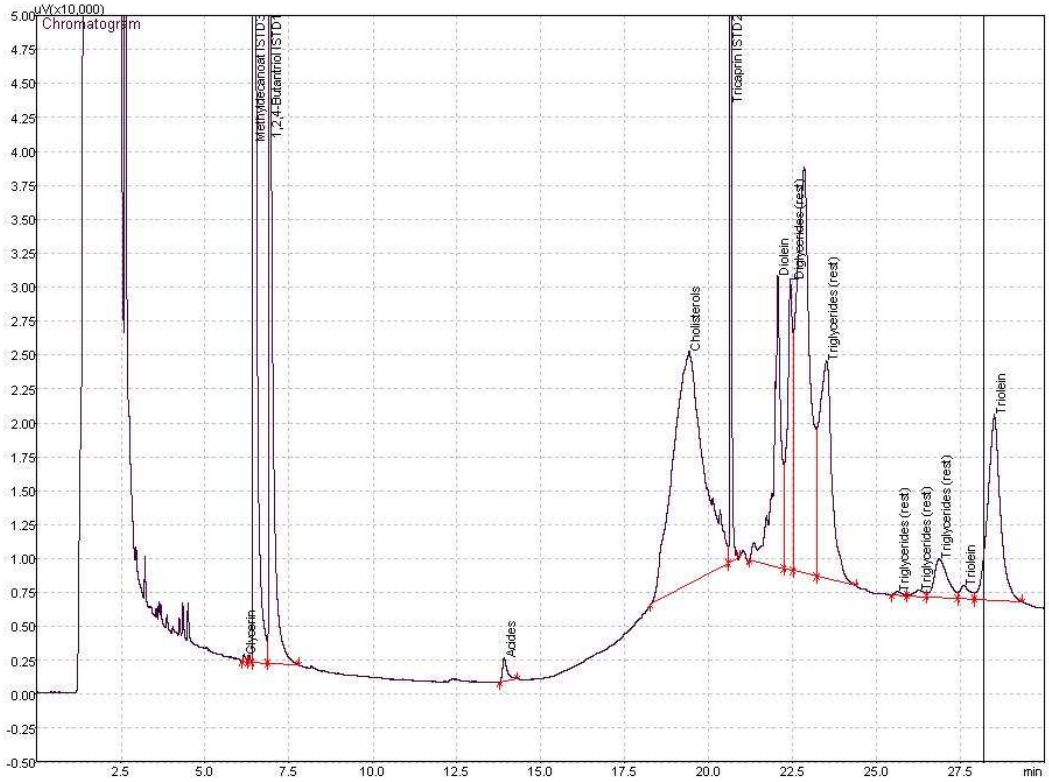


Abb. 46 Chromatogramm des Rapsöls kaltgepresst, raffiniert (RÖraffiniert, PEZ)

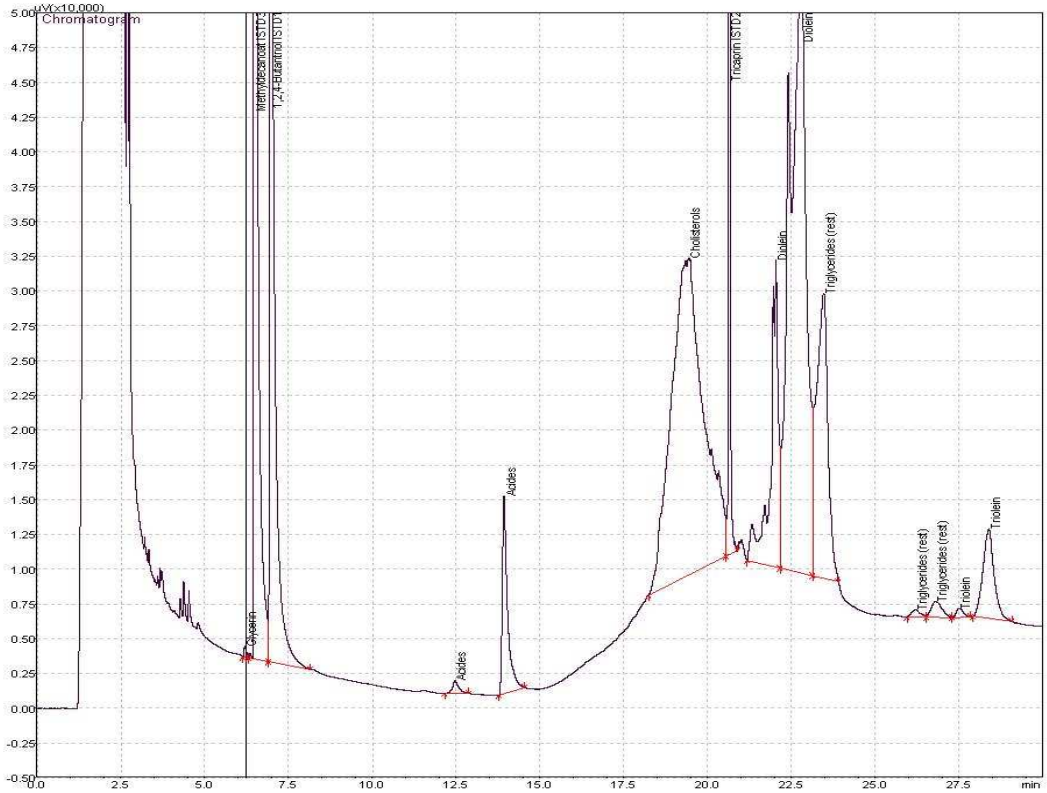


Abb. 47 Chromatogramm des Rapsöls kaltgepresst, unraffiniert, vorgefiltert (RÖunraffiniert, Düngenheim)

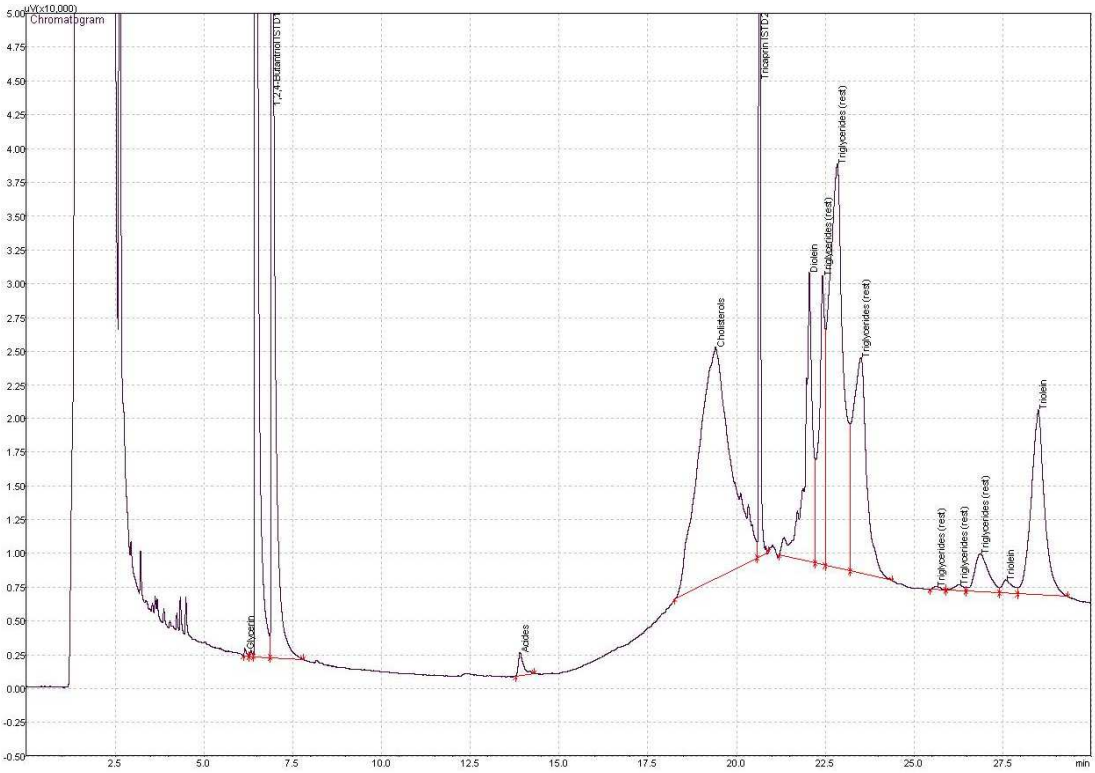


Abb. 48 Chromatogramm des Bratöls (BÖgebraucht), gebraucht aus der Fritteuse

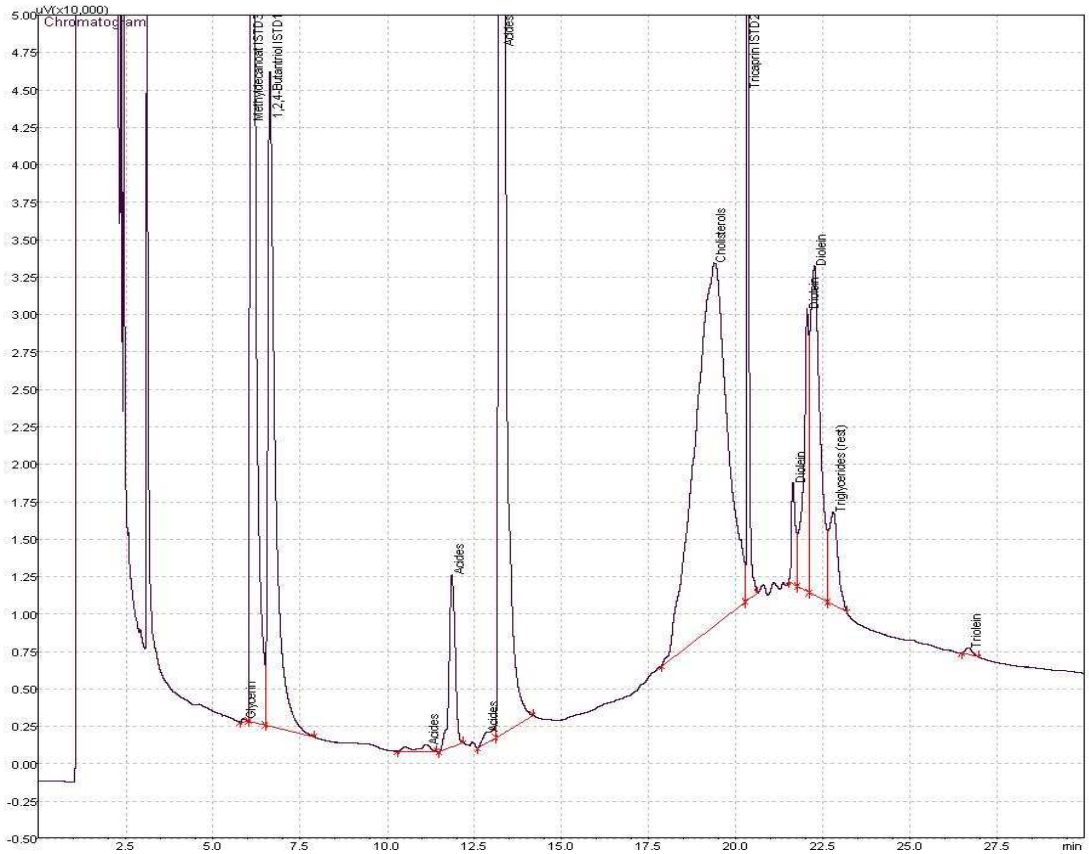


Abb. 49 Chromatogramm des Rapsöl anfermentiert (RÖanfermentiert, unraffiniert, über Silica gefiltert

Voruntersuchungen mit dem raffinierten Rapsöl

Im Weiteren wurde das raffinierte Rapsöl (RÖraffiniert) als Feed eingesetzt. Es kam weiterhin der Plattenpaarreaktor zur Anwendung in der Laborversuchsanlage.

Die Katalysatorformulierungen, die beim Umsatz von Tricaprin hohen Umsatz gezeigt hatten, waren säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (BD 20) und der γ-Al_2O_3-geträgerten La_2O_3-haltige Katalysatore 3 (BD17; höchster Gehalt an La_2O_3). Sie wurden ersten Tests mit dem neuen Feed unterzogen.

Gemäß den Prozesssimulationen für die Demonstrationsanlage (Arbeitspaket 3) auf der Grundlage von Triolein wurden als Prozessparameter für Druck und Temperatur 150 bar und 375 °C bestimmt. Der molare Methanolüberschuss sollte 40 betragen. Dieses Prozessparameterfenster kam bei den anschließenden Versuchen mit Rapsöl zur Anwendung.

Beim säurebehandelten γ-Al_2O_3 (1b), BD 20 in Abb. 50 zeigte sich, dass diese Prozessparameter gut vorausgesagt worden sind. Gleichzeitig ergab dieser Versuch Hinweise, dass eine geringere WHSV, d. h. Erhöhung der Verweilzeit in den Bereich von einer bis wenige Minuten beim Rapsöl notwendig werden wird, um sehr hohe Umsätze erreichen zu können.

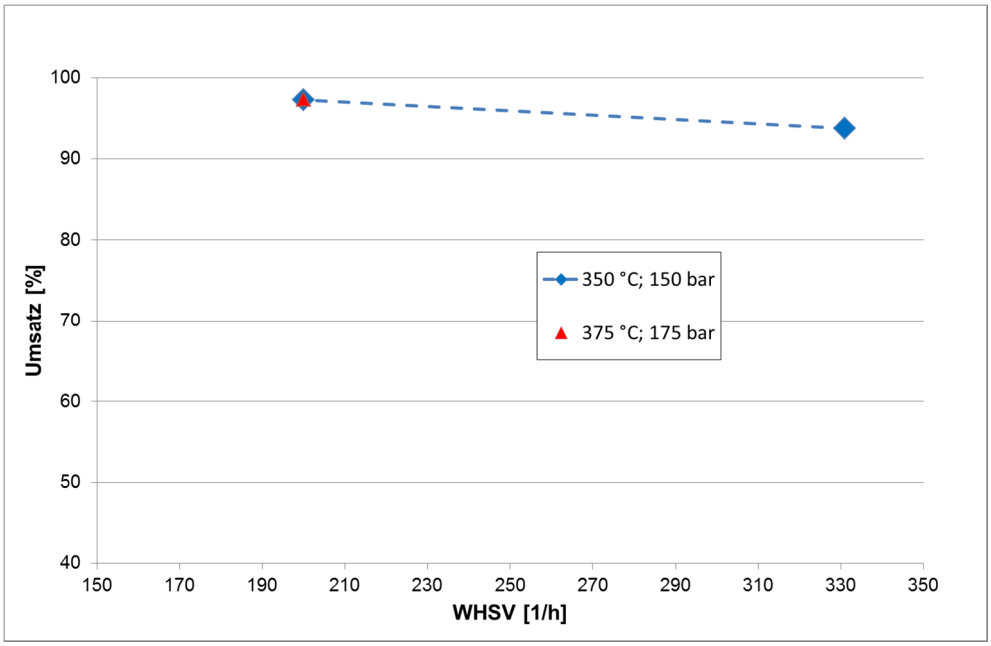


Abb. 50 Triglycerid-Umsatz im Rapsöl raffiniert für den Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b)) *in Abhängigkeit von der WHSV bei verschiedenen Reaktionsdrücken und -temperaturen; Methanolüberschuss: 40 : 1*

Auch bei der Katalysatorformulierung BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) bestätigte sich die Notwendigkeit höherer Prozessdrücke und –temperaturen für Rapsöl sowie einem Methanolüberschuss von 40 (Abb. 51 und 52). Mit dieser Katalysatorformulierung sind bei einem WHSV von 200 1/h Umsätze (bezogen auf Triglycerid) von 100 % erreichbar (Abb. 53).

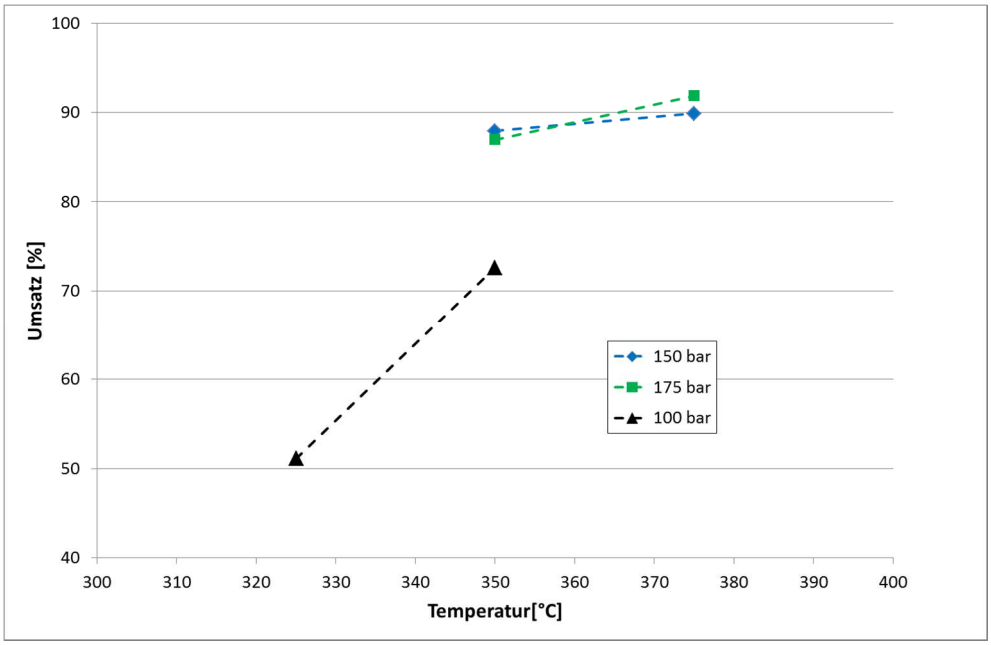


Abb. 51 Triglycerid-Umsatz im Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert)für den Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Reaktionsdrücken; Methanolüberschuss: 40 : 1; WHSV: 331 1/h

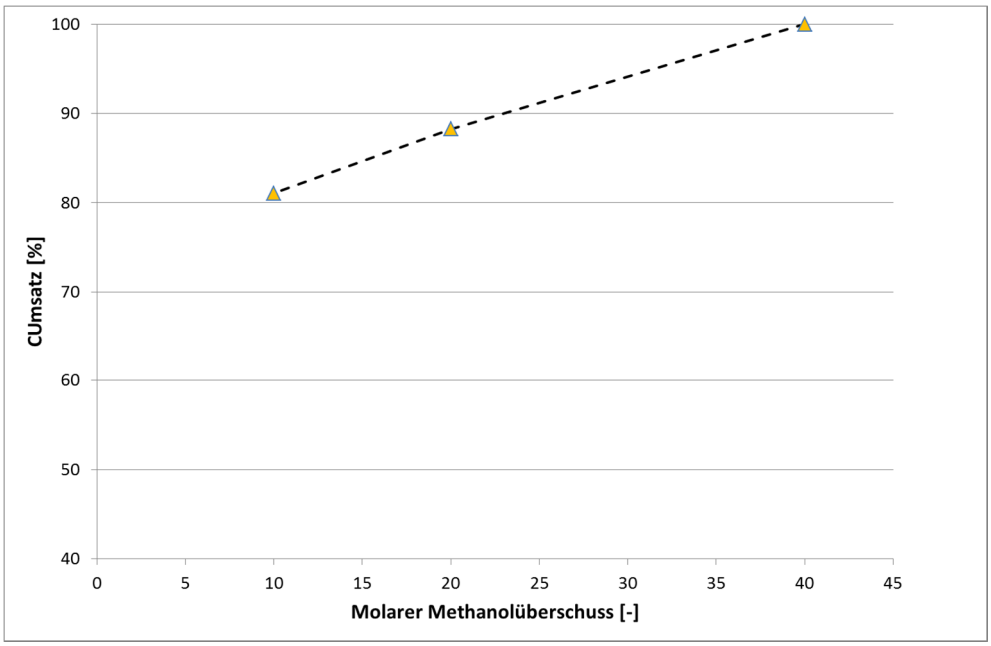


Abb. 52 Triglycerid-Umsatz im Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert) für den Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) in Abhängigkeit vom Methanolüberschuss; Reaktionsdruck: 175 bar; WHSV: 200 1/h; Reaktionstemperatur: 375 °C

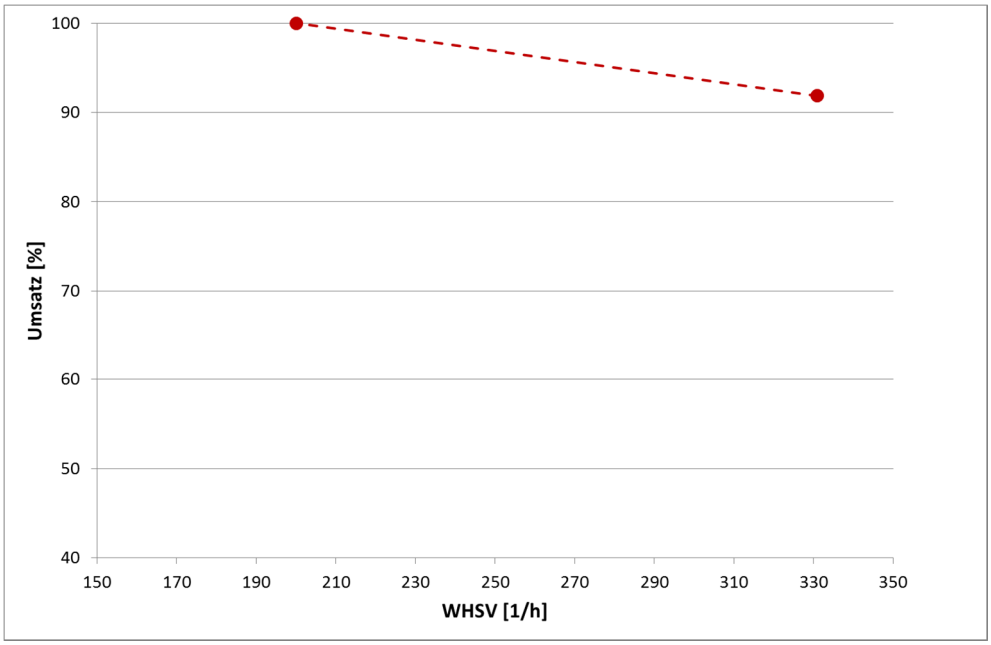


Abb .53 Triglycerid-Umsatz im Rapsöls raffiniert (RÖraffiniert) für den Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) in Abhängigkeit von der WHSV; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C

Bezieht man den FAME-Gehalt im Produkt mit ein, ergibt sich anderes Bild (Abb. 54). Der FAME-Gehalt ist bei WHSV-Werten vom 200 und 100 1/h nur im Bereich von 70 %. Daher wurden die nachfolgenden Tests bei einem WHSV von 50 1/h durchgeführt.

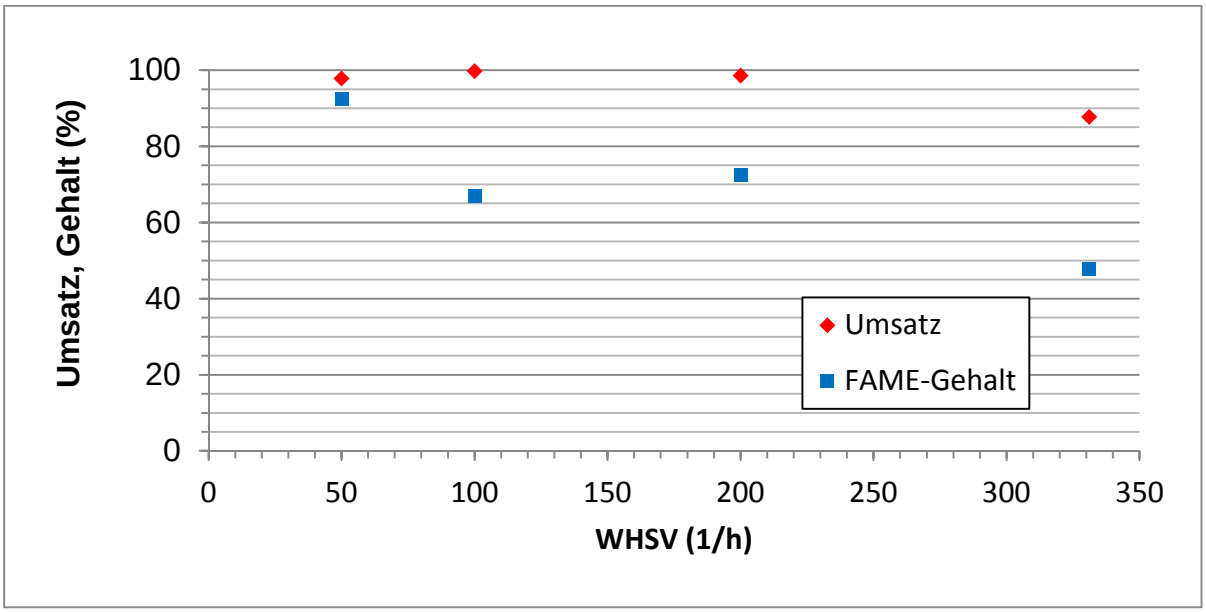


Abb. 54 Rapsöl, raffiniert (RÖraffiniert): Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt (in Ma%) in Abhängigkeit vom WHSV; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3) höchster La-Gehalt)

II.1.2.4 Langzeituntersuchungen mit Pflanzenölen

Da ausreichend Probemenge jeweils bei den Ölen zur Verfügung stand, konnte auch wieder der Plattenstapel-reaktor (siehe Abb. 20) zum Einsatz kommen. Die Pumpen können bei den damit realisierbaren höheren Flüssen in einem optimalen Betriebsparameterfenster arbeiten. Bei den Katalysatoren wurden nur noch BD17 und BD 20 eingesetzt.

Das Versuchsprogramm umfasste bei den Lang- und Standzeituntersuchungen:

- Versuchsserie A
  Langzeittest mit Rapsöl kaltgepresst, raffiniert (RÖraffiniert), Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3) höchster La-Gehalt)
  1000 h
- Versuchsserie B
  Standzeittest hintereinander mit Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert), Bratöl gebraucht (BÖgebraucht), Rapsöl unraffiniert RÖunraffiniert), Katalysator *BD 20 (säurebehandeltes γ-Al2O3 (1b))*
  Jeweils 190 h, 108 h und 319 h
- Versuchsserie C
  Standzeitversuch mit Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert), Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)
  334 h
- Versuchsserie D
  Standzeitversuch hintereinander mit Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert) und Rapsöl anfermentiert (RÖanfermentiert), Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)
  Jeweils 179 h und 76 h
- Versuchsserie E
  Versuch mit Rapsöl anfermentiert (RÖanfermentiert), gefiltert mit Silica , Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)
  30 h

Versuchsserie A
Langzeittest mit Rapsöl kaltgepresst, raffiniert (RÖraffiniert), Katalysator BD 17 (La2O3 auf γ-Al2O3 (3) höchster La-Gehalt)
980 h

Nach reichlich 400 h Versuchszeit reduzierten sich die Schwankungsbreiten beim Umsatz, dem FAME-Gehalt und den Glycerid-Gehalten (Abb. 55 und 56). Ab etwa 800 h erhöhte sich der Monoglyceridgehalt. Tendenzen zur Degradation sind nicht zu erkennen. Leider kam es zu einem Riss in einer der Platten des Reaktors nach dieser Betriebszeit (Riss im Material, nicht die Laserschweißnaht selbst), sodass der Versuch abgebrochen werden musste.

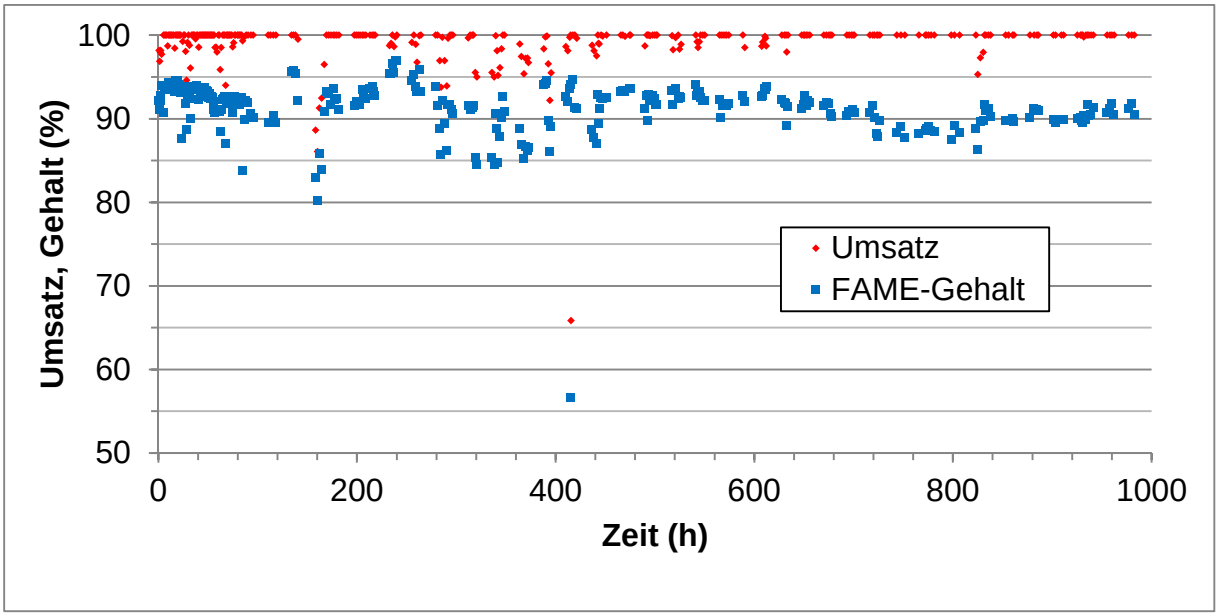


Abb. 55 Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert): Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt (in Ma%) in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

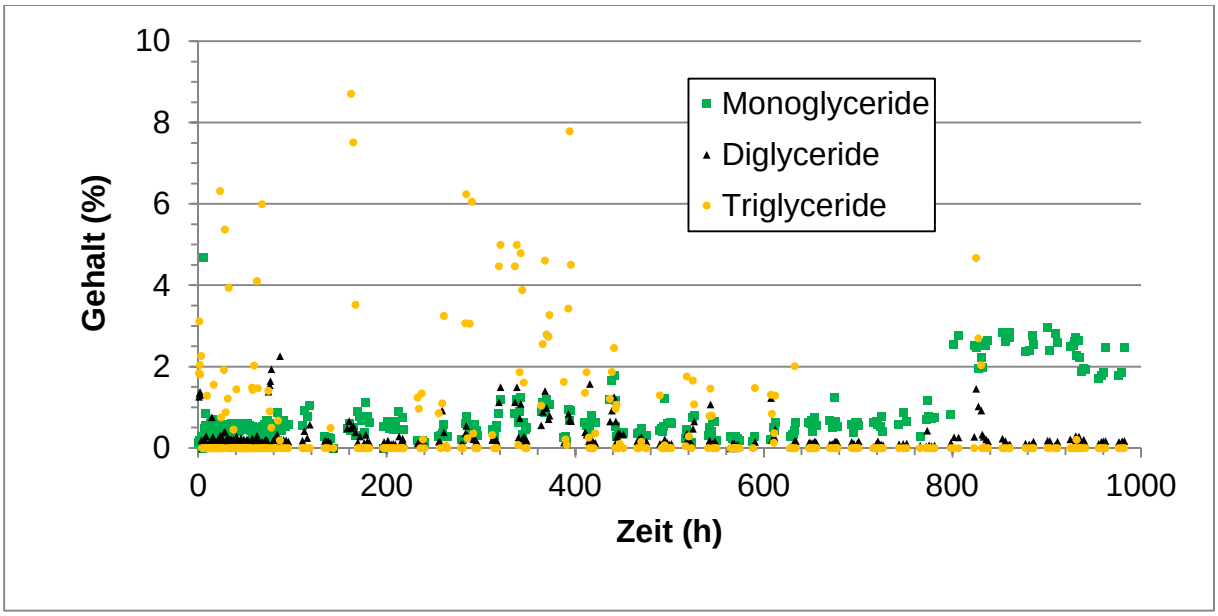


Abb. 56 Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert): Gehalt an Glyceriden (in Ma%) in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

Der Reaktor wurde daraufhin zerlegt. Abb. 57 zeigt eine der Platten aus dem Stapel. Es sind deutliche Ablagerungen in den Kanälen zu erkennen, Blockierungen von Kanälen sind nur sehr wenige zu erkennen. Unter den Ablagerungen ist die Katalysatorbeschichtung noch vorhanden. Es ist bemerkenswert, dass bei diesen Ablagerungen noch so eine gute Katalysatorperformance vorhanden ist. Weitere Langzeituntersuchungen in dieser Größenordnung konnten aus zeitlichen Gründen nicht wiederholt werden.

Abb. 57 Einzelne Platte aus dem Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) nach 1000 h Versuchszeit mit dem Rapsöl, raffiniert (RÖraffiniert), Durchflussrichtung von rechts nach links

Versuchsserie B

Standzeittest hintereinander mit Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert), Bratöl gebraucht (BÖgebraucht), Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert), Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b))
jeweils 190 h, 108 h und 319 h

In dieser Versuchsserie sollte untersucht werden, wie sich der Katalysator BD 20 bei verschiedenen Pflanzenölen verhält. Gleichzeitig sollten damit Aussagen zur Katalysatorperformance beim Wechsel der Ölsorte gewonnen werden.

Während beim im vorherigen Abschnitt diskutierten 1000 h-Test der Versuch nur an den Wochenenden unterbrochen wurde und sonst im 24 h-Betrieb lief, wurden die Versuche in dieser und den folgenden Serien nur noch tagsüber betrieben. Damit sollte sichergestellt werden, dass im Fall eines erneuten Reaktorrisses nicht über längere Zeit Edukt- bzw. Produktdämpfe austreten, die dann evtl. zündfähige Gemische mit Luft bilden könnten bei einem gleichzeitigen Ausfall der Abluftanlage. Hiergegen war der Laborversuchsstand mit vertretbarem Aufwand nicht abzusichern. Bei jedem Anfahr- und Abfahrvorgang wurde der Reaktor ausreichend mit Methanol gespült.

Erwartungsgemäß war beim Rapsöl raffiniert über die Versuchsdauer der Triglycerid-Umsatz 100 % bei den gewählten Versuchsbedingungen (Abb. 58). Der Triglycerid-Gehalt liegt bei null (Abb. 59).

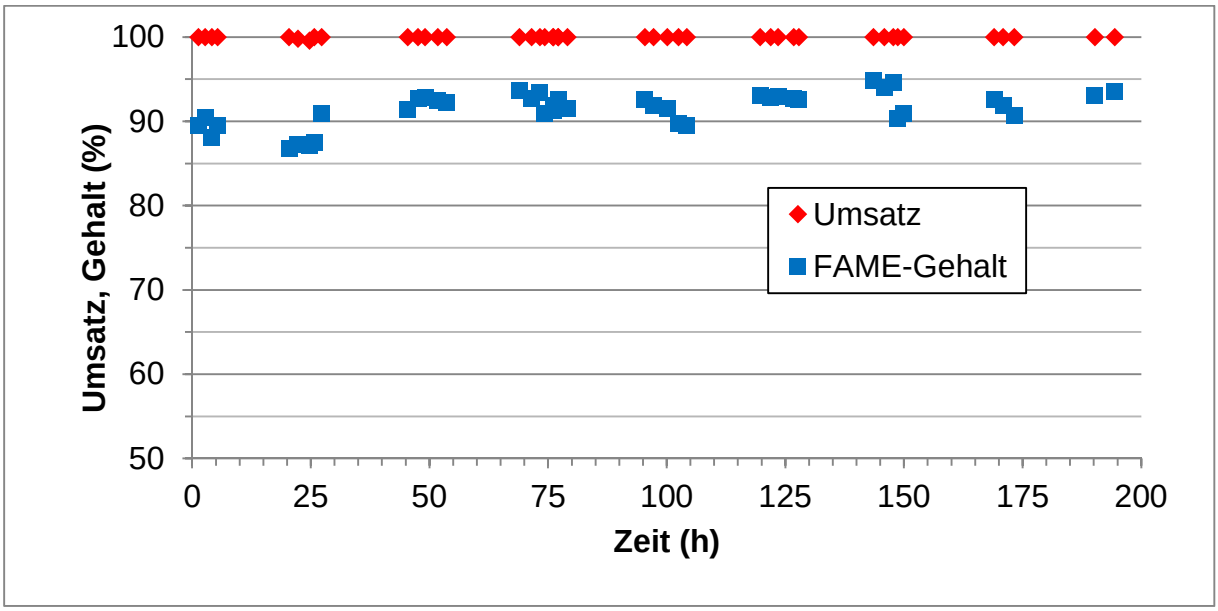


Abb. 58 Rapsöl, raffiniert (RÖraffiniert): Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al2O3 (1b))

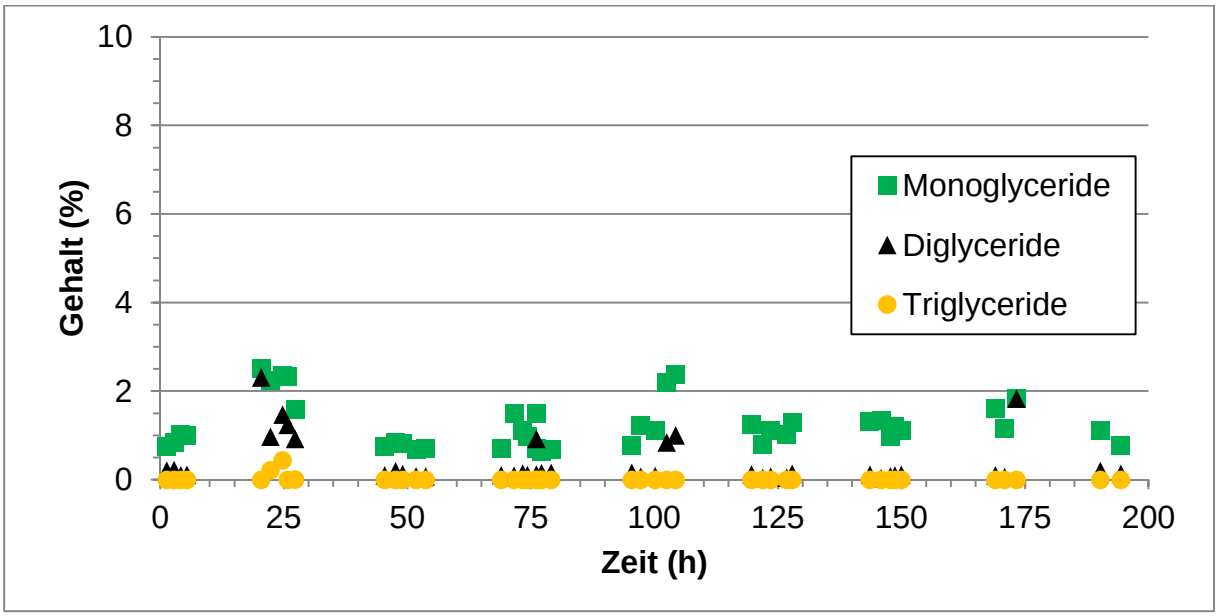


Abb. 59 Rapsöl, raffiniert (RÖraffiniert): Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al2O3 (1b))

Der Übergang zum gebrauchten Bratöl war problemlos. Auch hier waren der Triglycerid-Umsatz 100 % und der FAME-Gehalt über 90 %. (Abb. 60 und 61). Leider musste der Versuch frühzeitig beendet werden, da das Öl aufgebraucht war.

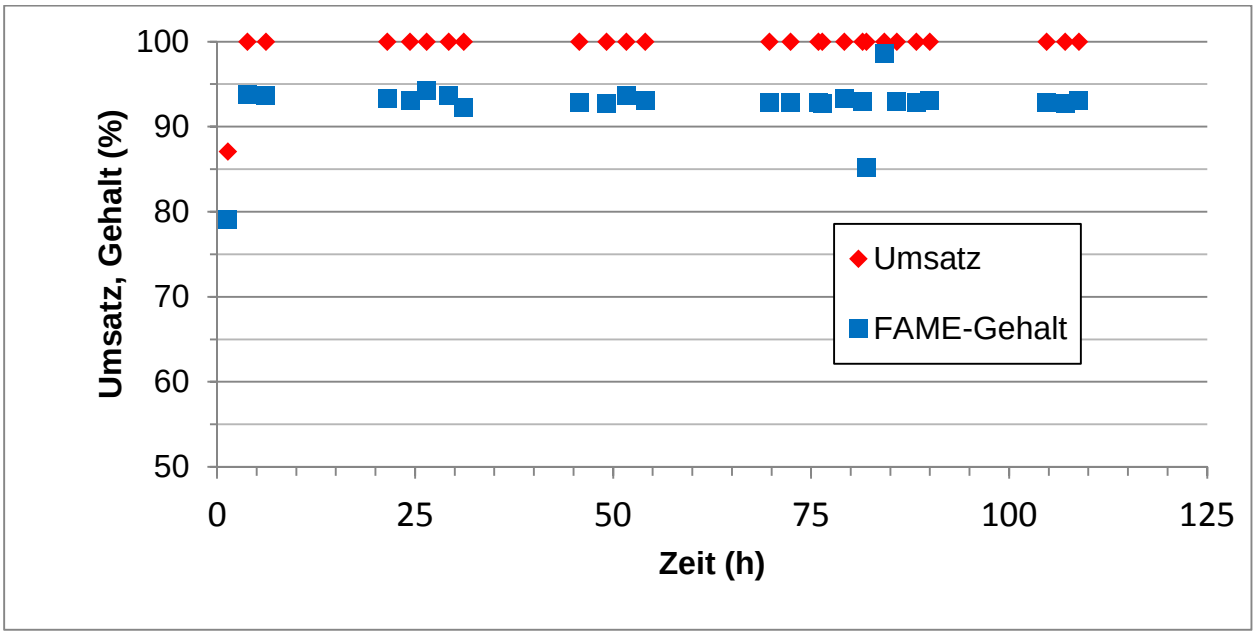


Abb. 60 Bratöl, gebraucht (BÖgebraucht): Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b))

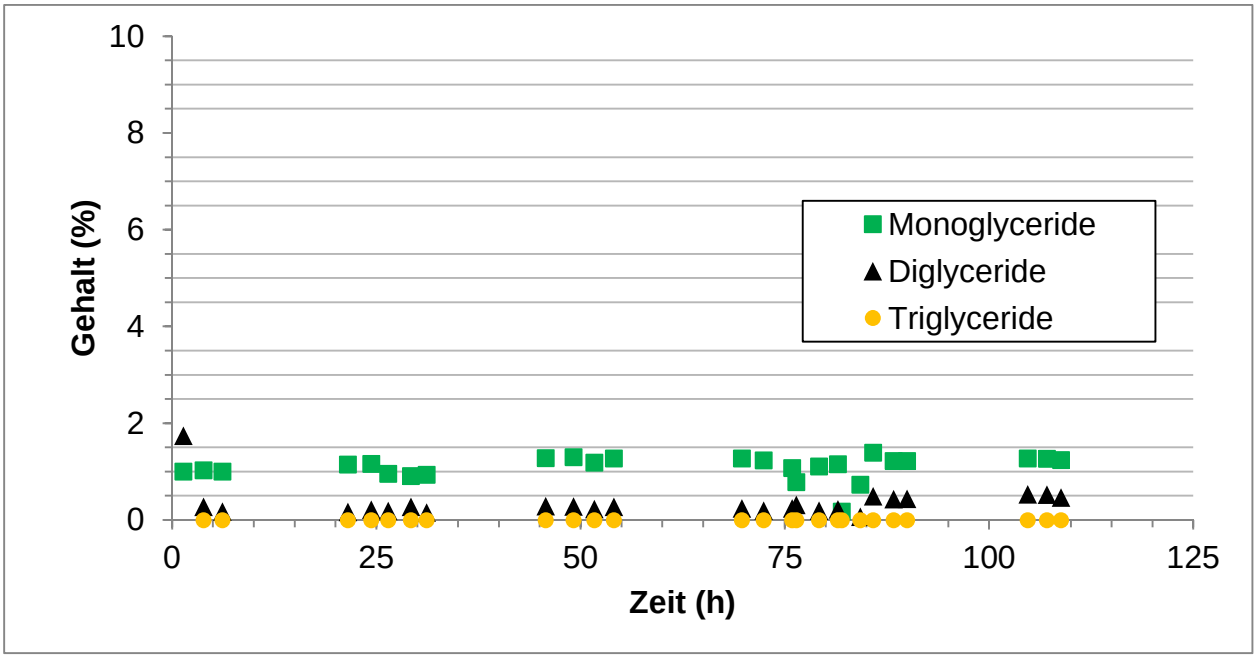


Abb. 61 Bratöl, gebraucht (BÖgebraucht): Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b))

Beim Rapsöl unraffiniert ging der Umsatz nach 250 Stunden stark zurück (Abb. 62 und 63). Letztendlich musste der Versuch wegen einer Verstopfung in der Anlage abgebrochen werden. Auch hier ist der Reaktor zerlegt worden. In den Mikrokanälen wurden beträchtliche Ablagerungen festgestellt, die allerdings die Kanäle nicht gänzlich blockiert hatten (Abb. 64). Ursache für den Anlagenausfall war hingegen ein Pfropfen in der Ausgangskapillare des Reaktors. Dieser bestand aus Katalysatorbestandteilen und denselben Ablagerungen wie in den Kanälen. Eine Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und Ölbestandteilen wurde vermutet.

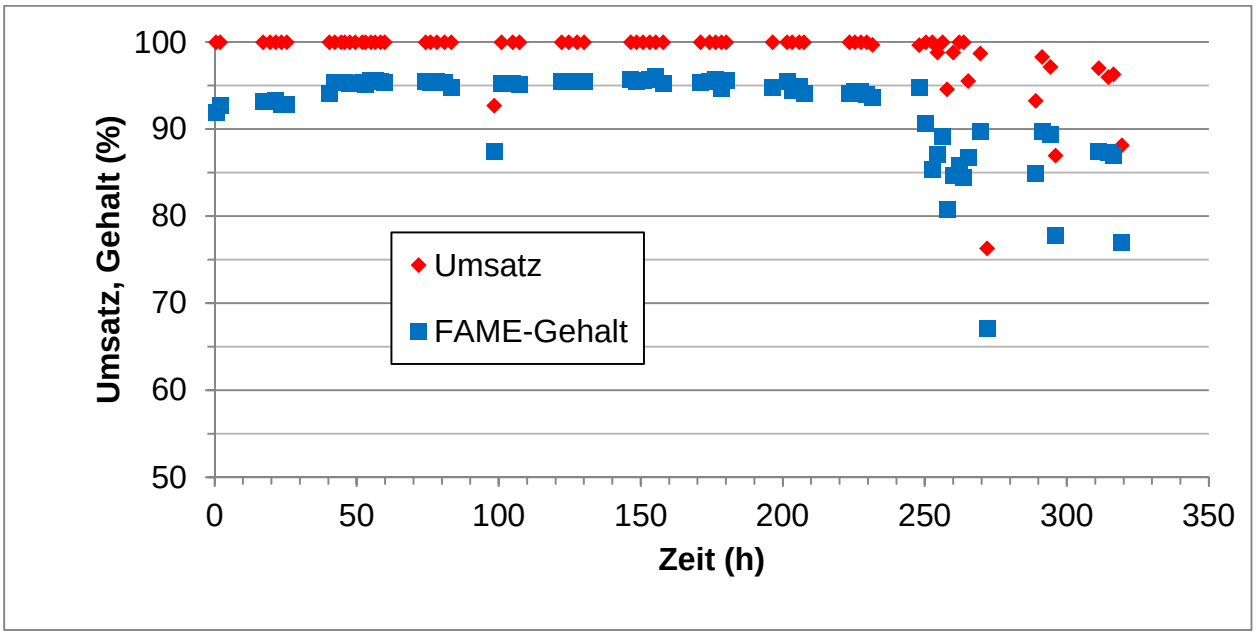


Abb. 62 Rapsöl, unraffiniert (RÖunraffiniert): Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b))

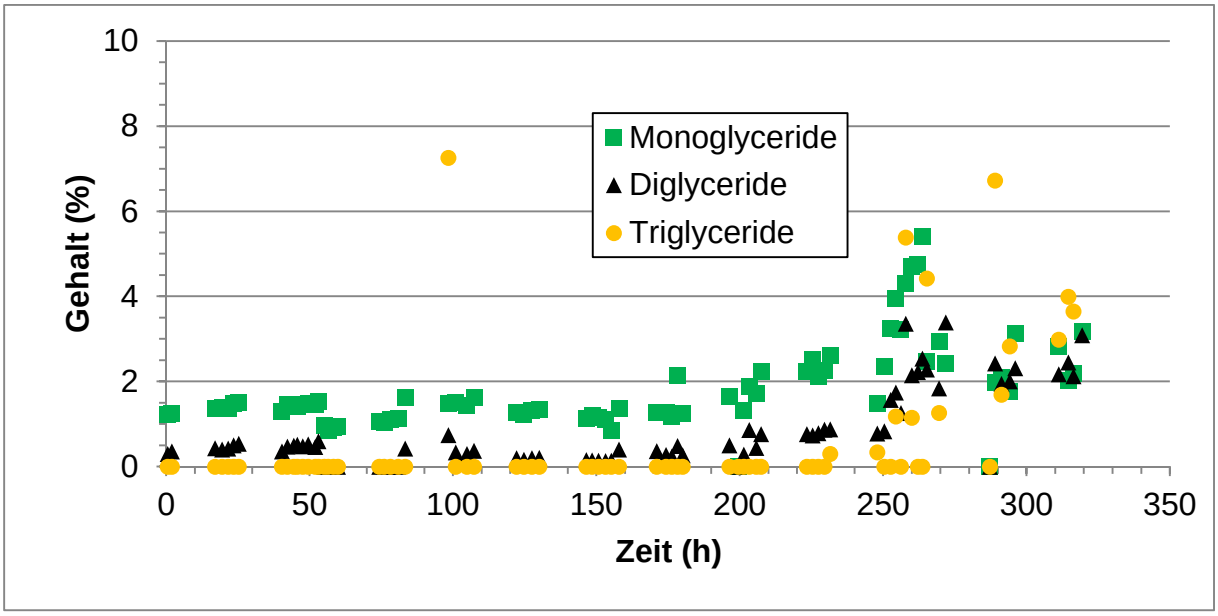


Abb. 63 Rapsöl, unraffiniert (RÖunraffiniert): Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b))

Abb. 64 Einzelne Platte aus dem Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 20 (säurebehandeltes γ-Al_2O_3 (1b)) nach insgesamt 617 h Versuchszeit mit dem Rapsöl raffiniert (RÖraffiniert), dem Bratöl gebraucht (BÖgebraucht) und dem Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert) Durchflussrichtung von rechts nach links

Versuchsserie C
Standzeitversuch mit Rapsöl unraffiniert, Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)
334 h

Nach den Befunden in der Versuchsserie B wurde getestet, ob mit dem dort zum Schluss verwendeten Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert) derartige Ablagerungen auch in Reaktoren mit dem Katalysator BD 17 auftreten. Triolein-Umsatz, sowie FAME- und Olein-Gehalte (Abb. 65 und 66) waren vergleichbar mit denen mit dem Katalysator BD 20 der Versuchsserie B und konstant über die Versuchszeit. Im geöffneten Reaktor (Abb. 67) sind keine Ablagerungen in den Kanälen zu sehen, allenfalls eine beginnende Überschichtung im Einlaufbereich der Kanäle. Im Reaktoreingangsbereich sind nur leichte, überzugartige Ablagerungen zu sehen. Ursache dieser Ablagerungen könnte die thermische Zersetzung hochmolekularer Spurenbetandteile im Pflanzenöl aus Zellmembranen sein. Eine Möglichkeit zur qualitativen Untersuchung dieser Bestandteile bestand nicht.

Die Katalysatorbeschichtung mit dem Katalysator BD 17 erscheint als sehr stabil. Ablösungen wurden nach dem Versuch nicht beobachtet.

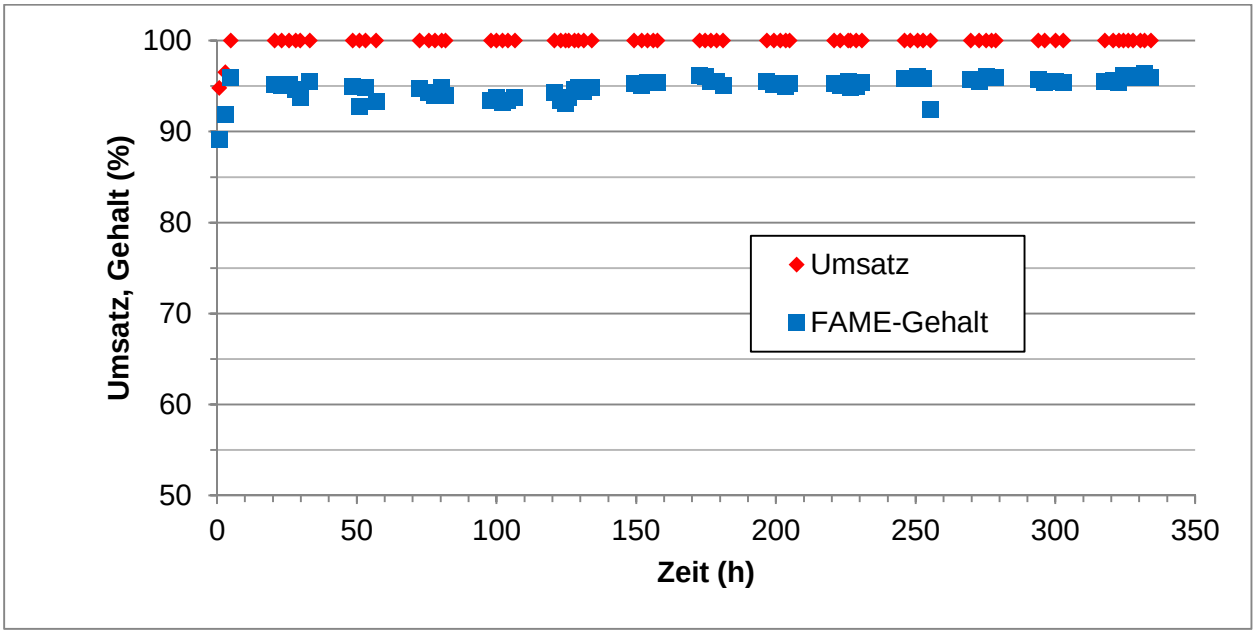


Abb. 65 Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert): Triglycerid-Umsatz des Trioleins und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

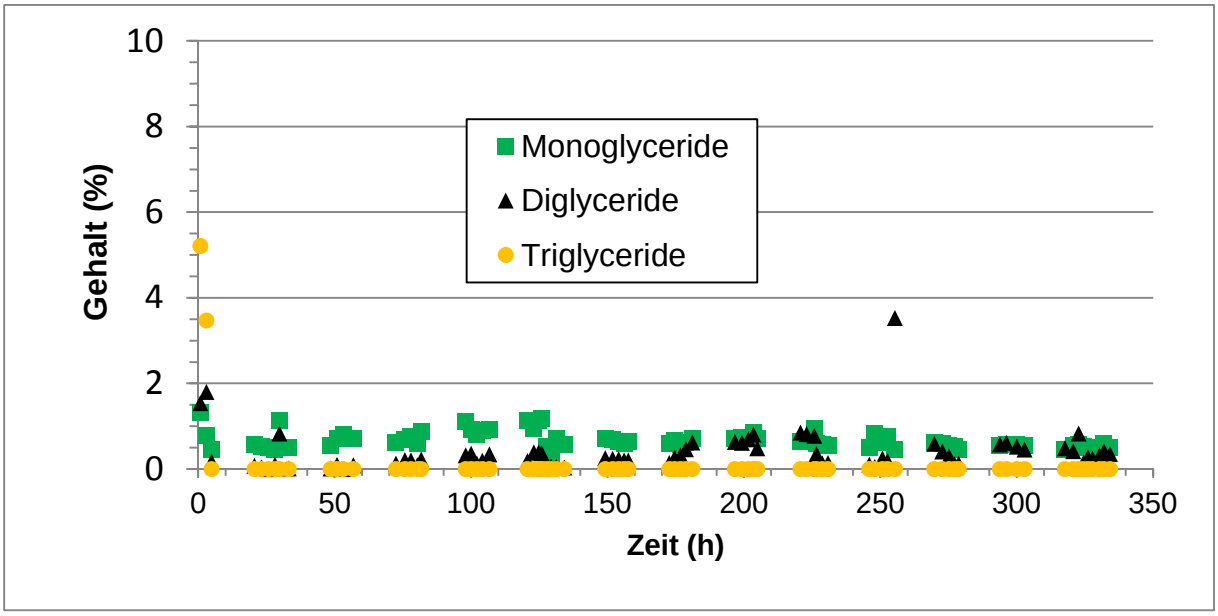


Abb. 66 Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert): Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

Abb. 67 Einzelne Platte aus dem Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La2O3 auf γ-Al2O3 (3), höchster La-Gehalt) nach 334 h Versuchszeit mit dem Rapsöl unraffiniert (RÖunraffiniert), Durchflussrichtung von rechts nach links

Versuchsserie D

Standzeitversuch hintereinander mit Rapsöl unraffiniert und Rapsöl anfermentiert, Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)
Jeweils 179 h und 76 h

Hier wurde zuerst die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für das Rapsöl unraffiniert nochmals untersucht (Abb. 68 und 69). Nach 179 h wurde auf das Rapsöl anfermentiert gewechselt. Da hier auch das Produkt noch sehr dunkel verfärbt war, konnte keine Analyse vorgenommen werden. Gerätebeschädigungen durch hochmolekulare Inhaltsstoffe konnten nicht ausgeschlossen werden. Eine Filterung hätte den Inhalt der Proben verfälscht. Nach 76 Stunden Reaktorbetrieb mit diesem Öl war der Reaktoreingang (Einführung der Einlasskapillare) mit einem Ablagerungspfropfen komplett verschlossen (Abb. 70). Wiederholungen führten zum gleichen Effekt. Es wird davon ausgegangen, dass thermisch instabile Ölbestandteile zu dieser, mit einer Verkokung vergleichbaren Ablagerung, führen. Pflanzenöle derartiger Genese wie das Rapsöl anfermentiert erscheinen nicht direkt dem überkritischen Verfahren zuführbar zu sein. Wobei man einschränken muss, dass dies die erste Untersuchung eines solchen Öls mit dem Verfahren bei einem Katalysator ist.

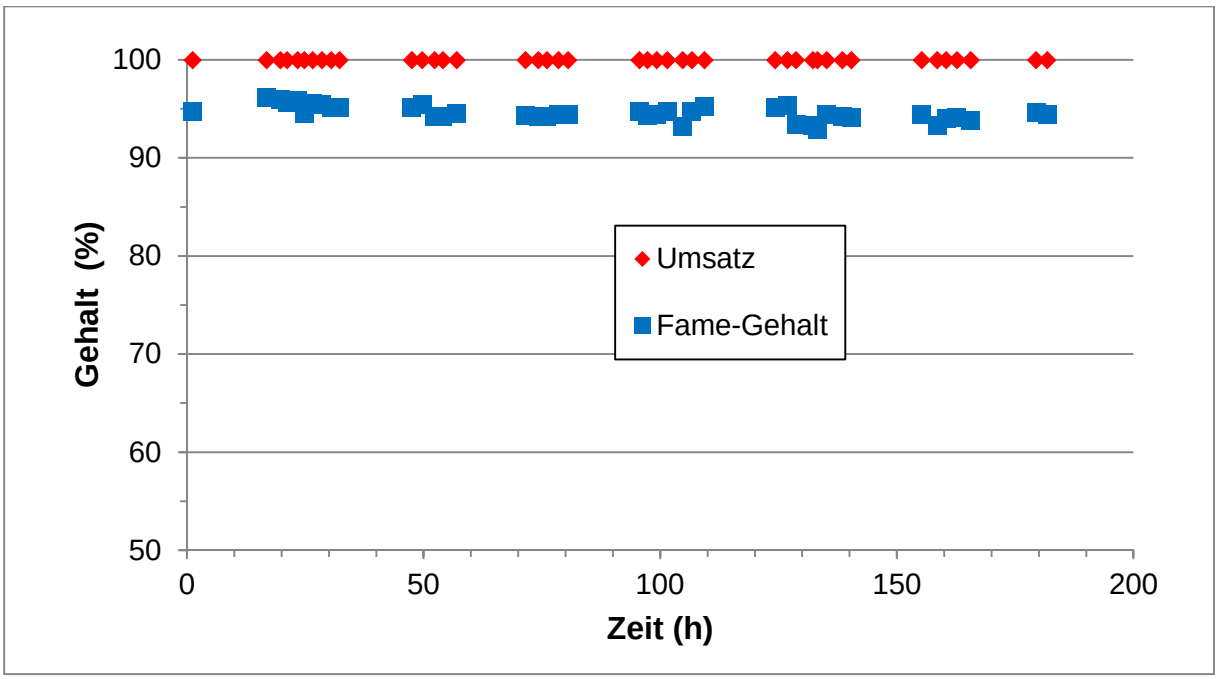


Abb. 68 Rapsöl unraffiniert: Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

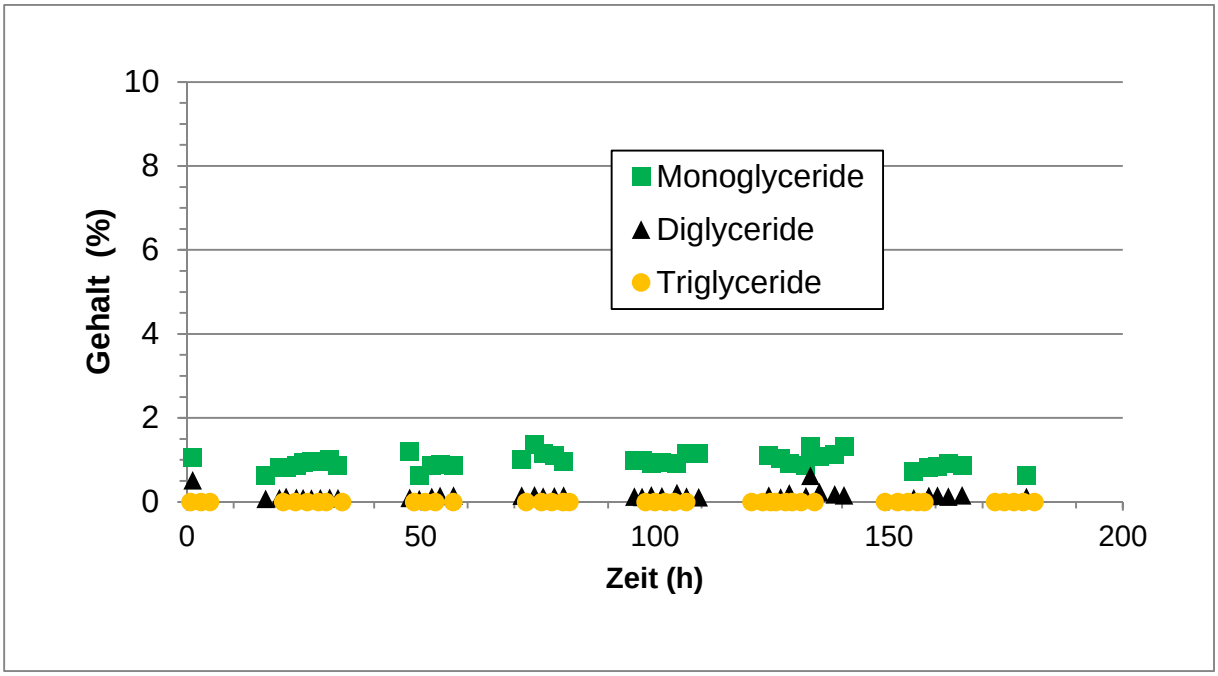


Abb. 69 Rapsöl unraffiniert: Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Reaktionstemperatur: 375 °C; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

Abb. 70 Einzelne Platte aus dem Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt) nach der Beaufschlagung mit dem Rapsöl anfermentiert , Durchflussrichtung von rechts nach links

Versuchsserie E

Versuch mit Rapsöl anfermentiert, gefiltert mit Silica , Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)

31 h

Das gefilterte Rapsöl anfermentiert (RÖanfermentiert) weist einen hohen Fettsäuregehalt auf. Da die Filterung des Öls sehr zeitaufwändig ist (sehr geringe Filtriergeschwindigkeit) konnte nur eine kleine Menge für 30 Stunden Versuch hergestellt werden. Die Produktqualität ist nicht mehr so gut wie bei den übrigen Rapsölen. Der Umsatz an Triolein erreicht nicht mehr 100 % (Abb. 71). Die Glycerid-Gehalte steigen leicht an während der Versuchszeit (Abb. 72). Reduziert wird allerdings der Fettsäuregehalt (Abb. 73, siehe auch Tab. 11). Insgesamt erscheint dieses Öl auch nach intensiver Filterung weniger geeignet für das gewählte Verfahren zu sein. Die durch den begonnenen Fermentationsprozess veränderte Ölzusammensetzung müsste noch sehr viel genauer untersucht werden, um Einflüsse und Abhängigkeiten spezifizieren zu können.

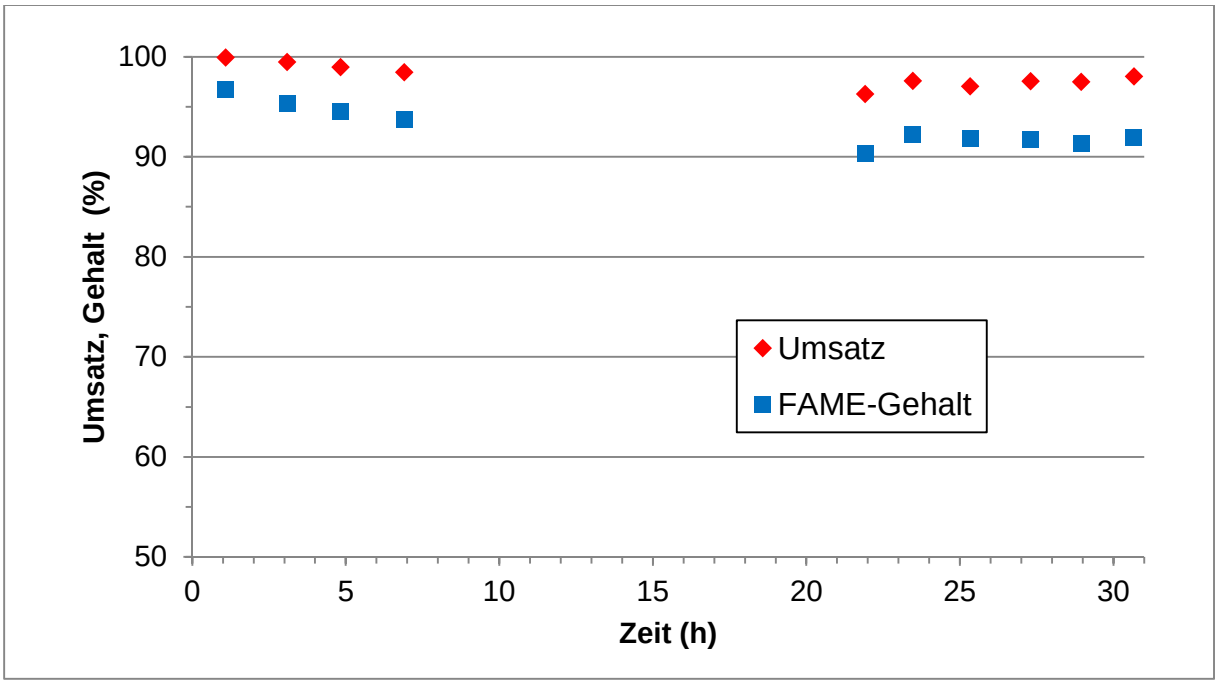


Abb. 71 Rapsöl aus anfermentierter Rapssaat (RÖanfermentiert), gefiltert mit Silica*: Triglycerid-Umsatz und FAME-Gehalt in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)*

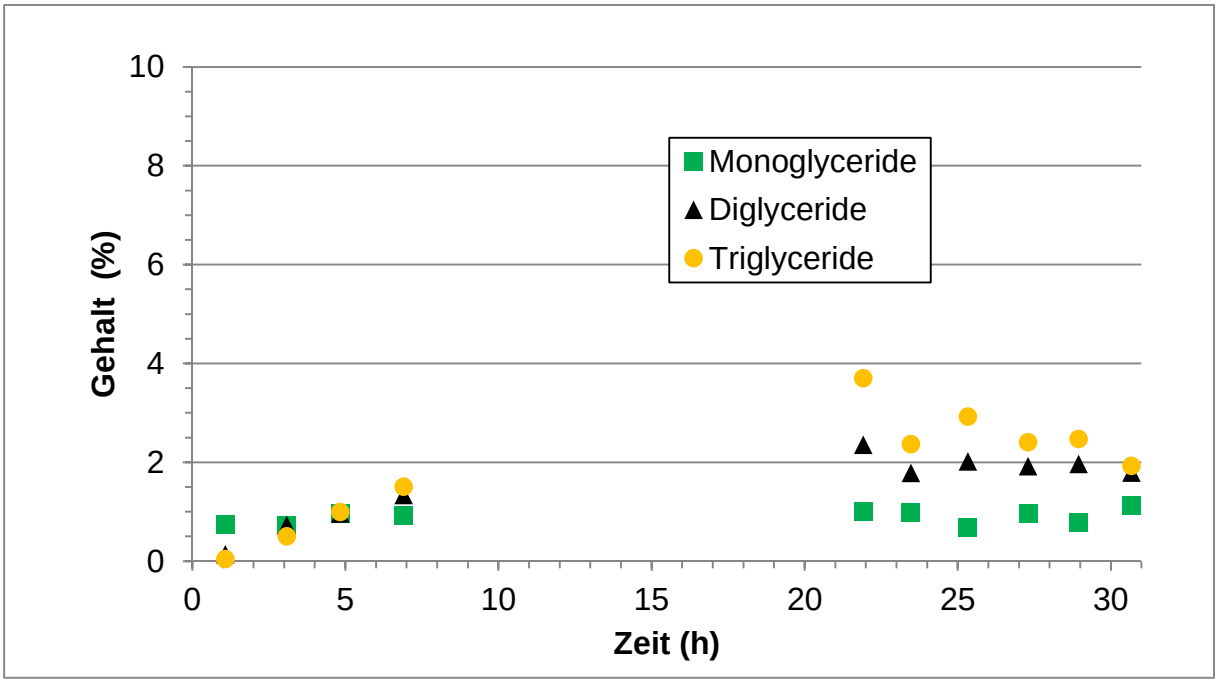


Abb. 72 Rapsöl aus anfermentierter Rapssaat (RÖanfermentiert), gefiltert mit Silica*: Gehalt an Glyceriden in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)*

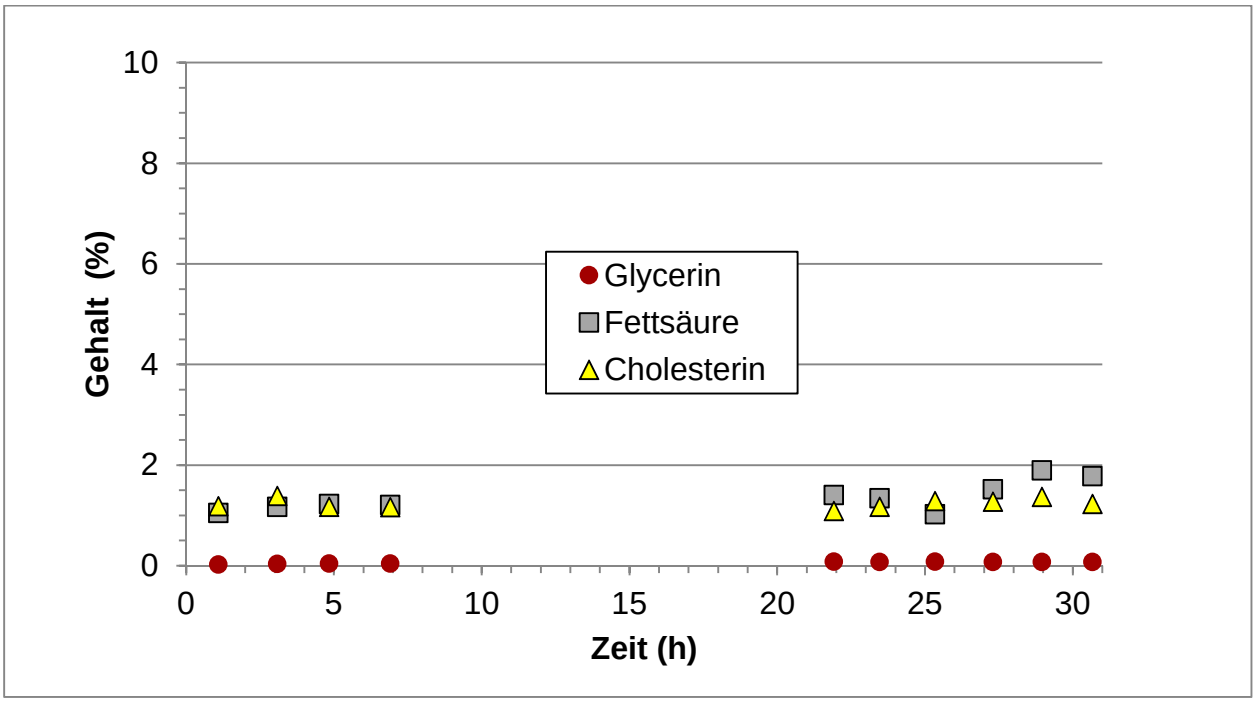


Abb. 73 Rapsöl aus anfermentierter Rapssaat**,** gefiltert mit Silica*: Gehalt an Fettsäure, Cholesterin und Glycerin in Abhängigkeit von der Laufzeit; WHSV 50 1/h; Reaktionsdruck: 175 bar; Methanolüberschuss: 40 : 1; Plattenstapelreaktor mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3), höchster La-Gehalt)*

II.1.2.5 Zusammenfassung Arbeitspaket 2

Für die Katalysatorentwicklung wurde als Modellglycerid Tricaprin gewählt.

Spezielle Analysemethoden wurden entwickelt bzw. angepasst um die chemische Umsetzung von Tricaprin und Pflanzenölen quantifizieren zu können.

Mit dem säurebehandelten γ-Al_2O_3 (BD13 und 20), dem γ-Al_2O_3-geträgerten La_2O_3-haltigen Katalysator 3 (BD17; höchster Gehalt an La_2O_3) und mit dem säurebehandelten γ-Al_2O_3-geträgerten La_2O_3-haltigen Katalysator 1 (BD18; niedrigster Gehalt an La_2O_3) liegen hochaktive Katalysatorformulierungen vor.

Optimierte Betriebsparameter des Prozesses der heterogen katalysierten Umsetzung im Plattenreaktor für Tricaprin sind:

- Reaktionsdruck 100 bar
- Reaktionstemperatur 325 °C
- 20-facher Methanolüberschuss
- Verweilzeit in Sekunden-Bereich (WHSV 660- 1320 1/h)

Mit dem γ-Al_2O_3-geträgerten La_2O_3-haltigen Katalysator 3 (BD17; höchster Gehalt an La_2O_3) konnte gezeigt werden, dass Rapsöl und Sonnenblumenöl zu Biodiesel kontinuierlich überkritisch umgesetzt werden kann. Die notwendigen Prozessdrücke und –temperaturen sowie der Methanolüberschuss konnten eingegrenzt werden. Eine geringere WHSV, d. h. größere Verweilzeiten sind im Vergleich zu den Modellsubstanzen erforderlich, um vollständigen Umsatz zu erzielen.

Die Betriebsparameter des Prozesses der heterogen katalysierten Umsetzung von Rapsöl im Plattenreaktor liegen bei:

- Reaktionsdruck 175 bar
- Reaktionstemperatur 375 °C
- 40-facher Methanolüberschuss
- Verweilzeit im Bereich von einer bis wenige Minuten (WHSV 50 1/h)

Die Katalysatorbeschichtung mit γ-Al_2O_3-geträgerten La_2O_3-haltigen Katalysator 3 (BD17; höchster Gehalt an La_2O_3) ist sehr stabil. Standzeiten von 1000 h für ein raffiniertes Rapsöl konnten nachgewiesen werden, für unraffiniertes Rapsöl bis zu mehreren 100 h. Unraffinierte Rapsöle neigen zu Ablagerungen im Reaktor.

II.1.3 Simulation und Engineering der Labormusteranlage [Kleinanlage] (Arbeitspaket 3)

Ausgehend von den Prozessparametern aus der Literatur und den Erkenntnissen aus den Arbeitspaketen 1 und 2 wurde mittels der professionellen Simulationssoftware ASPEN plus ein Modell der Anlage mit Wärmeverbund erstellt.

Es wurde eine stationäre Simulation der zu errichtenden Versuchsanlage zur Biodieselherstellung mit dem kommerziellen Fließbild-Simulationsprogramm ASPEN Plus durchgeführt.

II.1.3.1 Stoffsystem und Eigenschaftsmodelle

Als Surrogat für Rapsöl dient in der Simulation das Triglycerid Triolein $C_{57}H_{104}O_6$ (siehe Abb. 9), das mit Methanol CH_4O (METHANOL) zu Methyloleat $C_{19}H_{36}O_2$ (MOLEATE = Biodiesel) und Glycerin $C_3H_8O_3$ (GLYCEROL) umgesetzt wird:

$$C_{57}H_{104}O_6 + 3\ CH_4O \rightarrow 3\ C_{19}H_{36}O_2 + C_3H_8O_3$$

Zur Bestimmung der thermochemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe bei den jeweiligen Prozessbedingungen (Druck und Temperatur) werden die Realgaszustand-gleichung RK(Redlich-Kwong)-Aspen oder das Aktivitätsmodell UNIF(Unifac)-LL benutzt. Diese Modelle wurden einer eingehenden Prüfung unterzogen und umfassende Plausibilitätsuntersuchungen vorgenommen. Die Abb. 74 und 75 zeigen die Phasendiagramme des Gemisches und Triolein/Methanol und des Dreistoffgemisches Methyloleat/Methanol/Glycerol.

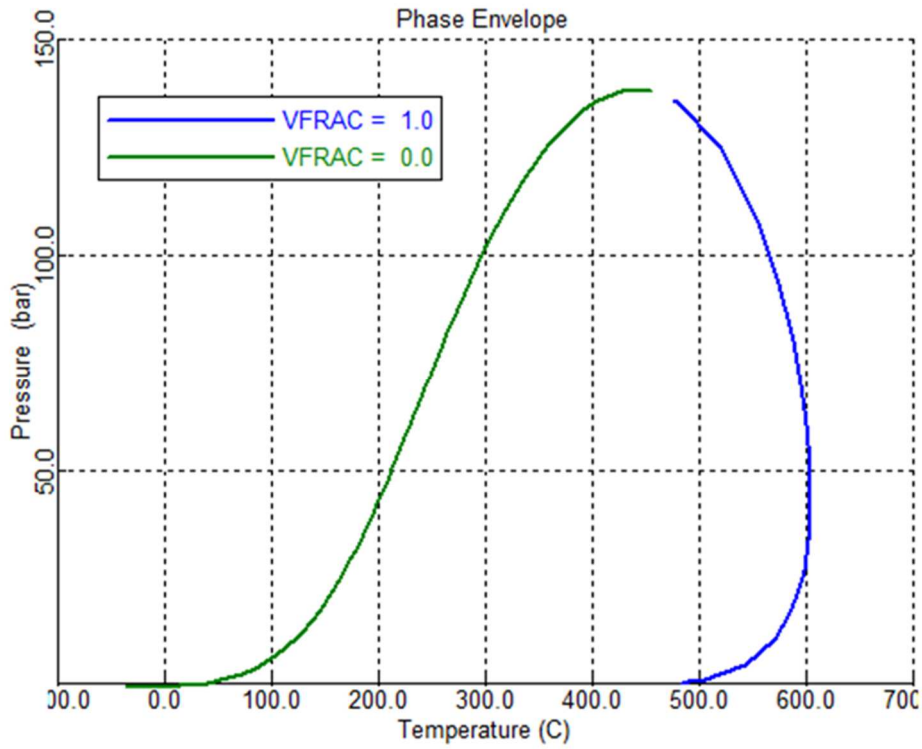


Abb. 74 Phasendiagramm Methanol/Triolein

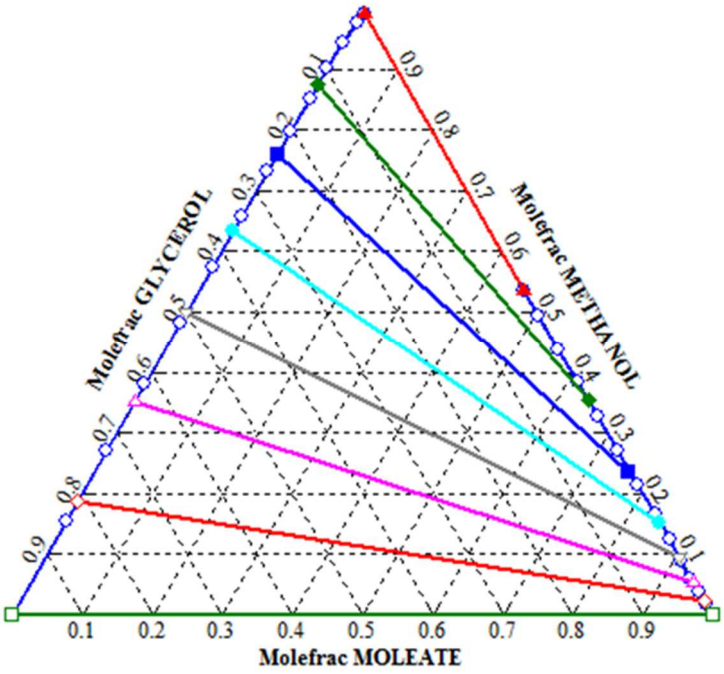


Abb. 75 Phasendiagramm Methyloleat/Methanol/Glycerol (1 bar, 20 °C)

II.1.3.2 Verfahren mit zweistufiger Methanolabtrennung

Das zugehörige Fließbild enthält Abb. 76 und die Stoffströme sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Edukt für den Prozess ist eine Mischung (FEED1) aus Methanol (METH) und Triolein (OIL) im Molverhältnis 40, die unter einem Druck von 150 bar im Wärmeübertrager (HX) im Gegenstrom zum heißen Produkt (PROD1) auf nahezu Reaktionstemperatur (375 °C) aufgeheizt und dabei in den überkritischen Zustand versetzt wird (FEED2). Im Reaktor (REACT) findet der Umsatz von Triolein zu Biodiesel statt (Annahme: Umsatz = 100 %). Danach wird das Produkt abgekühlt (PROD2) und auf Umgebungsdruck entspannt (EXPANS). Dabei fällt neben der überwiegend flüssigen Phase (LPROD) ein geringer Volumenstrom von gasförmigem Methanol an (VPROD), das zur Rückgewinnung dem Kondensator (COND) zugeführt wird. Die flüssige Phase wird im Dekanter (DECANT1) in zwei Anteile (LPROD1 und LPROD2) aufgespalten. In LPROD1 sind neben einem kleinen Anteil Methyloleat hauptsächlich Methanol und Glycerin, in LPROD2 praktisch ausschließlich Methanol und Methyloleat enthalten. Die Abtrennung des Methanols aus beiden Strömen erfolgt in den Rektifikationskolonnen (RECT1 und RECT2). Beide Kolonnen besitzen 5 theoretische Böden mit Stromzuführungen auf Boden 3 und werden bei reduziertem Druck (0,1 bar) betrieben, um die Methanolverdampfung zu fördern und die thermische Zersetzung des Glycerins zu vermeiden. Die Kondensation im Kopf der Kolonnen geschieht partiell, die Rücklaufverhältnisse betragen 0,1 (RECT1) und 1.0 (RECT2). Das Sumpfprodukt (BDIES1) besteht aus Methyloleat, das Sumpfprodukt (GLYC1) enthält außer Glycerin noch Methyloleat, das in einem nachgeschalteten, auf 20 °C gekühlten Dekanter (DECANT2) abgetrennt wird (GLYC2 und BDIES2). Der Unterdruck in den Rektifikationskolonnen wird mit Hilfe der Vakuumpumpe (VAC) erzeugt. Das aus dem Prozess zurückgewonnene Methanol (METH3 (= METH1 + METH2) + VPROD) wird kondensiert (COND) und kann als Edukt (METH4) wiederverwendet werden.

Auslegungspunkt für die Anlage war eine Produktion von 40 t Biodiesel pro Jahr bei einer Produktionszeit von 6570 h (75 % der Gesamtjahresstunden), was einer Biodieselproduktion von 6 kg/h entspricht. Das Molverhältnis von Methanol zu Triolein wurde auf 40 festgelegt. Dieses Verhältnis stellte sich bei den parallel laufenden Katalysatoruntersuchungen mit Pflanzenölen als Optimum heraus.

Der Hauptenergiebedarf für das modellierte Verfahren besteht in der Bereitstellung der Prozesswärme für die Rektifikation sowie die Rückkühlung.

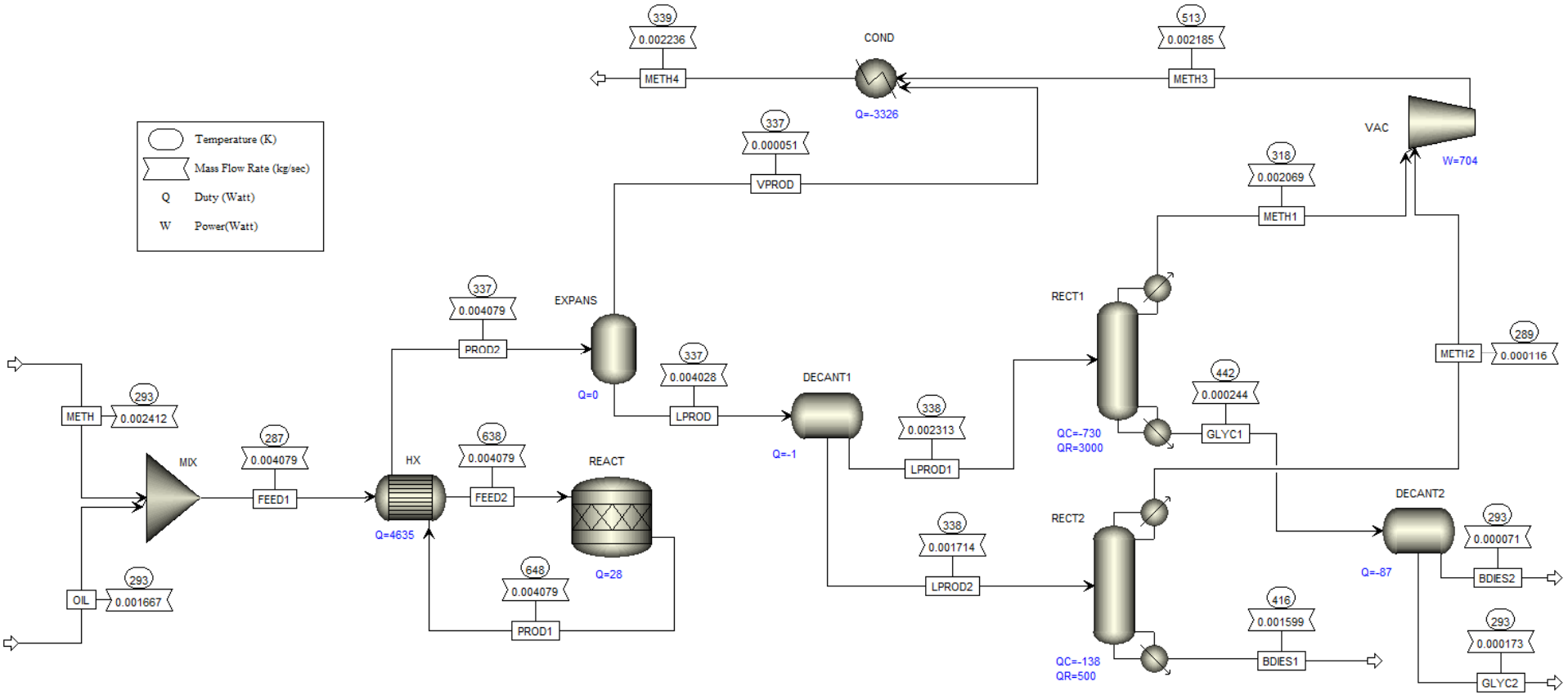


Abb. 76: ASPEN- Modell der Biodieselanlage mit zweistufiger Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40:1)

Tab. 12: Stoffstromtabelle des ASPEN- Modells der Biodieselanlage mit zweistufiger Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40:1)

Strom		BDIES1	BDIES2	FEED1	FEED2	GLYC1	GLYC2	LPROD	LPROD1	LPROD2	METH	METH1	METH2	METH3	METH4	OIL	PROD1	PROD2	VPROD
Von		RECT2	DECANT2	MIX	HX	RECT1	DECANT2	EXPANS	DECANT1	DECANT1		RECT1	RECT2	VAC	COND		REACT	HX	EXPANS
Nach				HX	REACT	DECANT2		DECANT1	RECT1	RECT2	MIX	VAC	VAC	COND		MIX	HX	EXPANS	COND
Temperatur	°C	142.7	20.0	13.4	365.0	168.6	20.0	63.7	65.2	65.2	20.0	45.1	15.4	239.6	65.4	20.0	375.0	63.5	63.7
Druck	bar	0.1	0.1	150.0	150.0	0.1	0.1	1.0	1.0	1.0	150.0	0.1	0.1	1.0	1.0	150.0	150.0	150.0	1.0
Molanteile	mol/mol																		
GLYCEROL		0.0002	0.0007	0.0000	0.0000	0.8874	1.0000	0.0249	0.0283	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0244	0.0244	0.0000
METHANOL		0.0042	0.0000	0.9756	0.9756	0.0000	0.0000	0.9004	0.9679	0.4023	1.0000	0.9997	1.0000	0.9997	0.9997	0.0000	0.9024	0.9024	1.0000
MOLEATE		0.9956	0.9993	0.0000	0.0000	0.1126	0.0000	0.0747	0.0039	0.5976	0.0000	0.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.0000	0.0732	0.0732	0.0000
TRIOLEIN		0.0000	0.0000	0.0244	0.0244	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Massenanteile	kg/kg																		
GLYCEROL		0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.7099	1.0000	0.0430	0.0749	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0425	0.0425	0.0000
METHANOL		0.0005	0.0000	0.5914	0.5914	0.0000	0.0000	0.5413	0.8921	0.0678	1.0000	0.9973	1.0000	0.9974	0.9975	0.0000	0.5471	0.5471	1.0000
MOLEATE		0.9995	0.9998	0.0000	0.0000	0.2901	0.0000	0.4157	0.0330	0.9321	0.0000	0.0027	0.0000	0.0025	0.0025	0.0000	0.4104	0.4104	0.0000
TRIOLEIN		0.0000	0.0000	0.4086	0.4086	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Molenstrom	mol/h	19.49	0.86	277.82	277.82	7.63	6.77	272.04	239.58	32.47	271.05	231.95	12.98	244.93	250.71	6.78	277.82	277.82	5.78
Massenstrom	kg/h	5.76	0.25	14.68	14.68	0.88	0.62	14.50	8.33	6.17	8.69	7.45	0.42	7.87	8.05	6.00	14.68	14.68	0.19
Volumenstrom	l/h	7.31	0.29	22.12	82.38	0.91	0.49	24.94	10.75	7.36	10.87	61269.12	3107.67	10260.36	14.22	5.96	74.18	24.80	156.97
Dichte	kg/m^3	787.4	873.0	663.9	178.3	962.0	1277.0	581.3	774.9	838.9	798.8	0.1	0.1	0.8	566.2	1006.9	198.0	592.1	1.2
Molmasse	kg/kmol	295.3	296.4	52.9	52.9	115.1	92.1	53.3	34.8	190.1	32.0	32.1	32.0	32.1	32.1	885.4	52.9	52.9	32.0
Heizwert	kJ/kg	37428	37433	26933	26933	22246	16038	27033	20205	36248	19918	19964	19918	19962	19961	37089	26944	26944	19918

Zusammenfassend wurde bei diesem Stand der Verfahrensmodellierung deutlich, dass

- Die eigentliche Biodieselsynthese einen sehr geringen Energiebedarf besitzt.
- Sowohl Prozesswärme als auch Prozesskühlung bereitgestellt werden müssen sowie Energie zur Vakuumerzeugung und elektrische Energie für die Pumpen benötigt werden.
- Der Hauptenergieverbrauch wird durch die Methanolabtrennung verursacht.
- Ein Wärmeverbund aufgrund der unterschiedlichen Temperaturniveaus und Wärmekapazitätsströme mit Ausnahme der Feedvorwärmung nicht möglich ist.
- Für das Aufheizen des Reaktors zur Biodieselsynthese und der endothermen Umsetzung eine Beheizung des Reaktors erfolgen oder ein entsprechender Wärmetauscher eingefügt muss.

Auf der Grundlage des ständig weiter qualifizierten Eigenschaftsmodells für das Modellstoffsystem wurden weitere Modellierungen vorgenommen um insbesondere die Methanolabtrennung bei gleichbleibender Produktqualität zu vereinfachen.

II.1.3.3 Verfahren mit einstufiger Methanolabtrennung

Im Ergebnis der Fortsetzung der Verfahrensmodellierung konnten Vereinfachungen im Prozessablauf gefunden werden. Dies betrifft

- den Wegfall einer Rektifikationskolonne und
- die Vakuumerzeugung in der Rektifikation mittels Kondensator
-

Die Prozessbeschreibung im Einzelnen lautet (s. Fließbild Abb. 77 und Stoffstromtabelle Tab. 13):

Edukt für den Prozess ist eine Mischung (FEED1) aus Methanol (METH) und Triolein (OIL) im Molverhältnis 20, die unter einem Druck von 150 bar im Wärmeübertrager (HX) im Gegenstrom zum heißen Produkt (PROD1) auf nahezu Reaktionstemperatur (375 °C) aufgeheizt und dabei in den überkritischen Zustand versetzt wird (FEED2). Im Reaktor (REACT) findet der Umsatz von Triolein zu Biodiesel statt (Annahme: Umsatz = 100 %). Danach wird das Produkt abgekühlt (PROD2) und auf Umgebungsdruck entspannt (EXPANS). Dabei fällt neben der flüssigen Phase (LPROD1) gasförmiges Methanol an (VPROD), das zur Rückgewinnung dem Kondensator (VAC) zugeführt wird. Die Abtrennung des restlichen Methanols aus dem Strom LPROD1, der überwiegend Methyloleat und Glycerin enthält, erfolgt in der Rektifikationskolonne RECT. Die Kolonne besitzt 5 theoretische Böden mit Stromzuführungen auf Boden 3 und wird bei reduziertem Druck (0,1 bar) betrieben, um die Methanolverdampfung zu fördern und die thermische Zersetzung des Glycerins zu vermeiden. Die Kondensation im Kopf der Kolonnen geschieht partiell, das Rücklaufverhältnis beträgt 1,0. Das Sumpfprodukt (GB1) enthält außer Glycerin noch Methyloleat, das in einem nachgeschalteten, auf 20 °C gekühlten Dekanter (DECANT) abgetrennt wird (GLYC und BDIESEL). Der Unterdruck in den Rektifikationskolonnen wird mit Hilfe des Kondensators (VAC), siehe oben, erzeugt. Das aus dem Prozess zurückgewonnene Methanol ($METH_3 = METH_2 + VPROD$) kann als Edukt ($METH_4$) wiederverwendet werden.

Diese Stufe der Verfahrensmodellierung war die Grundlage für die Konzeption der Demonstrationsanlage.

Das aus dem ASPEN-Modell abgeleitete RI-Fließbild zeigt Abb. 78 und Tab. 14 gibt eine Übersicht zu den MSR-Stellen.

Eine grundlegende Änderung des Verfahrens der eigentlichen Biodieselsynthese wurde gemäß den Ergebnissen der noch parallel laufenden Katalysatorentwicklung nicht notwendig. Es ist davon auszugehen, dass der Triglycerid-Umsatz in Rapsölen zu 100 % mit dem heterogen katalysierten Verfahren bei überkritischen Reaktionsbedingungen erfolgen kann.

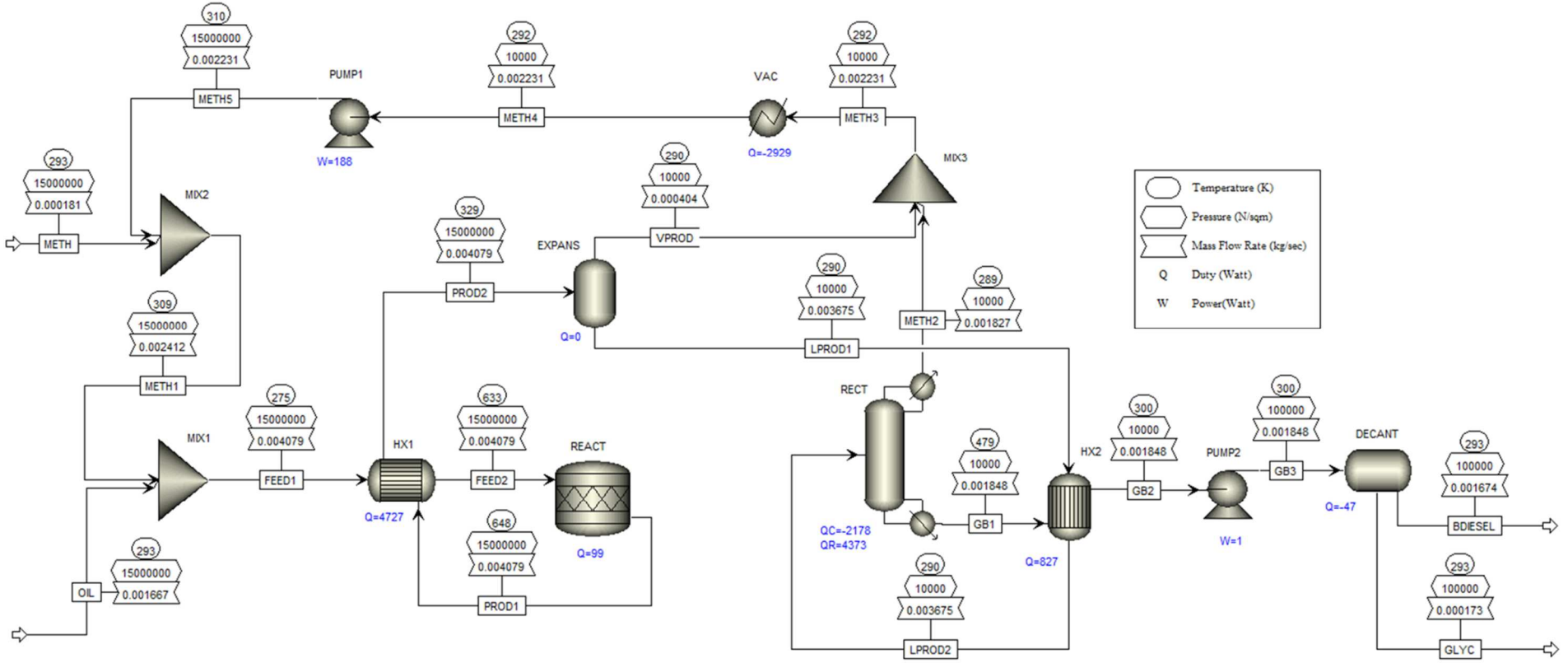


Abb. 77 ASPEN- Modell der Biodieselanlage mit einstufiger Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40)

Tab. 13 Stoffstromtabelle des ASPEN- Modells der Biodieselanlage mit einstufiger Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40)

		BDIESEL	FEED1	FEED2	GB1	GB2	GB3	GLYC	LPROD1	LPROD2	METH	METH1	METH2	METH3	METH4	METH5	OIL	PROD1	PROD2	VPROD
From		DECANT	MIX1	HX1	RECT	HX2	PUMP2	DECANT	EXPANS	HX2		MIX2	RECT	MIX3	VAC	PUMP1		REACT	HX1	EXPANS
To			HX1	REACT	HX2	PUMP2	DECANT		HX2	RECT	MIX2	MIX1	MIX3	VAC	PUMP1	MIX2	MIX1	HX1	EXPANS	MIX3
Substream: MIXED																				
Phase: All																				
Component Mole Flow																				
METHANOL	KMOL/SEC	1,77E-09	7,53E-05	7,53E-05	7,50E-09	7,50E-09	7,50E-09	5,73E-09	5,70E-05	5,70E-05	5,65E-06	7,53E-05	5,70E-05	6,96E-05	6,96E-05	6,96E-05	0,00E+00	6,96E-05	6,96E-05	1,26E-05
GLYCEROL	KMOL/SEC	7,46E-10	1,37E-12	1,37E-12	1,88E-06	1,88E-06	1,88E-06	1,88E-06	1,88E-06	1,88E-06	0,00E+00	1,37E-12	2,54E-24	1,37E-12	1,37E-12	1,37E-12	0,00E+00	1,88E-06	1,88E-06	1,37E-12
MOLEATE	KMOL/SEC	5,65E-06	3,64E-13	3,64E-13	5,65E-06	5,65E-06	5,65E-06	3,72E-12	5,65E-06	5,65E-06	0,00E+00	3,64E-13	3,44E-23	3,64E-13	3,64E-13	3,64E-13	0,00E+00	5,65E-06	5,65E-06	3,64E-13
TRIOLEIN	KMOL/SEC	0,00E+00	1,88E-06	1,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,88E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Component Mole Fraction																				
METHANOL		3,14E-04	9,76E-01	9,76E-01	9,95E-04	9,95E-04	9,95E-04	3,03E-03	8,83E-01	8,83E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	9,02E-01	9,02E-01	1,00E+00
GLYCEROL		1,32E-04	1,77E-08	1,77E-08	2,50E-01	2,50E-01	2,50E-01	9,97E-01	2,92E-02	2,92E-02	0,00E+00	1,82E-08	4,45E-20	1,97E-08	1,97E-08	1,97E-08	0,00E+00	2,44E-02	2,44E-02	1,09E-07
MOLEATE		1,00E+00	4,72E-09	4,72E-09	7,49E-01	7,49E-01	7,49E-01	1,97E-06	8,75E-02	8,75E-02	0,00E+00	4,84E-09	6,03E-19	5,23E-09	5,23E-09	5,23E-09	0,00E+00	7,32E-02	7,32E-02	2,89E-08
TRIOLEIN		0,00E+00	2,44E-02	2,44E-02	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Component Mass Flow																				
METHANOL	KG/SEC	5,69E-08	2,41E-03	2,41E-03	2,40E-07	2,40E-07	2,40E-07	1,83E-07	1,83E-03	1,83E-03	1,81E-04	2,41E-03	1,83E-03	2,23E-03	2,23E-03	2,23E-03	0,00E+00	2,23E-03	2,23E-03	4,04E-04
GLYCEROL	KG/SEC	6,87E-08	1,26E-10	1,26E-10	1,73E-04	1,73E-04	1,73E-04	1,73E-04	1,73E-04	1,73E-04	0,00E+00	1,26E-10	2,33E-22	1,26E-10	1,26E-10	1,26E-10	0,00E+00	1,73E-04	1,73E-04	1,26E-10
MOLEATE	KG/SEC	1,67E-03	1,08E-10	1,08E-10	1,67E-03	1,67E-03	1,67E-03	1,10E-09	1,67E-03	1,67E-03	0,00E+00	1,08E-10	1,02E-20	1,08E-10	1,08E-10	1,08E-10	0,00E+00	1,67E-03	1,67E-03	1,08E-10
TRIOLEIN	KG/SEC	0,00E+00	1,67E-03	1,67E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,67E-03	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Component Mass Fraction																				
METHANOL		3,40E-05	5,91E-01	5,91E-01	1,30E-04	1,30E-04	1,30E-04	1,06E-03	4,97E-01	4,97E-01	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	5,47E-01	5,47E-01	1,00E+00
GLYCEROL		4,10E-05	3,09E-08	3,09E-08	9,38E-02	9,38E-02	9,38E-02	9,99E-01	4,72E-02	4,72E-02	0,00E+00	5,23E-08	1,28E-19	5,65E-08	5,65E-08	5,65E-08	0,00E+00	4,25E-02	4,25E-02	3,12E-07
MOLEATE		1,00E+00	2,65E-08	2,65E-08	9,06E-01	9,06E-01	9,06E-01	6,37E-06	4,56E-01	4,56E-01	0,00E+00	4,48E-08	5,58E-18	4,84E-08	4,84E-08	4,84E-08	0,00E+00	4,10E-01	4,10E-01	2,67E-07
TRIOLEIN		0,00E+00	4,09E-01	4,09E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
Mole Flow	KMOL/SEC	5,65E-06	7,72E-05	7,72E-05	7,54E-06	7,54E-06	7,54E-06	1,89E-06	6,46E-05	6,46E-05	5,65E-06	7,53E-05	5,70E-05	6,96E-05	6,96E-05	6,96E-05	1,88E-06	7,72E-05	7,72E-05	1,26E-05
Mass Flow	KG/SEC	1,67E-03	4,08E-03	4,08E-03	1,85E-03	1,85E-03	1,85E-03	1,73E-04	3,68E-03	3,68E-03	1,81E-04	2,41E-03	1,83E-03	2,23E-03	2,23E-03	2,23E-03	1,67E-03	4,08E-03	4,08E-03	4,04E-04
Volume Flow	CUM/SEC	1,92E-06	6,06E-06	2,24E-05	2,49E-06	2,12E-06	2,12E-06	1,36E-07	4,36E-06	5,21E-03	2,99E-07	4,05E-06	1,36E-02	1,68E-02	3,71E-06	3,75E-06	1,66E-06	2,06E-05	6,83E-06	3,03E-03
Temperature	K	2,93E+02	2,75E+02	6,33E+02	4,79E+02	3,00E+02	3,00E+02	2,93E+02	2,90E+02	2,90E+02	2,93E+02	3,09E+02	2,89E+02	2,92E+02	2,92E+02	3,10E+02	2,93E+02	6,48E+02	3,29E+02	2,90E+02
Pressure	N/SQM	1,00E+05	1,50E+07	1,50E+07	1,00E+04	1,00E+04	1,00E+05	1,00E+05	1,00E+04	1,00E+04	1,50E+07	1,50E+07	1,00E+04	1,00E+04	1,00E+04	1,50E+07	1,50E+07	1,50E+07	1,50E+07	1,00E+04
Vapor Fraction		0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,35E-01	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	9,97E-01	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	1,00E+00
Liquid Fraction		1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	6,65E-01	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	3,24E-03	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	0,00E+00

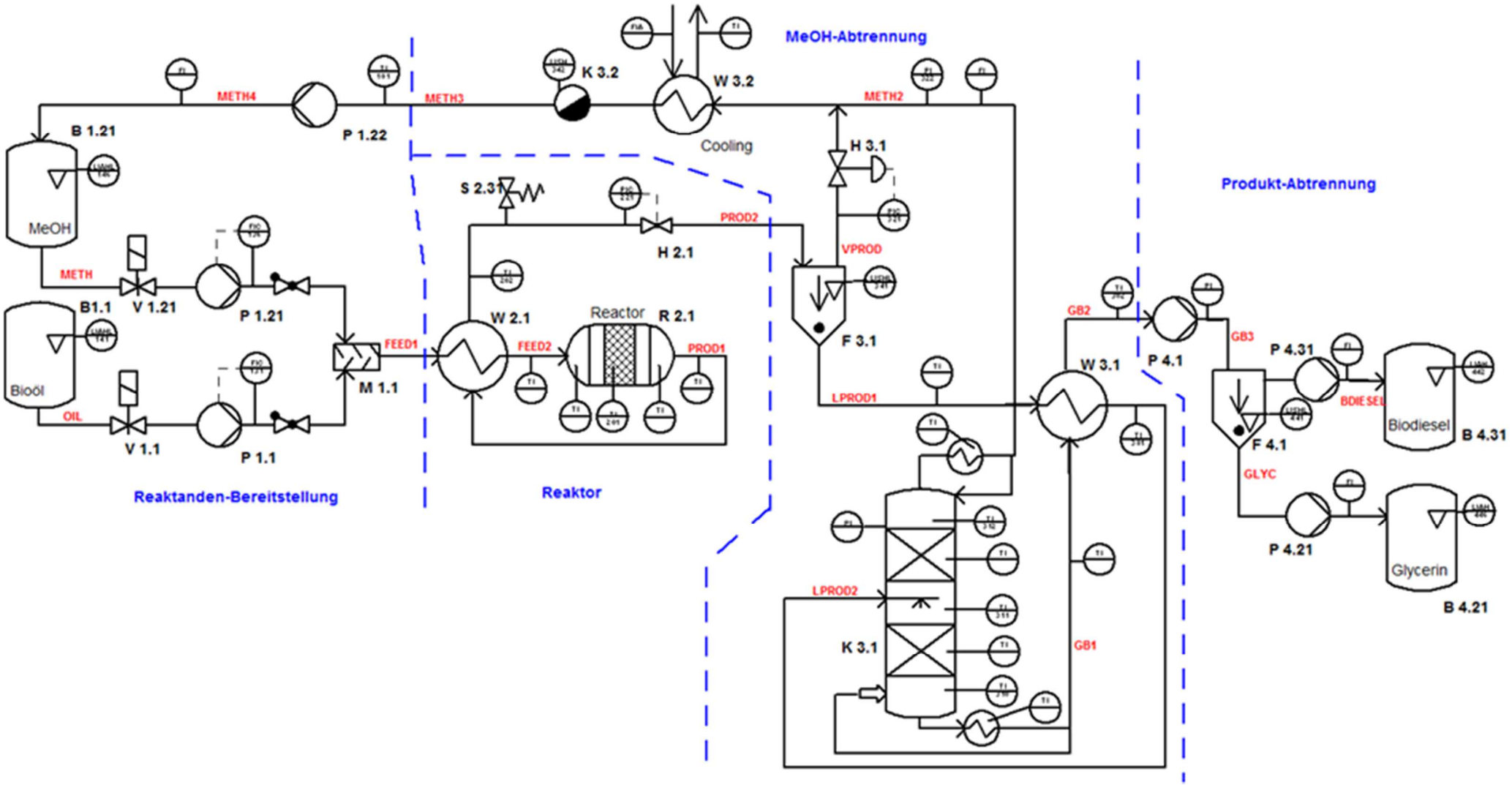


Abb. 78: RI-Fließbild der Biodiesel-Demonstrationsanlage

Tab. 14 Übersichtstabelle zu den MSR-Stellen und den vorgesehenen I/O-Signalen

Pos.	Referenz	MSR-Stelle	Beschreibung	I/O Standard
1	B 1.21	LIAHL 146	Niveaumessstelle min/max MeOH-Tank	2 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
2	B 1.1	LIAHL 141	Niveaumessstelle min/max Bio-Öl-Tank	2 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
3	V 1.21	YS 51	Ventil	Relaisausgang potentialfrei
4	V 1.1	YS 53	Ventil	Relaisausgang potentialfrei
5	P 1.21	FIC 136	PID-Regler Pumpe	4 – 20 mA Ausgang f. Pumpe / 4 – 20 mA Eingang für Durchflussmessung
6	P 1.1	FIC 131	PID-Regler Pumpe	4 – 20 mA Ausgang f. Pumpe / 4 – 20 mA Eingang für Durchflussmessung
7	P 1.21	YS 52	Pumpe P1.21 Ansteuerung Schütz	Relaisausgang potentialfrei
8	P 1.1	YS 54	Pumpe P1.1 Ansteuerung Schütz	Relaisausgang potentialfrei
9	R 2.1	TI 201	Temperaturmessung Reaktor 2	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
10	W 2.1	TI 202	Temperaturmessung Out Wärmetauscher	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
11	H 2.1	PIC 221	PID-Regler Ventil	4-20 mA Ausgang für Ventil / 4-20 mA Eingang; Sensorversorgung 24 V
12	F 3.1	LISHL 341	Niveaukontrolle Abscheider	2 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
13	H 3.1	PIC 321	PID-Regler Ventil	4-20 mA Ausgang für Ventil / 4-20 mA Eingang für Durchflussmessung; Sensorversorgung 24 V
14	K 3.1	PI 322	Druckkontrolle Kolonne	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA; Sensorversorgung 24 V
15	W 3.2	TI 101	Temperaturmessung MeOH-Rückführung	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
16	K 3.2	LISH 342	Niveaukontrolle Kondensatabscheider	2 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
17	P 1.22	YS 55	Pumpe	Relaisausgang potentialfrei
18	W 3.1	TI 301	Temperaturmessung LPROD2 (Out WT)	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
19	K 3.1	TI 310	Temperaturmessung Sumpf Kolonne	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
20	K 3.1	TI 311	Temperaturmessung Mitte Kolonne	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
21	K 3.1	TI 312	Temperaturmessung Kopf Kolonne	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
22	W 3.1	TI 301	Temperaturmessung GB2 (Out WT)	Eingang oder Messsignalwandler 4 – 20mA
23	P 4.1	YS 451	Pumpe	Relaisausgang potentialfrei
24	F 4.1	LISHL 441	Niveaukontrolle Abscheider	2 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
25	P 4.21	YS 453	Pumpe Glycerin Tank	Relaisausgang potentialfrei
26	P 4.31	YS 441	Pumpe Biodiesel Tank	Relaisausgang potentialfrei
27	B 4.21	LIAH 446	Niveaumessstelle max. Glycerin Tank	1 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei
28	B 4.31	LIAH 442	Niveaumessstelle max. Biodiesel Tank	1 x Schaltkontakt Eingang potentialfrei

II.1.3.4 Verfahren mit energetischer Optimierung der Methanolabtrennung

Ziel der Fortschreibung der Simulation war die energetische Optimierung des Verfahrens, insbesondere der Methanolabtrennung. Möglichst geringe Gehalte an Methanol sowohl im Biodiesel als auch Glycerin waren die Randbedingungen.

In einem ersten Schritt wurde das Rücklaufverhältnis in der Rektifikation im ASPEN-Modell auf Werte deutlich unter 1 abgesenkt, d. h. bis in den Bereich von 0,15. Es zeigte sich, dass hier die Rektifikation des kompletten Methanol-/Biodiesel-/Glycerin-Gemisches nicht mehr sinnvoll ist. Vielmehr sollte die Hauptmenge des Methanols in einer Vakuumverdampferstufe abgetrennt und mit einer nun deutlich kleineren Rektifikation der Restmethanolgehalt weiter gesenkt werden (Abb. 79 und Tabelle 15). In der Praxis könnte dies bedeuten, dass je nach Zusammensetzung der realen Produktmischung die Rektifikation gänzlich entfällt, d. h. durch eine gestufte Verdampfung ersetzt wird. Hier ist der Gehalt an Komponenten entscheidend, die in den Siedebereich von Methanol fallen. In diesem Fall kann auf die apparate- und steuerungstechnisch aufwändige Rektifikation u. U. verzichtet werden, was die Festkosten der Anlage sinken lässt. Hinzuweisen ist auf die relativ hohe Temperatur von 205 °C für die Trennung in der Rektifikation, die in den Stoffeigenschaften des Modellgemisches begründet liegt. Auch hier ist zu erwarten, dass diese Temperatur bei realen Gemischen abgesenkt werden kann, was die energetische Bilanz des entwickelten Verfahrens weiter verbessert. Hier können nur experimentelle Untersuchungen in der Demonstrationsanlage weiteren Erkenntniszuwachs bringen.

Der Energiebedarf konnte in dem neuen Verfahrensmodell wesentlich reduziert werden. Dieses Ergebnis ist angesichts der aktuellen Preisspanne auf dem Biodieselmarkt von erheblicher Bedeutung.

Eine grundlegende Änderung des Verfahrens der eigentlichen Biodieselsynthese wurde gemäß den Ergebnissen der noch parallel laufenden Katalysatorentwicklung, nicht notwendig.

Es konnte bei den sehr intensiven Verfahrensstudien keine Variante gefunden werden, die eine Integration oder einen Verbund verschiedener Wärmequellen und -senken ermöglicht. Das bedeutet, dass weiterhin Prozesswärme partiell von außen zugeführt werden muss sowie Kühlwasser und elektrische Energie bereitzustellen sind.

Insgesamt lassen die Modellierungsarbeiten den Schluss zu, dass das überkritische Verfahren verfahrenstechnisches Potential besitzt.

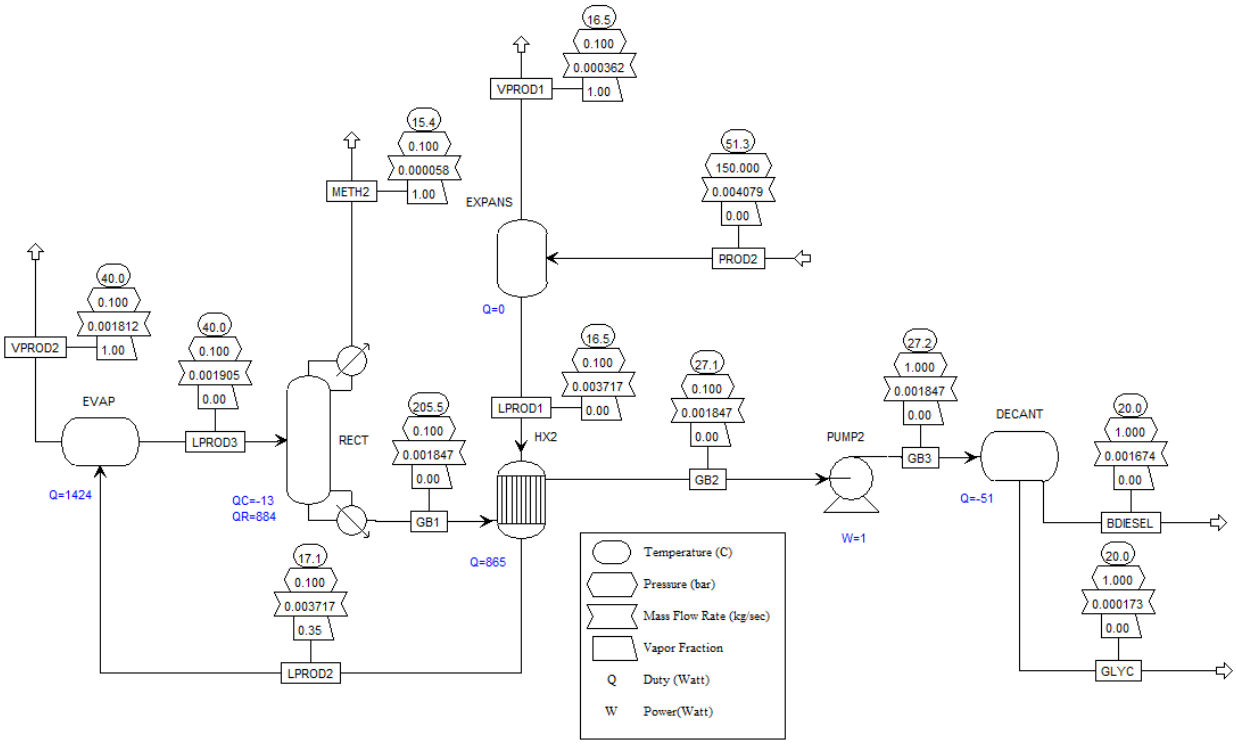


Abb. 79 ASPEN- Modell des weiterentwickelten Verfahrens der Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40:1; blau – Leistung [W])

Tab. 15 Stoffstromtabelle des ASPEN- Modells der optimierten Methanolabtrennung (Molverhältnis Methanol/Triolein = 40:1)

Stream	BDIESEL	GB1	GB2	GB3	GLYC	LPROD1	LPROD2	LPROD3	METH2	PROD2	VPROD1	VPROD2
To		HX2	PUMP2	DECANT		HX2	EVAP	RECT		EXPANS		
From	DECANT	RECT	HX2	PUMP2	DECANT	EXPANS	HX2	EVAP	RECT		EXPANS	EVAP
Phase	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	MIXED	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	VAPOR
Mole Flow kmol/sec												
METHANOL	1.788E-09	7.529E-09	7.529E-09	7.529E-09	5.741E-09	5.835E-05	5.835E-05	1.822E-06	1.814E-06	6.965E-05	1.129E-05	5.653E-05
GLYCEROL	7.458E-10	1.873E-06	1.873E-06	1.873E-06	1.872E-06	1.883E-06	1.883E-06	1.873E-06	9.729E-17	1.883E-06	1.176E-12	1.018E-08
MOLEATE	5.647E-06	5.647E-06	5.647E-06	5.647E-06	3.706E-12	5.647E-06	5.647E-06	5.647E-06	2.921E-17	5.647E-06	3.263E-13	4.096E-11
Mole Frac												
METHANOL	3.166E-04	1.000E-03	1.000E-03	1.000E-03	3.057E-03	8.857E-01	8.857E-01	1.950E-01	1.000E+00	9.024E-01	1.000E+00	9.998E-01
GLYCEROL	1.320E-04	2.488E-01	2.488E-01	2.488E-01	9.969E-01	2.858E-02	2.858E-02	2.005E-01	5.362E-11	2.440E-02	1.041E-07	1.801E-04
MOLEATE	9.996E-01	7.502E-01	7.502E-01	7.502E-01	1.973E-06	8.571E-02	8.571E-02	6.045E-01	1.610E-11	7.317E-02	2.889E-08	7.245E-07
Mass Flow kg/sec												
METHANOL	5.730E-08	2.413E-07	2.413E-07	2.413E-07	1.840E-07	1.870E-03	1.870E-03	5.838E-05	5.814E-05	2.232E-03	3.619E-04	1.811E-03
GLYCEROL	6.868E-08	1.725E-04	1.725E-04	1.725E-04	1.724E-04	1.734E-04	1.734E-04	1.725E-04	8.960E-15	1.734E-04	1.083E-10	9.376E-07
MOLEATE	1.674E-03	1.674E-03	1.674E-03	1.674E-03	1.099E-09	1.674E-03	1.674E-03	1.674E-03	8.660E-15	1.674E-03	9.673E-11	1.214E-08
Mass Frac												
METHANOL	3.422E-05	1.306E-04	1.306E-04	1.306E-04	1.066E-03	5.030E-01	5.030E-01	3.064E-02	1.000E+00	5.471E-01	1.000E+00	9.995E-01
GLYCEROL	4.102E-05	9.338E-02	9.338E-02	9.338E-02	9.989E-01	4.665E-02	4.665E-02	9.053E-02	1.541E-10	4.251E-02	2.992E-07	5.174E-04
MOLEATE	9.999E-01	9.065E-01	9.065E-01	9.065E-01	6.366E-06	4.504E-01	4.504E-01	8.788E-01	1.490E-10	4.104E-01	2.673E-07	6.701E-06
Total Flow kmol/sec	5.65E-06	7.53E-06	7.53E-06	7.53E-06	1.88E-06	6.59E-05	6.59E-05	9.34E-06	1.81E-06	7.72E-05	1.13E-05	5.65E-05
Total Flow kg/sec	1.67E-03	1.85E-03	1.85E-03	1.85E-03	1.73E-04	3.72E-03	3.72E-03	1.91E-03	5.81E-05	4.08E-03	3.62E-04	1.81E-03
Total Flow cum/sec	1.92E-06	2.49E-06	2.12E-06	2.12E-06	1.35E-07	4.41E-06	5.49E-03	2.20E-06	4.34E-04	5.09E-06	2.71E-03	0.0146889
Temperature C	20.0	205.5	27.1	27.2	20.0	16.5	17.1	40.0	15.4	51.3	16.5	40.0
Pressure bar	1	0.1	0.1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1	150	0.1	0.1
Vapor Frac	0	0	0	0	0	0	0.346	0	1	0	1	1
Liquid Frac	1	1	1	1	1	1	0.654	1	0	1	0	0
Solid Frac	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Density kg/cum	873.027	741.826	870.450	870.371	1276.556	843.169	0.677	865.708	0.134	801.753	0.133	0.123
Average MW	296.383	245.373	245.373	245.373	91.912	56.425	56.425	203.939	32.042	52.857	32.042	32.053

II.1.3.5 Betrachtungen zur Wirtschaftlichkeit des modellierten Verfahrens

Bei einer Biodieselproduktion (Methyloleat) von 6 kg/h (6,9 l/h) (40 t/a) werden 6 kg/h (6 l/h) Triolein und 0,65 kg/h (1,1 l/h) Methanol benötigt. Es entsteht eine Glycerinmenge von 0,62 kg/h (0,49 l/h). Die Methanolmenge im Kreislauf beträgt 8,0 kg/h. Da in Pflanzenölen der Triglyceridgehalt etwa 90 Ma% beträgt, werden in der Realität die Einsatzmengen um ca. 10 % höher ausfallen müssen für dieselbe Biodieselmenge. Da der Prozess mit Methanol im Überschuss gefahren wird, dürfte sich dies auf den absoluten Methanoleinsatz weniger auswirken. Insgesamt sind bei dem Einsatz von Pflanzenölen anstelle der Modellsubstanz Triolein keine gravierenden Massenstromänderungen und damit unmittelbar gekoppelten Veränderungen in den Wärmestrommengen zu erwarten. Im Verfahren wird nur Methanol im Kreislauf geführt. Durch die Wahl eines für die Umsetzung der Eduktmenge ausreichend großen Reaktors, d. h. die Sicherung einer ausreichend hohen Verweilzeit bezogen auf die Katalysatormenge kann gewährleistet werden, dass als Produkte im Prozess hauptsächlich nur FAME und Glycerin entstehen. Es handelt es sich um ein weniger komplexes Verfahren wenn man den stofflichen und energetischen Verkopplungsgrad betrachtet.

Es ist davon auszugehen, dass das vorliegende Verfahrensmodell eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit insbesondere aus energetischer Sicht ermöglicht. Eine wesentliche Betrachtungsgröße stellt der Energieverbrauch pro Produktmenge dar. Eine wesentliche Größe dabei ist der Prozesswärmebedarf, bereitgestellt entweder als Primärenergie oder über Wärmeträgersysteme.

Der Wärmebedarf in der Anlage setzt sich zusammen aus (siehe Abb. 77 und 79):

- 99 W für die Synthesereaktion,
- 1424 W für die Verdampfung und
- 884 W für die Beheizung der Rektifikation.
-

Bei einem angenommenen Wärmeverlust in der Anlage von 20 % ergeben sich zusammen aufgerundet 2900 W.

Kühlprozesse benötigen elektrischen Strom, sei es für das Pumpen von Kühlmedien oder den Betrieb von Kühlkreislaufsystemen. Die Hauptkühlleistung für das modellierte Verfahren wird für die Methanolkondensation benötigt, etwa 3000 W. Für die Rektifikation werden nur wenige Watt Kühlleistung benötigt. Der elektrische Strombedarf für die Bereitstellung der Kühlenergie wurde nicht mit dem ASPEN-Modell untersucht. Er liegt erfahrungsgemäß weit unter dem Leistungsbedarf bei Wärmeenergie und hängt stark von den Gegebenheiten am Anlagenstandort ab. Für Kühlzwecke kann das energetische Potential der Umwelt in der Regel gut mitgenutzt werden. Es werden 750 W (25 % der Kühlleistung) elektrischer Leistungsbedarf für die Bereitstellung der Kühlleistung angenommen (Kreislaufpumpen, Lüfter). Dieser reduziert sich deutlich wenn Kühlwasser zur Verfügung steht.

Elektrische Energie wird für das Pumpen diverser Fluide im Verfahren, die Hochdruckerzeugung, die Vakuumbereitstellung und die Anlagensteuerung benötigt bzw. vorzugsweise eingesetzt. Im Vergleich zum berechneten Wärmeenergiebedarf sind die notwendigen Pumpleistungen für die Hochdruckpumpe, der Vakuumerzeugung (nur Inertgasabsaugung) und Zwischenpumpen deutlich geringer. Wenn man Pumpenwirkungsgrade von 75 % und Motorwirkungsgrade von 65 % ansetzt sowie Reserven in der Förderhöhe berücksichtig, ergeben sich elektrische Anschlussleistungen von etwa

- 400 W für die Hochdruckpumpe,
- 100 W für die Vakuumpumpe und
- vier mal 5 W für die Zwischenpumpen,

d. h. aufgerundet 550 W. Der Elektronenergiebedarf für die Steuerung wird mit 200 W angenommen (Steuerrechner, Schaltschrank).

Damit erhält man einen Gesamtleistungsbedarf von rund 4500 W. Damit werden ca. 750 Wh Energie (Arbeit) pro kg Biodieselprodukt benötigt. Dies ist nur der spezifische Energiebedarf und unterscheidet sich noch nicht bzgl. der Herkunft. Die Energiebereitstellung für die Anlage wird ein Mix aus elektrischem Strom und Primärenergie sein.

Der größte Anteil am Energiebedarf des Verfahrens benötigt die Methanolabtrennung und –rückführung. Durch Reduzierung des Methanolüberschusses (Einsatz anderer Katalysatorformulierungen, Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor) könnte der Energiebedarf weiter abgesenkt werden.

Da Strompreise für Industriekunden in Deutschland deutlich unter denen für private Haushalte liegen und die Wärmeenergie für industrielle Zwecke ebenfalls günstiger zu bekommen ist, kann man aus diesen Zusammenhängen und den o. g Zahlen schlussfolgern, dass die Biodieselherstellung mit dem überkritschen Verfahren unter dem Aspekt des Energiebedarfes wirtschaftlich zu betreiben ist. Senken kann man die Kosten der Energiebereitstellung für die Anlage noch weiter durch eine Kopplung mit Blockheizwerken oder Anlagen zu Bereitstellung erneuerbarer Energien. Da der verfahrenstechnische Schritt der Katalysatorabtrennung und –neutralisation wie in den herkömmlichen Verfahren nach dem Stand der Technik entfällt, wird das Verfahren bzgl. des apparatetechnischen Aufwandes einfacher und kostengünstiger. Waschprozesse entfallen gänzlich.

Für die Biodieselsynthese mit dem überkritischen Verfahren werden eine Hochdruckpumpeneinheit und ein Hochdruckreaktor benötigt. Das Pumpenaggregat kann sehr kompakt ausgeführt werden, auch bei größeren Durchsätzen. Durch die sehr viel kleinere Verweilzeit ist der Aufwand für den Reaktor hinsichtlich Bauvolumen und –masse geringer in Vergleich zu den Umesterungsverfahren in Rührkesseln. so dass sich an dieser Stelle Apparatekosten reduzieren lassen.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die Biodieselsynthese unter überkritischen Reaktionsbedingungen in bestehende Anlagen zu integrieren oder diese zu ergänzen. Diese Einbindung und daraus evtl. entstehende Vorteile waren bisher kein Untersuchungsgegenstand.

Wie die späteren Untersuchungen in der Demonstrationsanlage zeigten, besteht noch Potential bei der Weiterentwicklung und verfahrenstechnischen Optimierung des entwickelten Verfahrens im Rahmen von weiteren Untersuchungen.

Aus diesen Betrachtungen ist zusammenzufassen, dass das hier entwickelte Verfahren Potential besitzt, wirtschaftlich betrieben werden zu können.

II.1.3.6 Zusammenfassung Arbeitspaket 3

Auf der Stoffdatenbasis von Triolein-Methanol-Glycerin-Gemischen wurden statische Verfahrenssimulationen mittels ASPEN durchgeführt. Ein Verfahren einer Methanolabtrennung in einer Kopplung von Vakuumverdampfung und einstufiger Rektifikation wurde entwickelt.

Hauptenergieverbraucher im Gesamtverfahren ist die Methanolabtrennung.

Die Simulationen waren die Grundlage für die Konzipierung der Kleinanlage.

Aus den Modellrechnungen konnte abgeleitet werden, dass das neu entwickelte Verfahren verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Potential besitzt.

II.1.4 Bau und Testbetrieb der Kleinanlage (Arbeitspaket 4)

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass im Zuge der kostenneutralen Projektverlängerung die Arbeitspakete 4 und 5 gemäß Projektbeantragung zum jetzigen Arbeitspaket 4 zusammengefasst wurden.

II.1.4.1. Komponentenübersicht

Für den Aufbau der Kleinanlage (Demonstrationsanlage, Labormusteranlage) wurde das in Abb. 80 gezeigte 3D-CAD-Modell auf der Grundlage des RI-Fließbildes in Abb. 78 entwickelt. Die Hauptkomponenten der Anlage umfassen:

- Pflanzenöl-, Methanol, Biodiesel- und Glycerin-Tanks
- Hochdruckpumpe (Beistellung aus dem Gerätepark des ICT-IMM, LEWA) zur
- Hochdruckmischer zur Mischung von Öl und Methanol
- Coriolis-Durchflussmesser zur Messung des Gesamtmassenstroms nach den Mischer (Bronkhorst Serie M 14)
- Hochdruckwärmetauscher zur Vorwärmung des Reaktorfeeds und Abkühlung des Produktes
- Hochdruckreaktor mit elektrischer Heizung
- Druckhalteventil für den Reaktionsdruck (anfangs ein pneumatisch angetriebenes Regelventil (Kämmer SmallFlow –Ventil Serie 080, Flowserve) ;später ausgetauscht gegen ein proportionale Überströmventil (Serie R-Serie von Swagelok®) aus Gründen der Betriebssicherheit
- Abscheidegefäße für Methanol und Biodiesel-/Glycerintrennung (Planschliffgefäße DN 150, HWS Labortechnik)
- Rektifikationskolonne zur Methanolabtrennung; hier konnte aus Budgetgründen nur eine einfache Apparatur aus Blase, Füllkörpersäule, Kühler und Rücklaufteiler eingesetzt werden (Apparate und Armaturen aus Glas, HWS Labortechnik)
- Beheizung der Kolonne mittels Umlauf-Thermostat (Beistellung aus dem Gerätepark des ICT-IMM)
- Vakuumpumpe (Beistellung aus dem Gerätepark des ICT-IMM, MVP 015-4, Pfeiffer Vacuum)
- Doppelrohrwärmetauscher zur Methanolkondensation und Produktkühlung (DTC-Serie, Sentry)
- Zwischenpumpen für die Methanolrückführung, der Förderung des Biodiesel-/Glycerin-Gemisches und der Förderung von Biodiesel und Glycerin (Micro-Membran-Flüssigkeitspumpen von Typ NF 1.25, KNF)
- Drucksensoren (S-Serie, Swagelok®)
- Anlagensteuerung (Entwicklung im Projekt, friWare)
- Schaltschrank für die elektrotechnische Versorgung (Entwicklung im Projekt, Evolution Technologies)

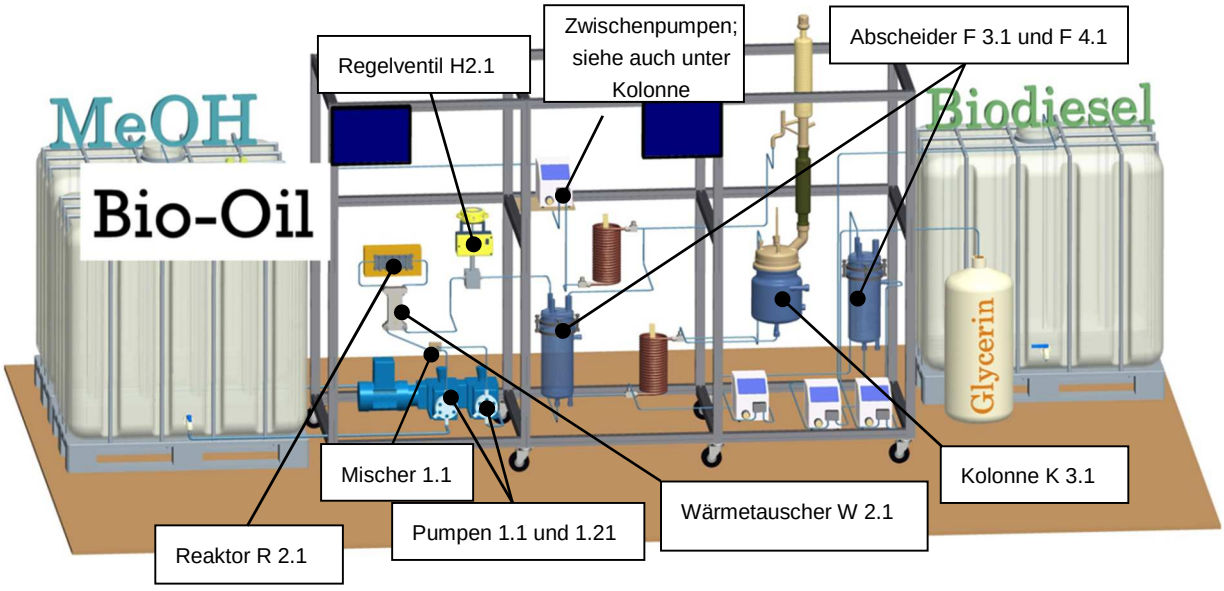


Abb. 80 3D-CAD-Modell der Kleinanlage (Demonstrationsanlage, Labormusteranlage), siehe auch Abb. 77 (RI-Fließbild)

Mehrheitlich handelt es sich bei der Anlagenausrüstung um Zukaufteile.

Neu entwickelt und gebaut im Projekt wurden der Hochdruckreaktor, der Mischer, die Anlagensteuerung und der Schaltschrank. Bei dem Hochdruckwärmetauscher handelt es sich um ein am ICT-IMM entwickelten Apparat der für die notwendigen Betriebsparameter ausgelegt ist, jedoch noch nicht dabei betrieben wurde.

Im Folgenden sollen einige der Hauptausrüstungen, insbesondere der im Projekt entwickelte und gefertigte Hochdruckreaktor näher beschrieben werden.

II.1.4.2 Hochdruckreaktor

Der µ-strukturierte Reaktor für die überkritische Biodieselsynthese in der Demonstrationsanlage ist in Abb. 81 zu sehen.

Es ist ein Plattenstapelreaktor aus Platten mit geätzten Mikrokanälen (Abb. 82). Das Kanalvolumen im Stack beträgt 49 ml, das innere Gesamtvolumen des Reaktors 135 ml. Den außen verschweißten Plattenstack mit einer mittig angeordneten Temperaturmessplatte zeigt Abb. 83. Für das Fügen der Reaktorteile kamen die ICT-IMM-eigenen Laserschweißmaschinen zum Einsatz. Die Temperaturmessplatte enthält 6 Bohrungen für Thermoelemente, von den drei bestückt wurden (Abb. 84)

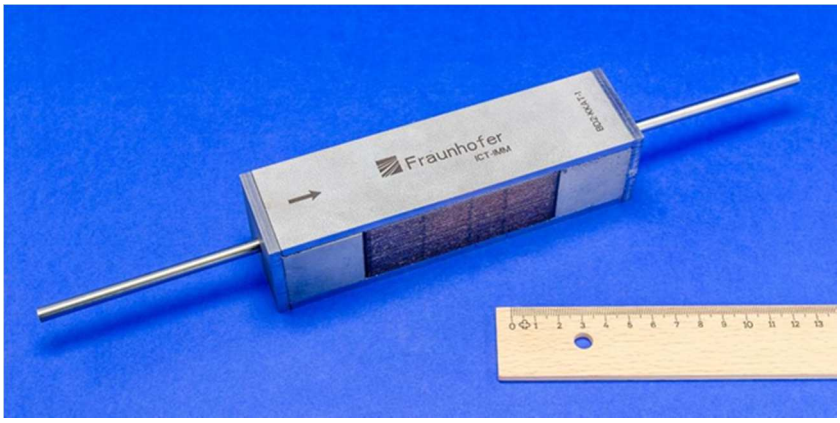


Abb. 81 Hochdruckreaktor für die Demonstrationsanlage zur kleintechnischen Biodieselherstellung

Abb. 82 Mikrokanalstruktur in den Reaktorplatten (oben nach der Katalysatorbeschichtung)

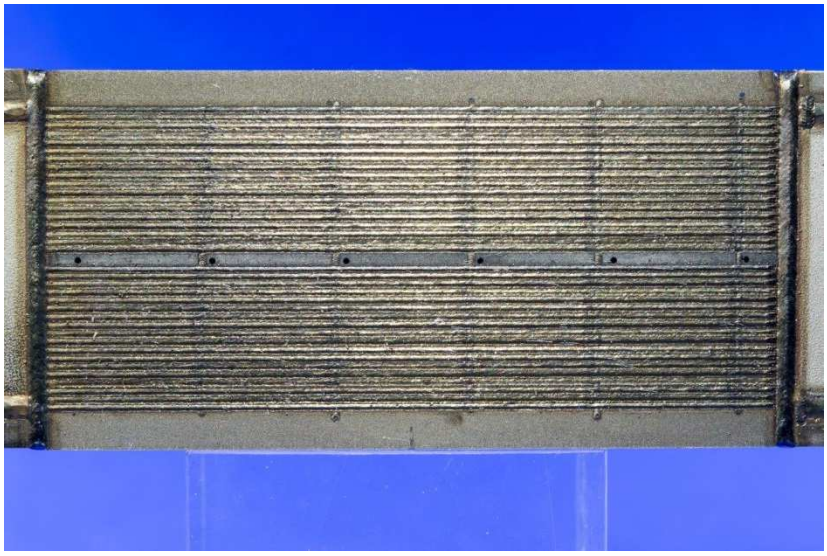


Abb. 83 Verschweißter Plattenstack des Reaktors, mittig ist die Temperatumessplatte eingeschweißt

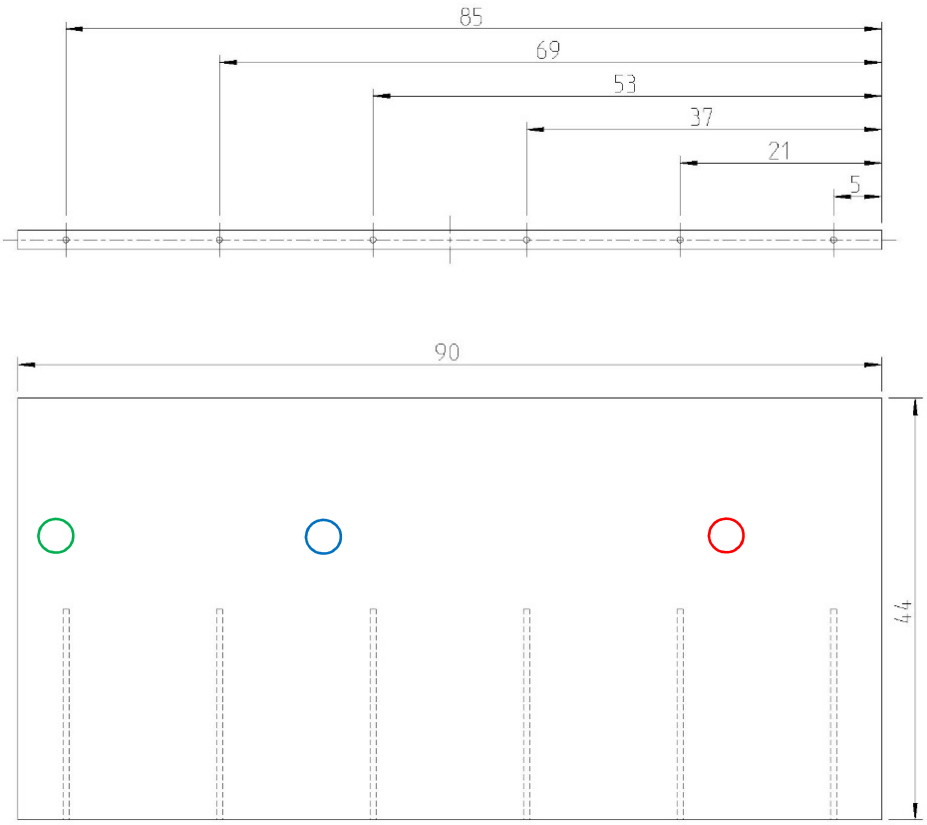


Abb. 84 Temperaturmessplatte mit den Positionen der Temperaturmessung Stackanfang (grün), -mitte (blau) und -ende (rot); Durchflussrichtung von links nach rechts

Der erste Reaktor wurde noch ohne Katalysatorbeschichtung gefertigt. Das heißt, dieser Reaktor war nur für erste Versuche unter Betriebsbedingungen für die homogene Umsetzung geeignet. Dieser Zwischenschritt bei der Reaktorentwicklung wurde als notwendig erachtet, um die Festigkeitseigenschaften des Reaktors bei Betriebsbedingungen verifizieren zu können. In einem Drucktest bis 250 bar wurde die Dichtigkeit des Reaktors bei Umgebungstemperatur nachgewiesen. Der zweite, baugleiche Reaktor wurde mit dem Katalysator BD 17 beschichtet. Die Beschichtung der Platten erfolgte einzeln, vor dem Stapeln und Verschweißen des Stacks und der übrigen Reaktorteile. Bei der Reaktorauslegung wurden die WHSV-Werte aus der Katalysatorentwicklung mit Tricaprin in der Laboranlage zugrunde gelegt. Wie sich später beim Einsatz von Rapsöl in dieser Anlage zeigte, sind deutlich geringere WHSV für den vollständigen Umsatz von Rapsöl notwendig. Der vorangeschrittene zeitliche Ablauf im Projekt und das Budget gaben die Neukonstruktion eines größeren Reaktors nicht mehr her.

Eingespannt wird der Reaktor aufgrund des inneren Druckniveaus zwischen entsprechend dimensionierten Heizplatten die jeweils mit 6 elektrischen Heizpatronen (elektrische Leistungsaufnahme 200 W) bestückt sind (Abb. 85 und 86). Über diese ist eine Vorheizung bzw. das Aufheizen des Reaktors möglich. Für die Schrauben kamen Spezialschrauben mit der notwendigen Temperaturbeständigkeit zum Einsatz. Der Wärmeübergang von den Heizplatten in den Reaktor erfolgt vorzugsweise im Bereich des Plattenstacks, weniger über die Verteilkästen an den Reaktorenden.

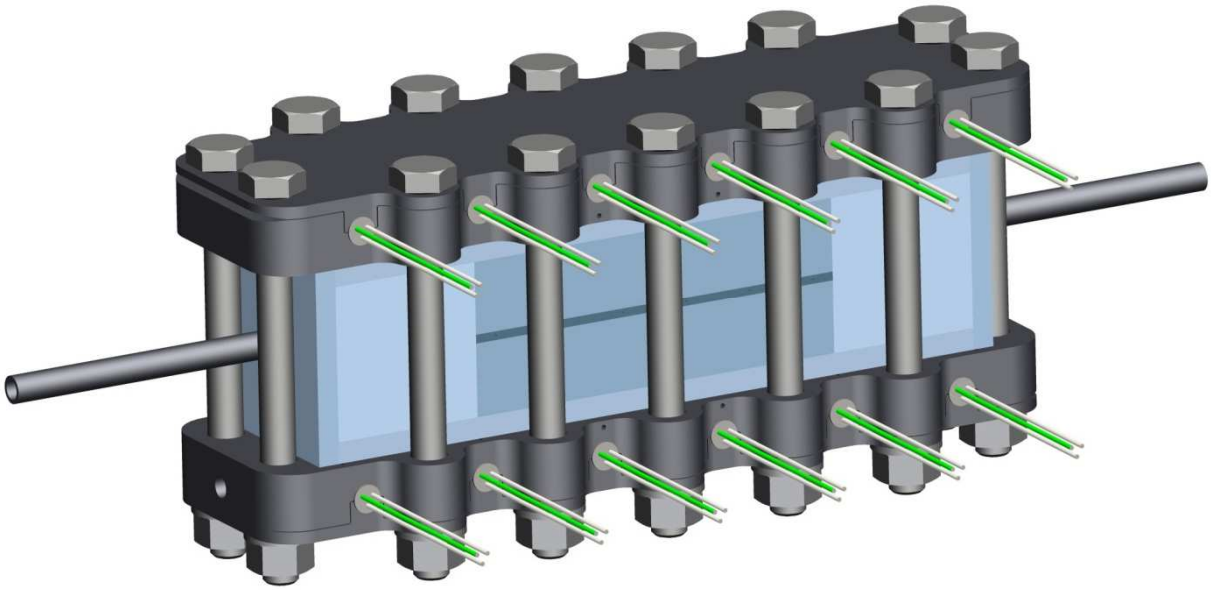


Abb. 85 CAD-Modell des Reaktors mit den Heizpatronenaufnahmen und den Verspannschrauben

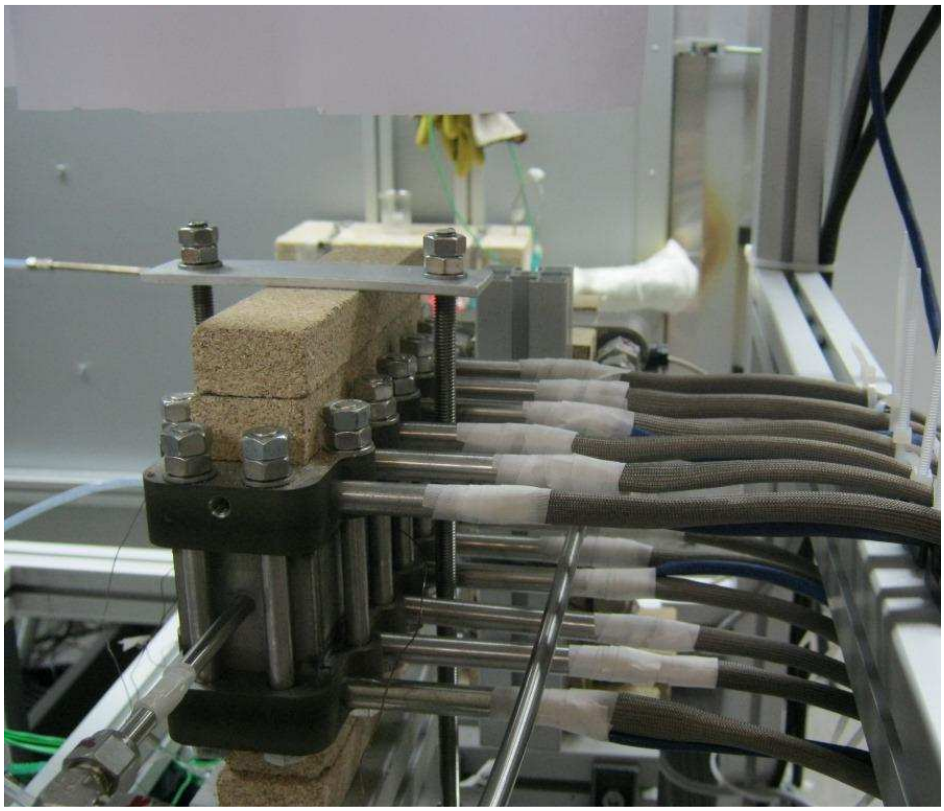


Abb. 86 Fertig montierter Reaktor in der Anlage

II.1.4.3 Weitere Komponenten der Demonstrationsanlage

Mischer

Für die Mischung von maximal 6 kg/h Pflanzenöl und bis zu 15 l/h Methanol wurde eine Interditalmischer-Konstruktion, basierend auf ICT-IMM-Entwicklungen entsprechend adaptiert (Abb. 87). Insbesondere musste das Mischerinlay den unterschiedlichen Flussraten bei gleichzeitig möglichst niedrigen Druckverlusten über den Mischer angepasst werden. Mit dem Interdigitalmisch-Prinzip (Multilamination) lassen sich Flüssigkeiten hervorragend vermischen. Konstruktionsbedingt eignet sich dieser Mischer aufgrund seiner Metalldichtungen sehr gut für den Hochdruckbereich.

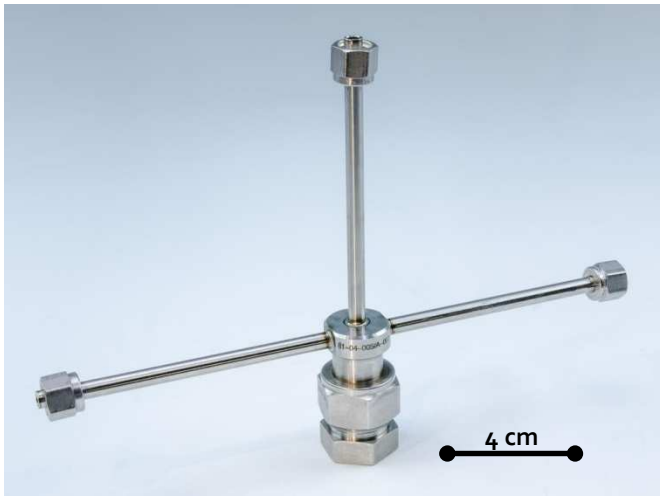


Abb. 87 Hochdruckmischer HPIMM V4 für die Mischung von Pflanzenöl und Methanol

Überprüft wurde die Auslegung des Mischers hinsichtlich des Druckverlustes durch Messungen mit Wasser (Abb. 88). Auch bei deutlich höherviskosen Pflanzenölen sind Druckverluste unter 10 bar zu erwarten und wurden im Versuchsbetrieb auch erreicht.

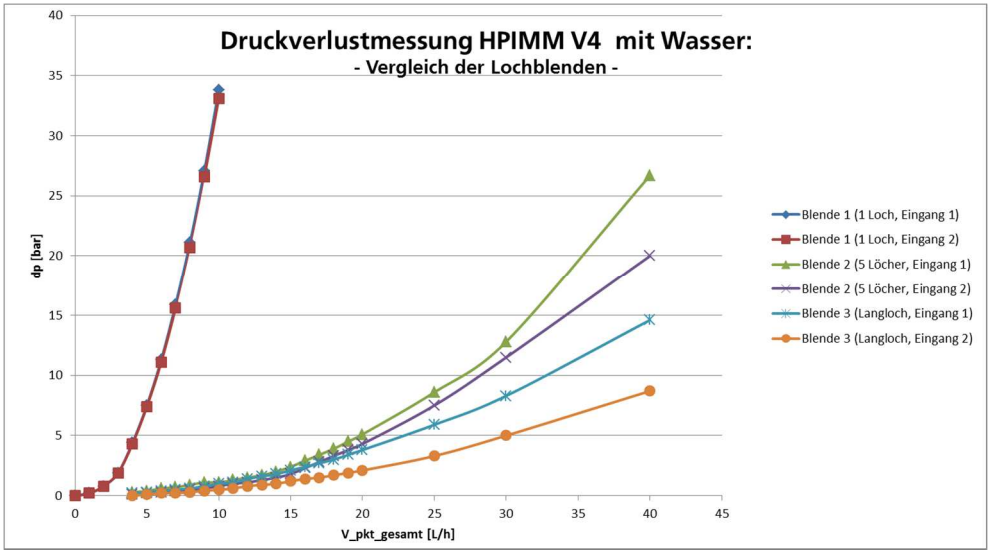


Abb. 88 Druckverlustmessungen mit Wasser am Mischer HPIMM V4 (Eingang 1 – Pfllanzenöl, Eingang 2 Methanol)

Verlöteter Hochdruckwärmetauscher

Dieser Wärmetauscher ist eine Entwicklung des ICT-IMM aus anderen Projekten (Serie 404, Abb. 89). Die Platten wurden mittels Hochtemperatur-Vakuum-Löten verbunden. Mit diesem Verfahren ist nicht nur die Verlötung an den Plattenrändern, sondern auch der Stege zwischen den Mikrokanälen möglich. Dadurch entsteht über den Plattenstapelquerschnitt eine große Fügefläche. Der Wärmetaucher benötigt daher keine äußere Stützstruktur wie der Reaktor. Der Wärmetauscher besitzt eine Austauschfläche von 0,093 m². Auslegungsnachrechnungen zeigten, dass der Wärmetauscher für den Einsatzzweck von der Austauschfläche geeignet sein sollte. So war im Projekt der Test eines mikrostrukturierten Wärmetauschers, der gleichzeitig fertigungstechnisches Neuland darstellt, unter realen Bedingungen einer kleintechnischen Anlage möglich. Betreiben wurde der Wärmetauscher im Gegenstrom.

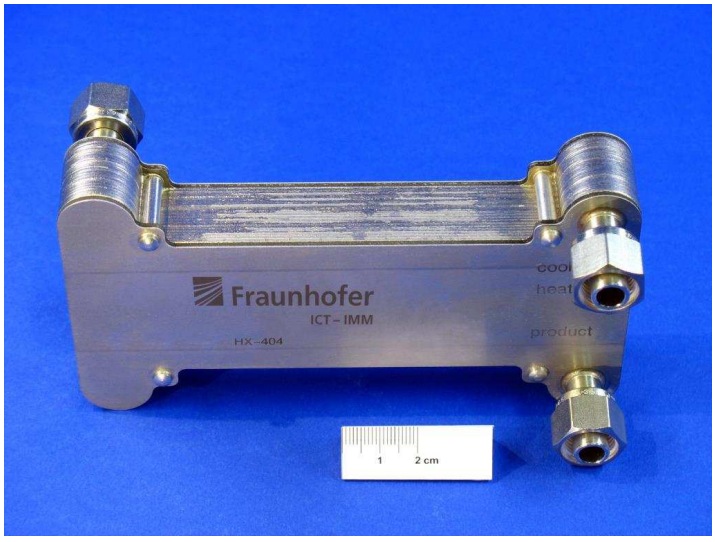


Abb. 89 Gelöteter Wärmetauscher der Serie 404

Hochdruck-Pumpe für Methanol und Öl sowie Durchflussmessung

Für die in weiten Bereichen variable Dosierung des Öls und Methanols sowohl bezüglich der Durchflüsse als auch des Verhältnisses der Edukte kommt eine Dosierpumpe LDC1/LDB1 M910 S 17/8 des Herstellers LEWA zum Einsatz. Diese hat zwei Membran-Pumpenköpfe, deren Hub sich jeweils manuell verstellen lässt. Damit sind das Verhältnis der Fördermengen und die Fördermengen der Köpfe selbst einstellbar. Der gemeinsame Antrieb ist über einen Frequenzumrichter drehzahlsteuerbar, womit die Fördermenge beider Köpfe gemeinsam variiert werden kann. Die Pumpenköpfe zeichnen sich durch sehr drucksteife Förderkennlinien aus, wie aus den Abb. 90 und 91 ersichtlich ist. Der Steuerstrom in diesen Abbildungen ist das Eingangssignal für den Frequenzumrichter des Pumpenantriebes. Anhand dieser Kennlinien ist es möglich, den Durchfluss in den Pumpenköpfen mittels Hub und Steuerstrom einzustellen.

Zur Ausrüstung der Anlage gehört auch ein Coriolis-Durchflussmesser (Bronkhorst, M10-Serie). Für die Kontrolle der Flussmengen ist der Coriolis-Durchflussmesser sehr hilfreich, da er messprinzipbedingt Massenströme misst. So sind bei einem Wechsel der Planzenölsorte keine Neukalibrationen der Durchflussmessung wie bei anderen Messverfahren durchzuführen.

Durch die einfachwirkenden Pumpenköpfe waren bei der Dosierpumpe starke Pulsationen zu erwarten. Es zeigte sich aber bei der Inbetriebnahme des Reaktors, dass dieser sehr gut die Pulsationen wegdämpft. Das überkritischen Fluid als Kontinuum in Wärmetauscher und Reaktor hat dieselbe Wirkung wie ein gasbefüllter Pulsationsdämpfer. Auf eine zusätzliche Pulsationsdämpfung konnte somit verzichtet werden, zumal diese eine Hochdruckgasversorgung benötigt hätte. Bei An- und Abfahrvorgängen, während denen der Betriebsdruck unterschritten wird, müsste der Gegendruck im Dämpfer nachgeführt werden, wozu eine entsprechende Steuerung notwendig gewesen wäre, was diesen Anlagenteil verkompliziert hätte.

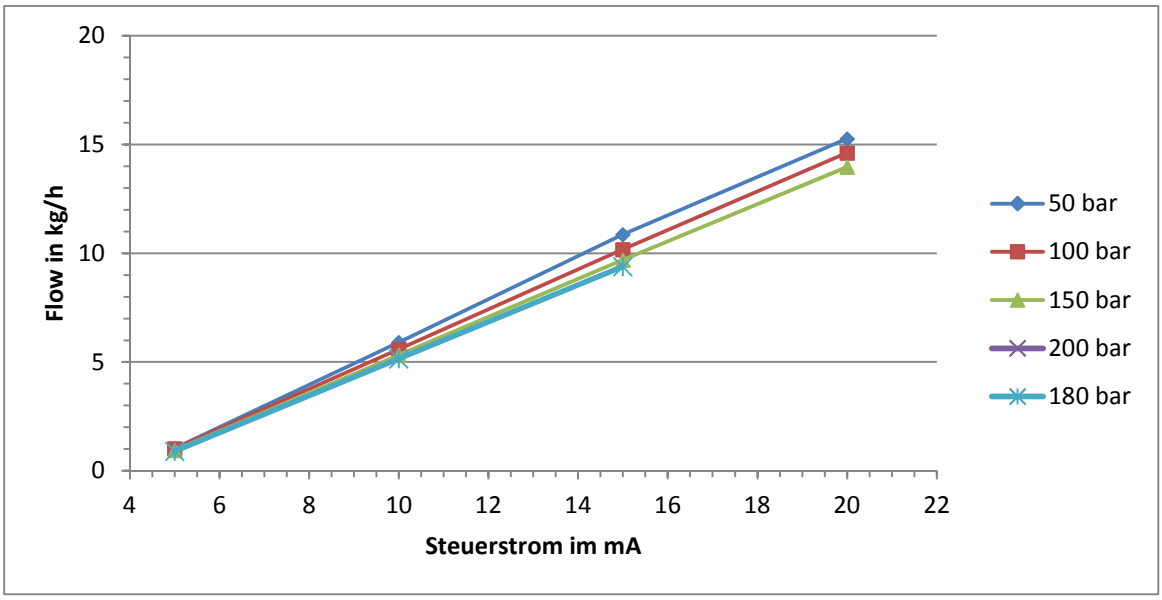


Abb. 90 Durchflüsse des Pumpenkopfes für Methanol in Abhängigkeit vom Steuerstrom für den Frequenz-umrichter bei verschiedenen Drücken (Hubeinstellung 10 mm)

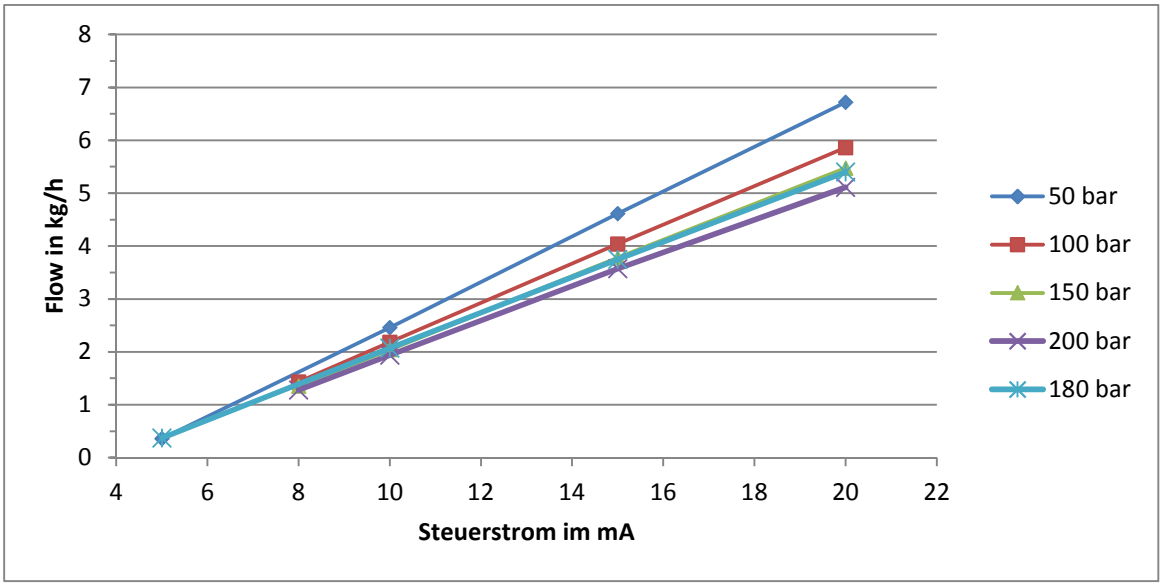


Abb. 91 Durchflüsse des Pumpenkopfes für Pflanzenöl in Abhängigkeit vom Steuerstrom für den Frequenz-umrichter bei verschiedenen Drücken (Hubeinstellung 10 mm)

Steuerung und Schaltschrank

Bei der Erstellung des Fließbildes der Demonstrationsanlage und des Mess-, Steuer und Regelkonzeptes deutete sich bereits an, dass sowohl die Anlagensteuerung als auch die elektrischen Versorgung erheblich umfangreicher als im Antrag angenommen sein werden. Aspekte des sicheren Betriebs der Anlage waren ebenfalls zu berücksichtigen. Es war (gemäß Projektbeantragung) keineswegs an einen automatisierten Betrieb gedacht. Im Rahmen des Projektes sollte lediglich eine Biodieselherstellung mittels überkritischer Reaktionsbedingungen demonstriert werden.

Aus dem verfahrenstechnischen Konzept der Demonstrationsanlage und den eingesetzten Komponenten leitete sich ab, dass

- für die elektrische Versorgung aller Komponenten einschließlich Schalter, Sicherungen, Relais, Netzverteilung und 24 V-Gleichstromversorgung ein entsprechend dimensionierter Schaltschrank beschafft werden muss,
- ein Frequenzumrichter für die Eduktpumpe (Pflanzenöl und Methanol) in diesem Schaltschrank zu installieren und programmieren ist,
- nicht nur Betriebsparameter hard- und softwaremäßig zu erfassen sind, sondern auch Überwachungs-und Abschaltfunktionen technisch zuverlässig realisiert werden müssen (Not-aus, Verknüpfung von logischen Funktionen) und
- zusätzliche elektrische Aggregate wie Pumpen und Temperaturregler anzusteuern sind.

Es zeigte sich die Notwendigkeit einer gemeinsamen, integrierten Betrachtung von elektrischer Versorgung, Datenerfassung und Steuerung. Zum Zeitpunkt der Antragstellung war dieser Umfang nicht absehbar. Die Komplexität und der Umfang der peripheren Komponenten in der Demonstrationsanlage ist ein Erkenntniszuwachs im Projekt. Gleichzeitig wird damit das Konzept der Demonstrationsanlage wesentlich erweitert, da die notwendigen elektrischen und elektronischen Hilfseinrichtungen vergleichbar einer industriell einsetzbaren Anlage vom Grundansatz her Berücksichtigung finden.

Es wurde ein Konzept verfolgt, eine kostengünstige, robuste und sichere Steuerung zu verknüpfen mit elektrotechnischen Grundfunktionen zur Sicherstellung eines Demonstrationsanlagenbetriebes. Dies sind in der Gesamtheit noch keine Serienprodukte, enthalten jedoch schon das Potential einer Weiterentwicklung.

Es wurde angestrebt, für Grundfunktionalitäten wie

(1) das Steuern und Überwachen des Prozesses,
(2) die Visualisierung der Prozessdaten,
(3) die Eingabe von Prozessparametern,
(4) die Möglichkeit zur manuellen Steuerung,
(5) die Diagnose

entsprechende robuste und volumenminimierte Gerätetechnik zu entwickeln und zu realisieren. Der Schaltschrank (Abb. 92) sowie die Datenerfassung und Steuerung (Abb. 93) sind als FE-Fremdleistungen in Abstimmung mit der FNR beauftragt worden

Abb. 92 Schaltschrank mit Hauptschalter und schaltbaren Gerätesteckdosen (linkes Bild) sowie Sicherungen, Schaltrelais, Netzteile und Frequenzumrichter (von links im rechten Bild)

Abb. 93 Steuermodul: Vorderansicht mit Benutzeroberfläche (links) und Rückansicht mit den Schnittstellen und I/O-Ports (rechts)

Das Blockdiagramm der Steuerung ist in Abb. 94 zu sehen. Ursprünglich war die Entwicklung einer Steuerung auf der Grundlage eines FPGA(Field Programmable Gate Array) -Moduls aus der Eigenentwicklung von friWare vorgesehen (Abb. 95). Dieses Vorhaben musste aufgegeben werden, da der Programmieraufwand das zulässige Budget überschritten hätte. Insgesamt kam es bei dem Schaltschrank und dem Steuermodul zu zukunftweisenden Entwicklungen mit offenen Architekturen, d. h. die Ausbaufähigkeit wurde gewährleistet.

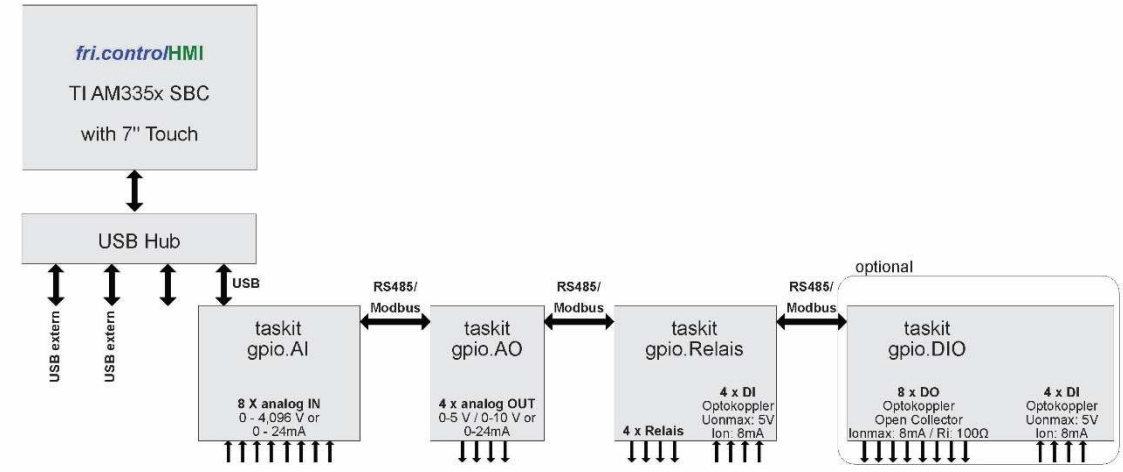


Abb.94 Blockdiagramm der entwickelten Steuerung (nach © friWare - Embedded Logic Solutions)

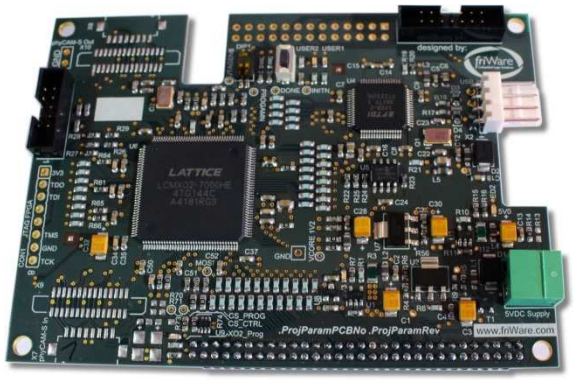


Abb. 95 FPGA-Modul (Field Programmable Gate Array, friWare)

II.1.4.4 Aufbau und Betrieb der Kleinanlage (Demonstrationsanlage, Laboranlage)

Zum Aufbau des Trägergestells kam ein Aluminium-Profilsystem (MiniTek) zum Einsatz. Dadurch war eine sehr flexible Komponentenanordnung möglich. Für den Versuchsbetrieb konnte die Anlage durch das Aufschrauben von Platten leicht eingehaust werden. Die Kleinanlage noch im Aufbau zeigen die Abbildungen 96 und 97. Der Bau und die Ausrüstung der Kleinanlage basieren auf dem ASPEN-Verfahrensfließbild in Abb. 77 und dem RI-Fließbild in Abb. 78.

Abb. 96 Demonstrationsanlage im Aufbauzustand, links Reaktandenbereitstellung, Reaktor und die erste Stufe der MeOH-Abtrennung, rechts zweite Stufe der MeOH-Abtrennung und Produktabtrennung

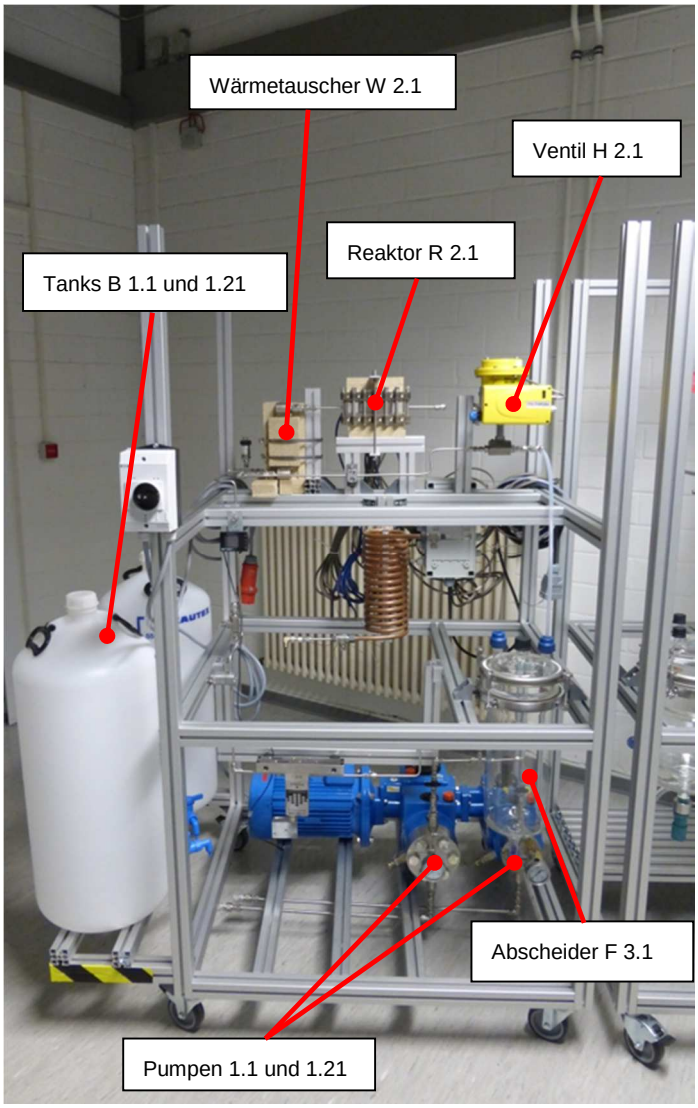


Abb. 97 Reaktandenbereitstellung im Aufbauzustand, Reaktor und die erste Stufe der MeOH-Abtrennung

Der Reaktor und der Wärmetauscher im eingebauten Zustand sind in Abbildung 98 zu sehen. Die Abbildungen 99 bis 102 zeigen die Kleinanlage mit der Umhausung aus hochfesten, transparenten Kunststoffplatten im Technikum des ICT-IMM.

Die Umhausung war ein Ergebnis der Gefährdungsbeurteilung für die Versuchsanlage. Aus der Gefährdungsbeurteilung wurden noch weitere technische Maßnahmen abgeleitet, um die Sicherheit des Anlagenbedienungspersonals zu gewährleisten.

Gegen Überdruck wurde die Anlage auf zwei Wegen geschützt. Zum einen ist die Hochdruckpumpe konstruktiv druckselbstbgrenzend. Grundsätzlich sind die Pumpenköpfe für Drücke bis 400 bar geeignet. Bei Erreichen eine Maximaldruckes von 220 bar findet bei der hier eingesetzten Pumpe keine weitere Druckerhöhung mehr statt. Dieser Wert ist im Werk fest eingestellt und kann durch den Bediener nicht verändert werden. Die zweite Absicherung gegen Überdruck wurde durch Überströmventile realisiert. Dies insbesondere für den Fall, dass die Druckhaltung für den Prozess versagt (plötzliche Entstehung großer Dampfmengen beim Übergang in unterkritische Bedingungen).

Alle Komponenten in der Anlage wurden mit Edelstahlrohren und Fittingen von Swagelok® verbunden. Nach Umbauarbeiten in der Anlage (z. B. Reaktorwechsel) erfolgten Leckagetests zum einen über die Druckabfallmethode

und zum anderen mittels Schüffeltests (Lecksucher). Die Anlage wurde hierzu mit Formiergas (5 Vol% Wasserstoff, Rest Stickstoff) befüllt.

Das gefährlichste Fluid im Prozess hinsichtlich der Gesundheitsgefährdung und Explosionsgefahr ist das Methanol bzw. dessen Dämpfe. Zur Vermeidung der Bildung einer explosionsgefährliche Atmosphäre innerhalb der Umhausung bei einer Leckage wurde die Anlage an die Abluftanlage eingebunden um einen hohen Luftwechsel in der Anlage selbst zu gewährleisten. Des Weiteren wurde ein Sensor für brennbare Gase in der Anlage installiert, welcher bei Erreichen von 10 % der unteren Explosionsgrenze von Methanol in Luft die Anlage stromlos schaltet. Das heißt, die Pumpe fördert auch kein Methanol mehr.

Durch das kleine Anlagenvolumen im Hochdruckteil von ca. 0,5 l konnte gem. Druckgeräterichtlinie die Anlage nach guter Ingenieurspraxis ausgelegt und aufgebaut werden, obwohl der Systemdruck bei 200 bar liegen konnte. Bei evtl. späteren, größeren Anlage ist dies neu zu prüfen.

Mit der Gefährdungsbeurteilung und den daraus abgeleiteten technischen Maßnahmen wurden schon Elemente von Anlagen oder Anlagenteilen, in denen Reaktionen unter überkritischen Bedingungen ablaufen, vom Grundsatz her berücksichtigt. Hier kann man bei weiteren Entwicklungen sehr gut anknüpfen.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass während der Versuche mit der Anlage keinerlei Leckagen auftraten. Die Anlage war ständig in einem technisch dichten Zustand, der, wie dargestellt, ständig überprüft und überwacht wurde. Das Konstruktions- und Fertigungsprinzip der Prototypen des Mischers, des Wärmetauschers und insbesondere des Reaktors haben sich in der Versuchsphase bewährt.

Abb. 98 In der Anlage eingebauter Wärmetauscher mit thermischer Isolation (im Vordergrund), in der Mitte oben der Reaktor, rechts oben das ursprüngliche pneumatische Regelventil

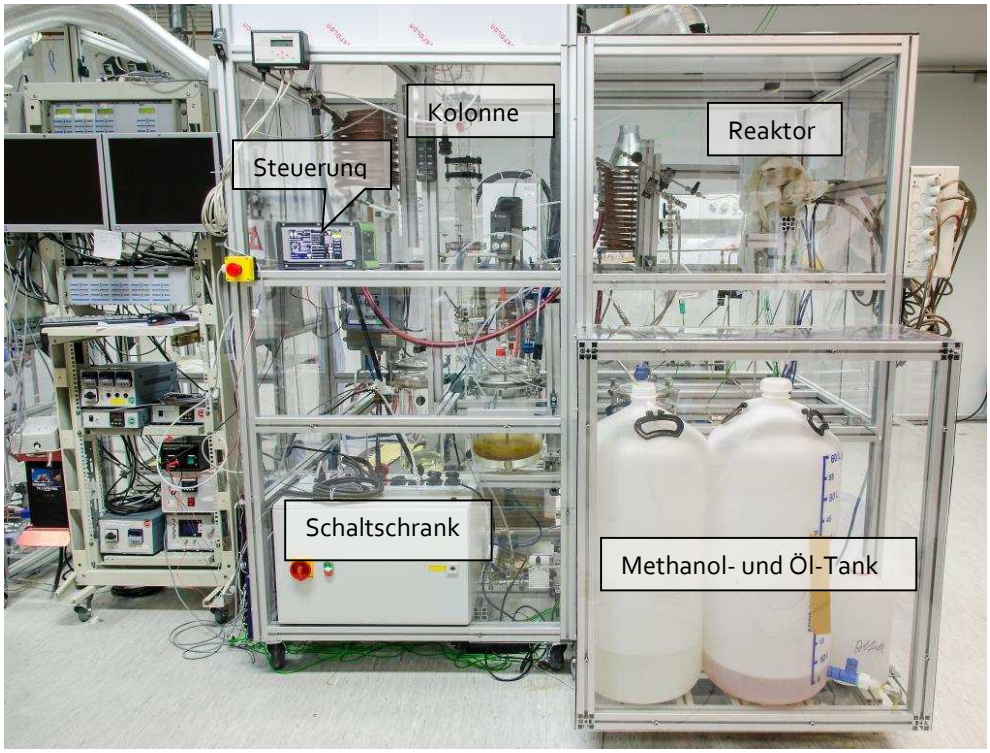


Abb. 99 Frontansicht der Kleinanlage

Abb. 100 Rückwärtige Ansicht der Kleinanlage

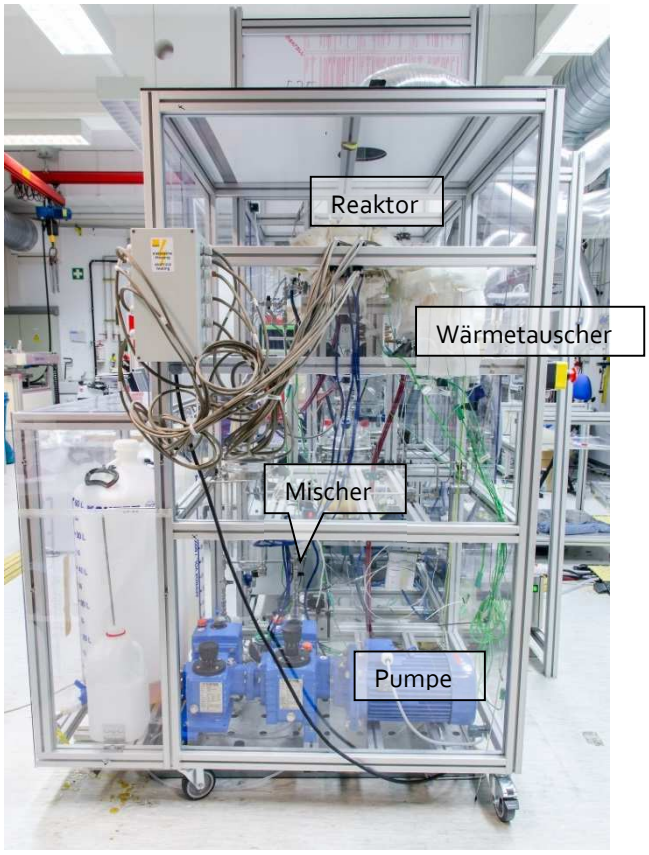


Abb. 101 Seitenansicht der Kleinanlage

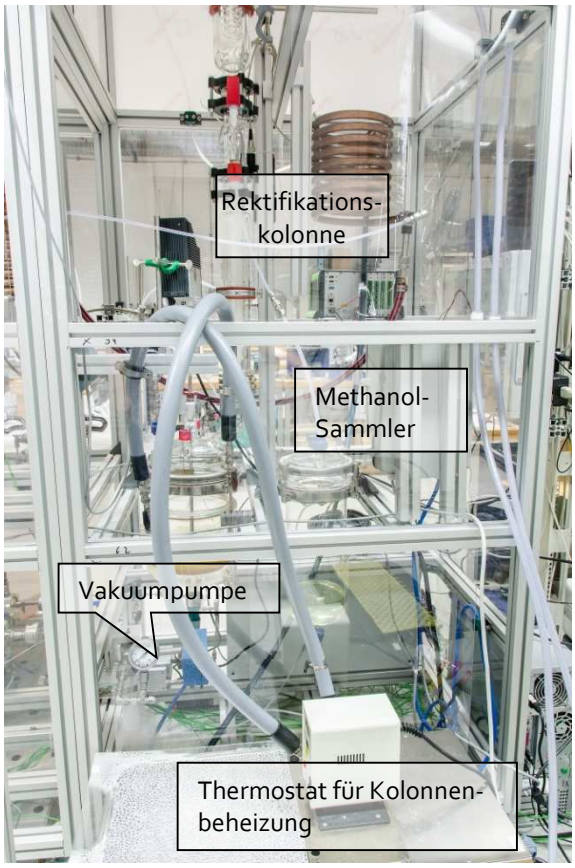


Abb. 102 Rückwärtige Ansicht der Methanolabtrennung

Der Versuchsbetrieb umfasste folgende Abschnitte:

- Betrieb des Reaktorteils bis zur Entspannung mit Methanol bei Reaktionsbedingungen
- Test der Rektifikation mit Methanol und Rapsöl
- Herstellung von Biodiesel im Reaktorteil mit einem ersten, noch nicht mit Katalysator beschichtetem Reaktor
- Herstellung von Biodiesel in einem mit Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3) höchster La-Gehalt) beschichteten Reaktor
- Abtrennung von Methanol aus dem biodieselhaltigen Produkt aus der heterogen katalysierten Umsetzung mittels Vakuumverdampfung und in der Rektifikationsapparatur (nur als Batchprozesse).

Einsetzt wurde das kaltgepresste, unraffinierte Rapsöl (RÖunraffiniert). Die Reaktionsbedingungen basierten auf den Ergebnissen aus den Laborversuchen (375 °C, 175 bar, 4ofacher Methanolüberschuss).

Der Aufheizvorgang bei jedem Versuch erfolgte nur mit Methanol bei stufenweiser Erhöhung des Druckes bis zum Betriebsdruck. Erst wenn die erforderlichen Reaktortemperaturen erreicht waren wurde das Rapsöl zudosiert. Der Abfahrvorgang begann mit der Abschaltung des Ölzuflusses. Durch Kreislaufführung des Methanols wurde der Reaktor bzw. Wärmetauscher unter 80 °C abgekühlt und dann erst das System auf Normaldruck entspannt.

Während der Versuche wurden der Druck vor und nach dem Reaktor, der Druck in der Destillationseinheit, der summarische Feedmassenstrom (Öl und Methanol) und folgende Temperaturen

- Eintrittstemperatur des Feeds in den Reaktor (T Reaktor Eingang, kommend vom Wärmetauscher; durch die sehr kurze Verbindung von ca. 150 mm zwischen Feedausgang Wärmetauscher und Reaktoreingang konnte die Temperaturmessung am Wärmetauscherausgang entfallen))
- Temperaturen im Stack des Reaktors am Anfang, der Mitte und am Ende (siehe Abb. 84)
- Austrittstemperatur des Produkts aus dem Reaktor (T Reaktor Ausgang)
- Eintrittstemperatur des Produkts in den Wärmetauscher (T Wärmetauscher Eingang, kommend vom Reaktorausgang; zusätzlich, da die Leitungslänge ca. 450 mm beträgt)
- Austrittstemperatur des Produkts aus dem Wärmetauscher (T Wärmetauscher Ausgang, zum Entspannungsventil)
- Sumpf und Kopftemperatur in der Destillationseinheit

gemessen und aufgezeichnet. Die Temperatur des Feeds nach dem Mischen, d. h. vor dem Eintritt in den Wärmetauscher zum Vorheizen auf Reaktionstemperatur lag bei 25 °C.

II.1.4.5 Ergebnisse aus dem Betrieb der Demonstrationsanlage

Versuchsergebnisse mit dem unbeschichteten Reaktor

In Vorbereitung dieser Versuche war klar, dass der Triglyceridumsatz zu FAME nicht vollständig sein kann. Die Verweilzeiten für die homogene Reaktion waren deutlich zu klein, bedingt durch die Reaktorgröße und die kleinste einstellbare Flussmenge mit der Hochdruckpumpe. Dieser Versuchsabschnitt diente vorrangig dem Testen des Reaktorprototyps bei Reaktionstemperatur und –druck, der Ermittlung von An- und Abfahrstrategien sowie dem Test der Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors. Für die Einstellung der Massenströme an Methanol und Rapsöl wurden als Bezugsgröße die Werte aus der Verfahrenssimulation zu Grunde gelegt. Für 100 % Last, d. h. für 6,0 kg/h Biodiesel werden 8,7 kg/h Methanol (der überwiegende Teil davon ist das im Kreislauf geführte Methanol) und 6,0 kg/h Rapsöl benötigt. Das Massenverhältnis von Methanol zu Rapsöl beträgt 1,45. Bei 100 % Last müssen dem Reaktor 14,7 kg/h Feed zugeführt werden. Dieser Wert musste in dieser Versuchsphase deutlich unterschritten werden und wurde nach unten nur von den Einstellmöglichkeiten an der Pumpe begrenzt. Die kleinste fahrbare Last lag bei 11,6 % der Maximallast, d. h 1,7 kg/h Reaktorfeed. Tabelle 16 fasst die Versuchsresultate zusammen. Wie erwartet war der Triglyceridumsatz nicht annähernd vollständig. Es zeigte sich, dass dieser stark von der Temperaturverteilung über die Reaktorlänge abhängt und sich im Reaktorstack eine Temperaturdifferenz von 57 bis 73 K je nach Eintrittstemperatur einstellt. Erwartet wurden durch die enge räumliche Kopplung von Wärmetauscher und

Reaktor, dem geringen Wärmebedarf der Umesterung und der Ausführung der Reaktorbeheizung wesentlich geringere Differenzen.

Tab. 16 Zusammenfassung von Versuchsergebnissen für den unbeschichteten Reaktor

								Stacktemperaturen		
Lfd. Nr.	Last (%)	Feed-menge Reaktor (kg/h)	Tri-gly-cerid-Umsatz (Ma%)	FAME-Gehalt (Ma%)	Mono-glyce-ride (%)	Di-gly-ceride (%)	Tri-gly-ceride (%)	Vorn (°C)	Mitte (°C)	End e (°C)
1	11,6	1,7	53,6	48,7	0,8	1,5	46,4	375	417	448
2	11,6	1,7	6,0	3,0	0,2	1,7	94,0	333	357	390
3	11,6	1,7	20,6	14,2	0,7	2,2	79,4	364	395	428

Im nächsten Abschnitt werden die Temperaturverteilungen in der Wärmetauscher-Reaktor-Verschaltung eingehender dargestellt.

Untersuchung der Temperaturverhältnisse in der Wärmetauscher-Reaktor-Verschaltung

Hierzu wurden experimentelle Daten im Rahmen der laufenden Experimente in der Demonstrationsanlage mit dem zweiten, katalysatorbeschichteten Reaktorprototypen ausgewertet.

Dieser Reaktor wurde mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3) höchster La-Gehalt) beschichtet und mit einem Feedstrom von 4,2 kg/h (28,6 % Last) beaufschlagt.

Die Temperaturen wurden über die Reaktorbeheizung so eingestellt, dass

- zum einen die Temperatur am Stackanfang auf ca. 380 °C (Abb. 103 und 104) und
- zum anderen die Stackende-Temperatur auf ca. 375 °C (Abb. 105 und 106) eingestellt

wurden. Es wird nur die Phase der Rapsölzugabe betrachtet. Bei der ersten Einstellung betrugen die Temperaturdifferenzen jeweils etwa 40 K zwischen Reaktoreingang und Stackanfang sowie Stackende und Reaktorausgang. In der zweiten Einstellung lagen diese Differenzen bei etwa 30 K.

Betrachtet man die Differenzen der Eintrittstemperatur des Feedstromes in den Wärmetauscher und die Austrittstemperatur des Produkts aus dem Wärmetauscher der des Wärmetauschers, so betragen diese in der ersten Einstellung 75 K und in der zweiten 55 K. Da die Änderungen der stofflichen Eigenschaften von Feed und Produkt bzgl. der Wärmeübergangmechanismen gering sind, werden sich die Wärmekapazitätsströme auf beiden Wärmetauscherseiten ebenfalls nur sehr geringfügig unterscheiden, zumal die Massenströme gleich sind. Damit stellt dies keinen Grund für die gemessenen Temperaturdifferenzen dar.

Trotz der ausreichend bemessenen Übertragerfläche im Wärmetauscher, der ausreichend dimensionierten Reaktorheizung und der thermischen Isolation des Reaktors und Wärmetauschers führen innere und äußere Wärmetransportmechanismen dazu, dass innerhalb des Reaktors keine Isothermie (wie in den Laborversuchsreaktoren) erreicht werden konnte. Eine Beheizung der Rohrleitungen zwischen Reaktor und Wärmetauscher führte nicht zu grundsätzlichen Veränderungen in der Temperaturdifferenz über die Reaktorlänge (zu geringer Wärmeübergang über die Rohrwände). Abhilfe hätten eine Zusatzheizung insbesondere am Reaktoreingang schaffen können, die nicht zur Verfügung stand (Sonderentwicklung wegen des Druckniveaus).

Die Kombination des Reaktors mit der in die druckfeste Kapselung integrierten Heizung erfordert einen relativ geringen apparativen und konstruktiven Aufwand und ist sehr kompakt. Auch der Wärmetauscher ist eine sehr kompakte und druckfeste Ausführung. Beide sollten weiterentwickelt werden. Mit der Demonstrationsanlage steht eine entsprechende Entwicklungsumgebung zur Verfügung.

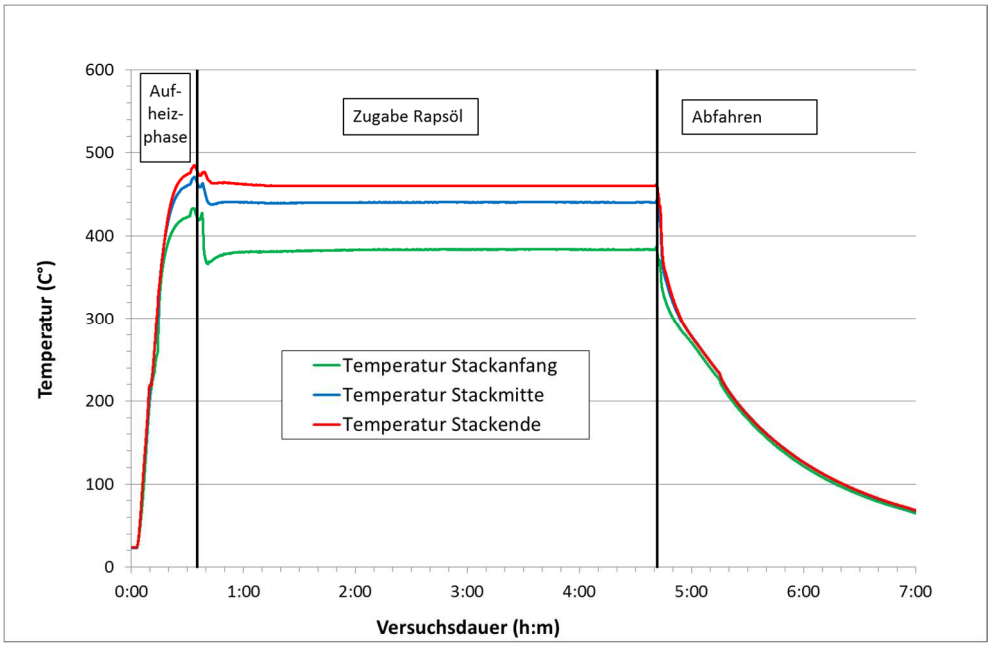


Abb. 103 Temperaturverläufe im Reaktorstack bei etwa 380 °C am Stackanfang

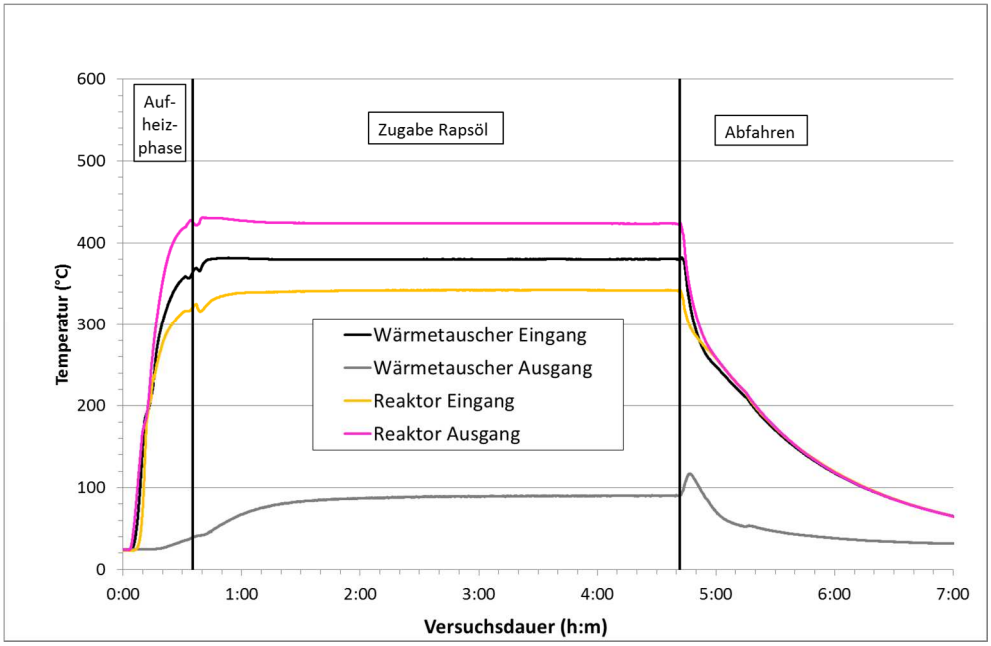


Abb. 104 Temperaturverläufe am Reaktor und Wärmetauscher bei 380 °C am Stackanfang

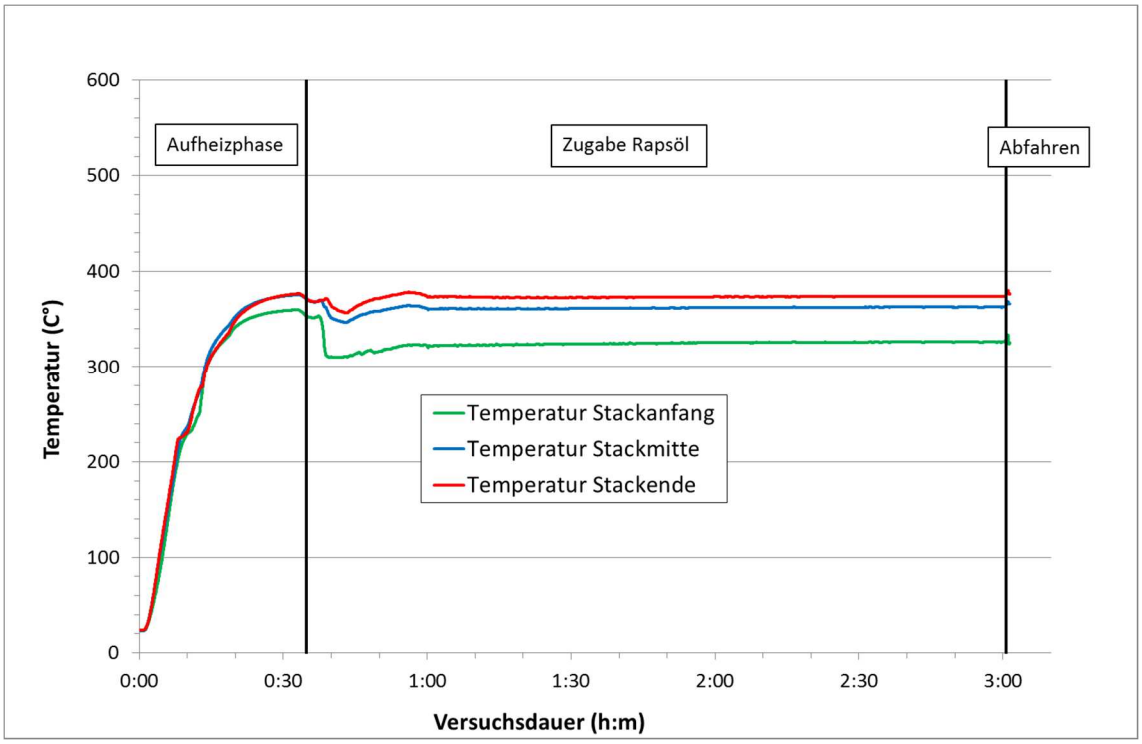


Abb. 105 Temperaturverläufe im Reaktorstack bei etwa 375 °C am Stackende

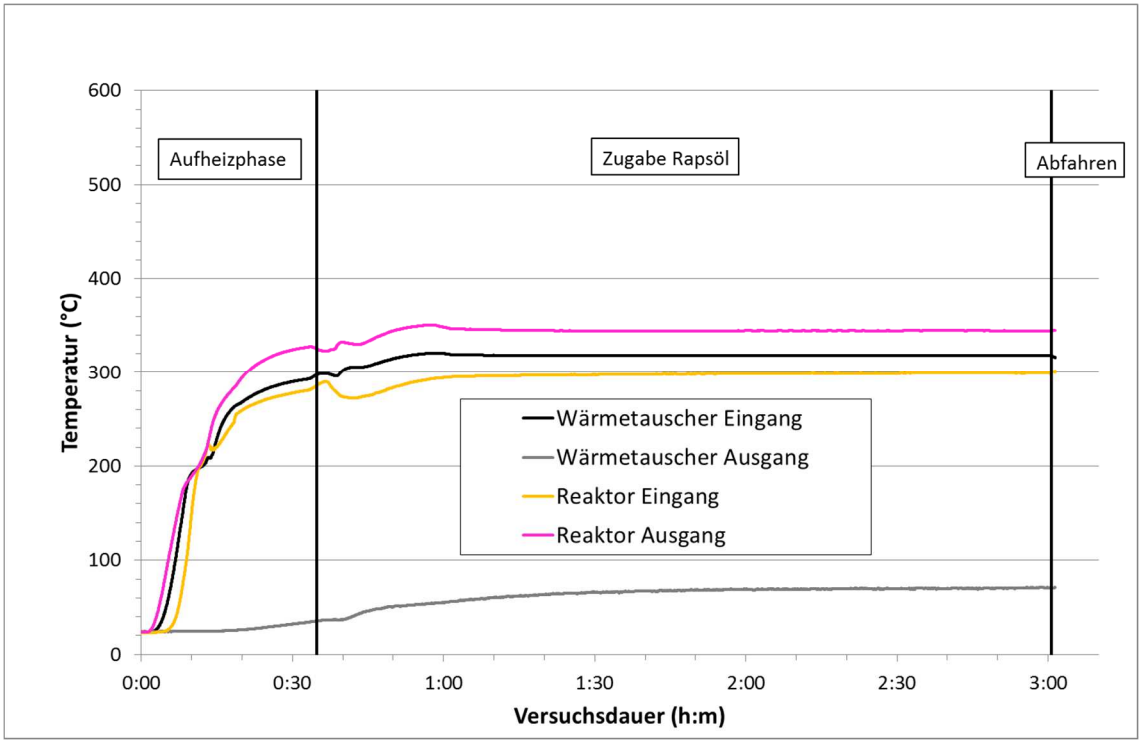


Abb. 106 Temperaturverläufe am Reaktor und Wärmetauscher bei etwa 375 °C am Stackende

Herstellung von Biodiesel

Der mit dem Katalysator BD 17 (La_2O_3 auf γ-Al_2O_3 (3) höchster La-Gehalt) beschichtete Reaktor wurde mit den in Tabelle 17 zusammengestellten Durchflüssen beaufschlagt. Die im Produkt erreichten Zusammensetzungen und

die Temperaturverteilung im Reaktor fasst Tabelle 18 a und b zusammen. An dieser Stelle ist anzumerken, dass nachfolgend nur relevante Versuchsergebnisse zusammengefasst sind nach Durchführung und Auswertung einer deutlich größeren Versuchszahl.

Tabelle 17 Durchflüsse im Reaktor der Demonstrationsanlage

Charge	Feedmenge Reaktor (kg/h)	Last (%)	WHSV (h^{-1})	Verweilzeit in Stack (min)
1	1,7	11,6	240	0,35
2	2,5	17,0	353	0,24
3	4,2	28,6	593	0,14
4	7,6	51,7	1073	0,07
5	10,1	68,7	1426	0,06

Anmerkung: Die Verweilzeit ist eine Abschätzung, berechnet mit einer mittleren Dichte von 200 kg/m³ des Fluids im Reaktor auf der Grundlage des Stoffdatenmodells in der Verfahrenssimulation. Für die Berechnung überkritischer Stoffdaten von Gemischen sind die derzeitigen Modelle mit Ungenauigkeiten behaftet. Die Größenordnung wird richtig wiedergegeben.

Tabelle 18 Versuchsergebnisse bei verschiedenen Flüssen im Reaktor

a) Umsatz, Fame-, Glycerid-, Glycerin-, Fettsäure und Cholesterin-Gehalte im Biodiesel

Charge	Fördermenge Reaktor (kg/h)	Triglycerid-Umsatz (%)	FAME-Gehalt (%)	Monoglyceride (%)	Di-glyceride (%)	Tri-glyceride (%)	Glycerin (%)	Fettsäure (%)	Cholesterin (%)
1	1,7	100,0	95,9	0,9	0,0	0,0	0,0359	1,7	1,1
2	2,5	100,0	93,9	1,2	0,1	0,0	0,0375	2,4	2,0
3	4,2	100,0	89,3	1,2	0,3	0,0	0,0379	5,8	3,1
4	7,6	100,0	86,3	1,1	0,6	0,0	0,0402	8,5	3,0
5	10,1	100,0	86,0	0,2	1,0	0,0	0,0234	10,0	2,6

b) Temperaturen im Reaktorstack

		Stacktemperaturen		
Charge	Fördermenge Reaktor (kg/h)	Vorn (°C)	Mitte (°C)	Ende (°C)
1	1,7	377	442	462
2	2,5	381	441	461
3	4,2	392	444	462
4	7,6	410	452	464
5	10,1	416	452	464

Der Umsatz allein betrachtet bei den Triglyceriden ist unabhängig vom Fluss (Tab. 18 a). Bei Einbeziehung des FAME- und Fettsäuregehaltes relativiert sich diese Aussage. Ersterer sinkt mit zunehmendem Fluss ab währen der Säuregehalt ansteigt. Durch die zu hohen Temperaturen kommt es zu Produktzersetzungen im Reaktor.

Bei nahezu konstanter Stackendtemperatur erhöhen sich die vorderen Stacktemperaturen mit der Flussrate. Insgesamt war das Temperaturniveau im Reaktor zu hoch, was die Produktqualität beeinträchtigt

Ein visueller Vergleich von Rapsöl und dem im Reaktor hergestellten Biodiesel-Produkt wird in Abb. 107 vorgenommen.

Abb. 107 Probe des Rapsöls kalt gepresst, unraffiniert, vorgefiltert (links, RÖunraffiniert) und das daraus hergestellte Biodiesel-Produkt (rechts) bei einem Feed von 4,2 kg/h

Nach diesen Versuchen wurde der Temperatureinfluss bei einem Eduktfluss 4,2 kg/h eingehender untersucht. Tabelle 19 a und b fasst die Messergebnisse bei Endtemperaturen im Stack von 460 und 373 °C zusammen. Bei 460 °C Stackendtemperatur sind die Ergebnisse mit der Charge 3 in Tabelle 18 vergleichbar. Die Absenkung der Temperatur im Stack führt zu einer deutlichen Umsatzreduzierung. Die Temperaturen im Stack sind zu niedrig für einen vollständigen Umsatz. Die insgesamt geringe Verweilzeit reduziert auch den Einfluss der im Wärmetauscher und in den nicht mit Katalysator beschichteten Reaktorvolumina noch stattfindenden homogenen Reaktion.

In den Abb. 108 und 109 sind die Chromatogramme zu den beiden Versuchen bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Interessant sind die Signalverläufe im Detektor unterhalb einer Laufzeit von 10 Minuten. Bei der Stackendtemperatur von 460 °C findet eine thermische Zersetzung von Edukt und Produkt zu Olefinen und zyklischen Alkanen statt. In Abb. 108 sind beispielhaft Vertreter dieser Gruppen markiert. Glycerin wird ebenfalls thermisch nahezu zersetzt, wie weitere Analysen des Produktes zeigten. Diese thermische Zersetzung findet bei Stacktendtemperaturen von 373 ° C nicht statt, wie das Chromatogramm in Abb. 109 zeigt. Reaktionstemperaturen deutlich über 375 °C wirken sich nachteilig auf die Produktqualität aus, wesentlich niedrigere auf den Triglyceridumsatz. Inwieweit hier noch die Katalysatorzusammensetzung eine Rolle spielt, konnte nicht mehr Gegenstand der Untersuchungen in diesem Projekt sein, stellt aber einen Ansatz für Zukünftiges dar.

Tabelle 19 Versuchsergebnisse bei 4,2 kg/h Eduktstrom im Reaktor

a) Umsatz, Fame-, Glycerid-, Glycerin-, Fettsäure und Cholesterin-Gehalte im Biodiesel

Charge	Fördermenge Reaktor (kg/h)	Triglycerid-Umsatz (%)	FAME-Gehalt (%)	Monoglyceride (%)	Di-glyceride (%)	Tri-glyceride (%)	Glycerin (%)	Fettsäure (%)	Cholesterin (%)
3.1	4,2	100,0	93,0	0,3	0,2	0,0	0,0593	3,4	2,0
3.2	4,2	79,3	63,6	1,6	9,6	20,7	0,3550	1,5	2,8

b) Temperaturen im Reaktorstack

Charge	Fördermenge Reaktor (kg/h)	Vorn (°C)	Mitte (°C)	Ende (°C)
3.1	4,2	383	440	460
3.2	4,2	325	362	373

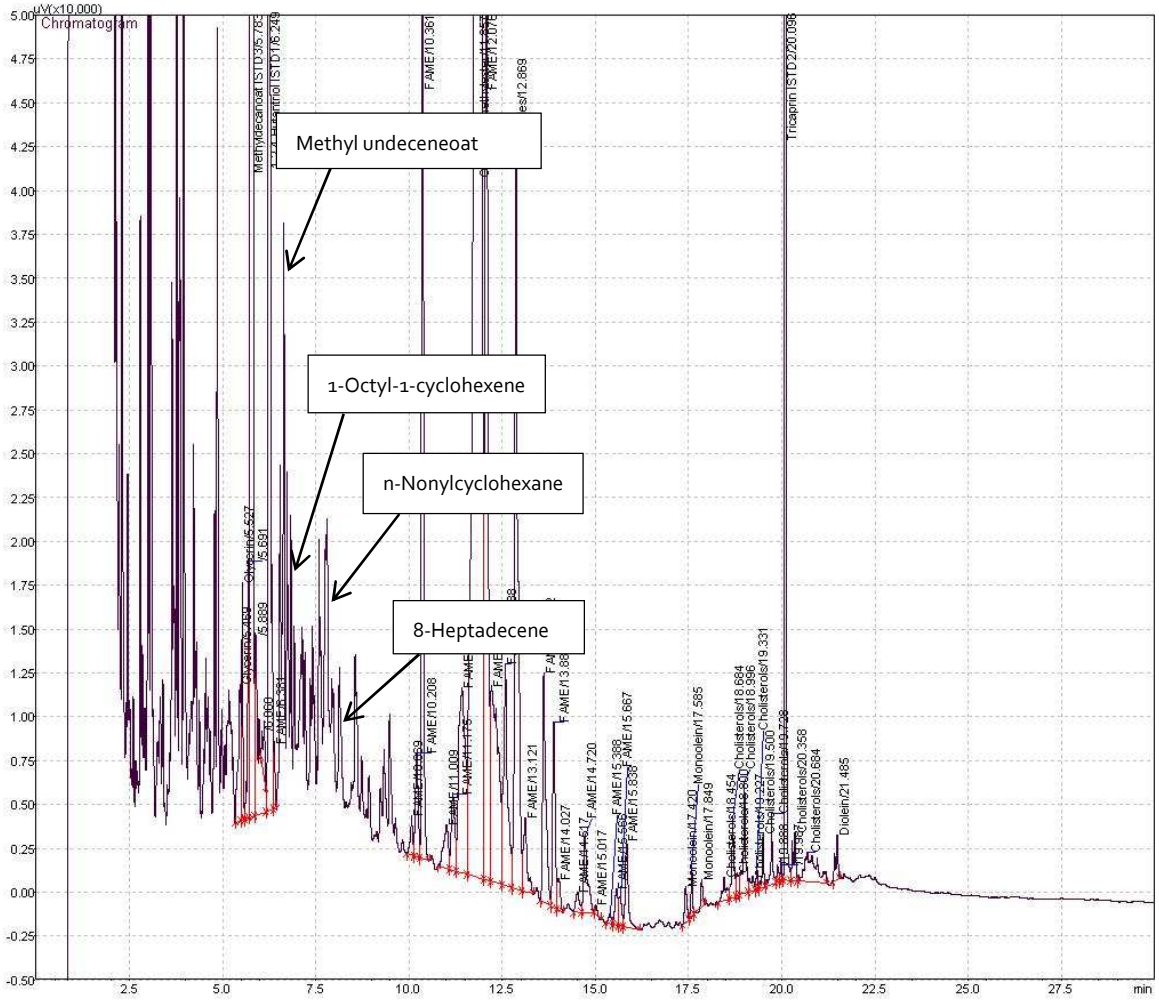


Abb. 108 Chromatogramm für den Biodiesel aus Versuch 3.1 in Tabelle 18 a bei einer Stackendtemperatur von 460 °C

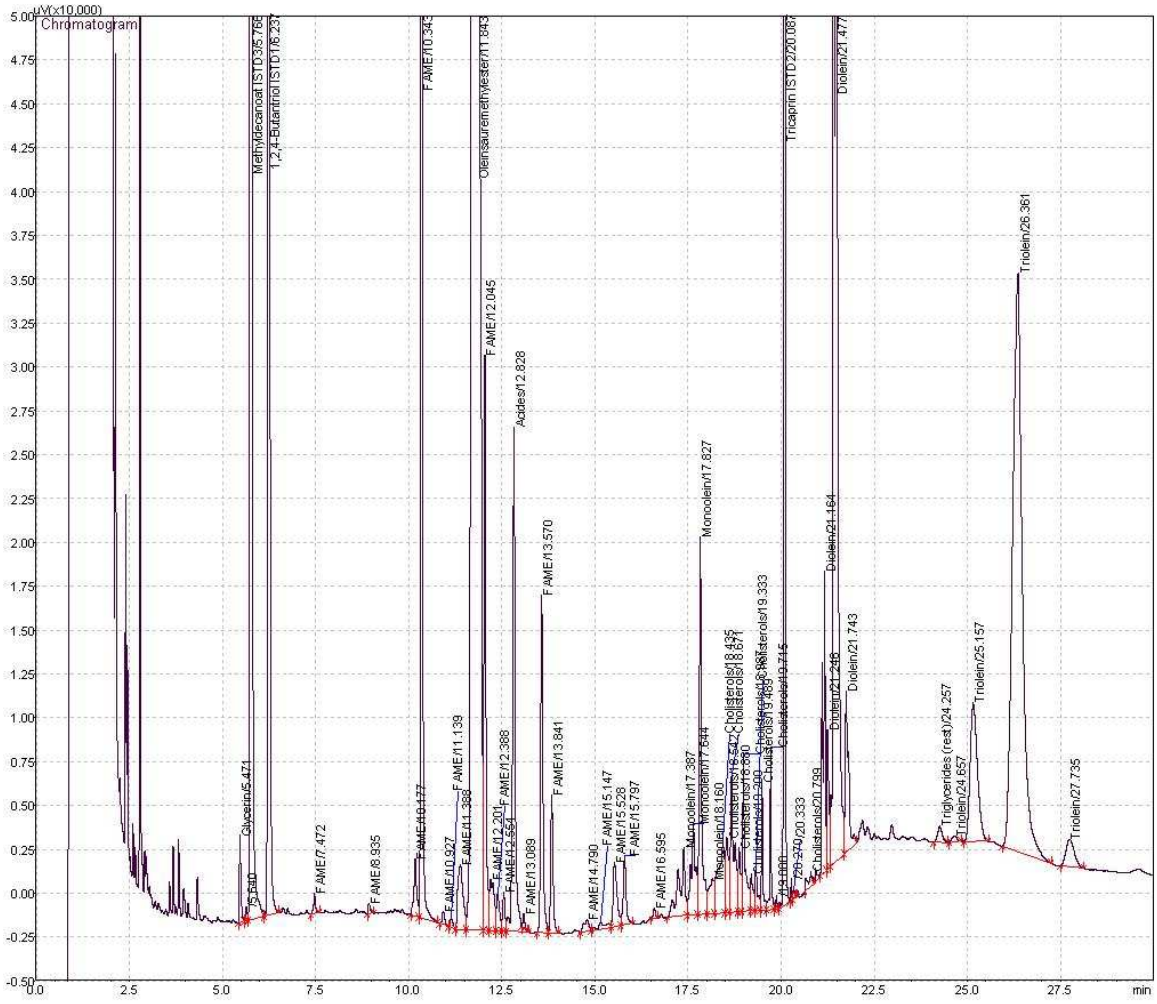


Abb. 109 Chromatogramm für den Biodiesel aus Versuch 3.2 in Tabelle 18 a bei einer Stackendtemperatur von 373 °C

In einer ergänzenden Versuchsreihe wurde für den Eduktstrom von 2,5 kg/h (siehe Charge 2 in Tabelle 18) eingehender untersucht, wie sich der Temperatureinfluss in der Laboranlage darstellt. Das Chromatogramm des Biodiesels aus dem Versuch mit dem Reaktor in der Kleinanlage zeigt Abb. 110. Die Bildung der Zersetzungsprodukte bei der Stackendtemperatur von 461 °C im Laufzeitbereich kleiner 10 Minuten ist gut zu erkennen.

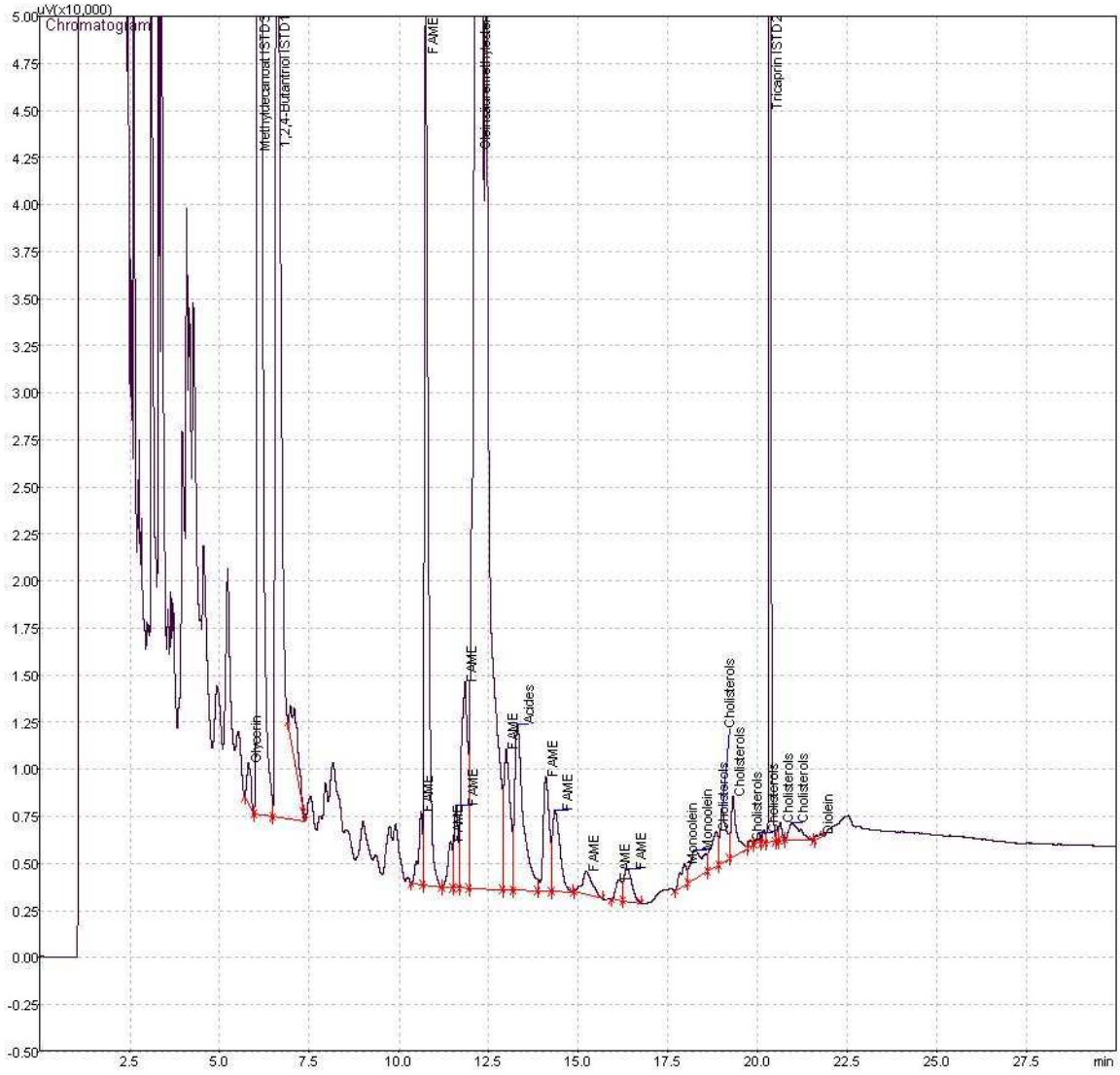


Abb. 110 Chromatogramm für den Biodiesel von Charge 2 mit 2,5 kg/h Eduktstrom im Reaktor der Kleinanlage bei einem WHSV von 353 1/h

In der Laboranlage wurden bei einem WHSV von 353 1/h Versuche bei 460 und 375 °C durchgeführt. Tabelle 20 gibt einen Überblick zu den Ergebnissen. Bei einem WHSV von 353 1/h beträgt die Verweilzeit im Plattenstapelreaktor der Laboranlage 0,35 Minuten, ist somit fast 50 % höher wie im großen Reaktor der Kleinanlage.

Während die Verweilzeit bei 375 °C nicht ausreichend ist (wie zu erwarten war) vollen Triglyceridumsatz zu erreichen (siehe Abb. 111) erfolgt bei 460 °C die thermische Zersetzung von Edukt und Produkt (Abb. 112).

Tab. 20 Versuchsergebnisse in der Laboranlage in Abhängigkeit von der Temperatur; WHSV von 353 1/h; Druck 175 bar, molarer Methanolüberschuss 40

Probe Nr.	Reaktor-tempera-tur (°C)	Triglyce-rid-Um-satz (%)	FAME-gahalt (%)	Mono-glyce-ride (%)	Di-glyce-ride (%)	Tri-gly-ceride (%)	Glyce-rin(%)	Fett-säure (%)	Cho-les-terin (%)
BD2478	375	72,8	51,6	3,5	11,2	27,2	0,5	2,9	3,3
BD2479	375	72,2	50,7	3,8	11,5	27,8	0,5	3,1	3,0
BD2480	375	73,8	51,1	2,7	11,7	26,2	0,5	3,3	4,6
BD2486	460	99,1	90,6	0,7	1,2	0,9	0,1	4,6	1,6
BD2487	460	99,1	90,4	0,7	1,3	0,9	0,1	4,9	1,3

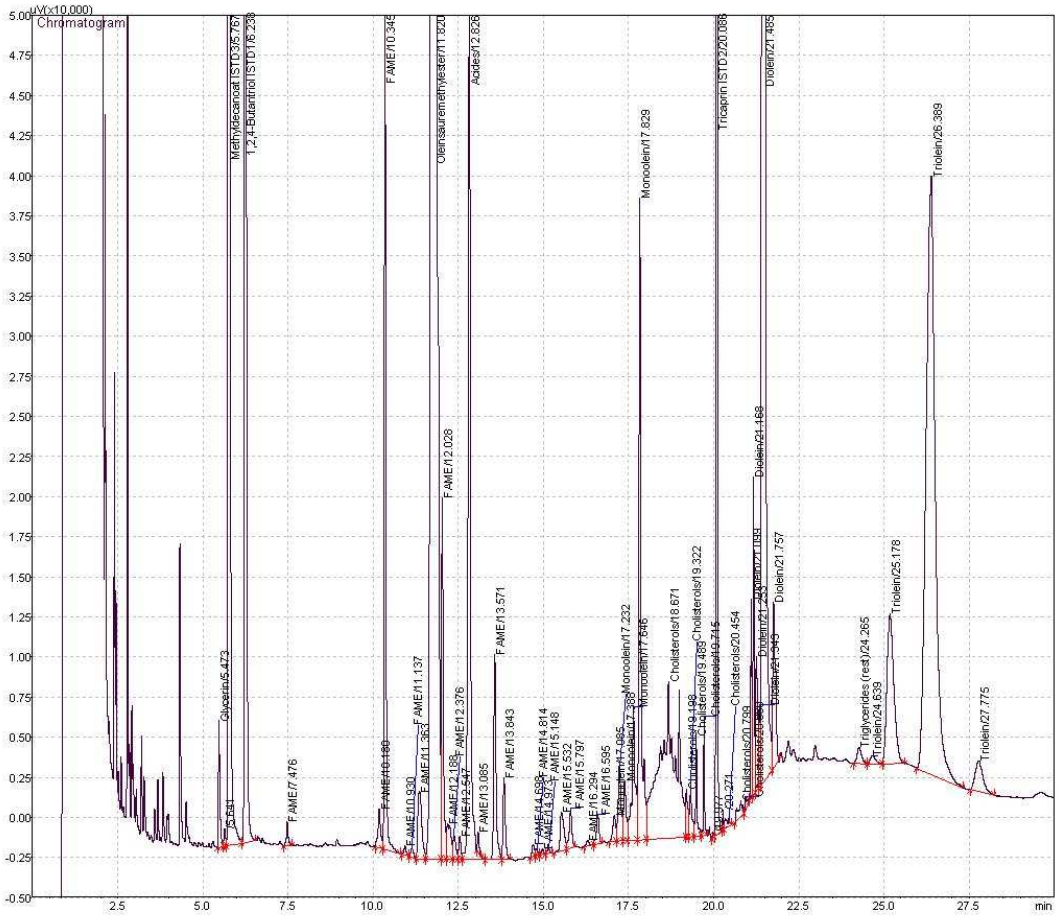


Abb. 111 Chromatogramm für den Biodiesel aus dem Plattenstapelreaktor der Laboranlage bei 375 °C Reaktionstemperatur; Probe BD2480 in Tabelle 19, WHSV 353 1/h

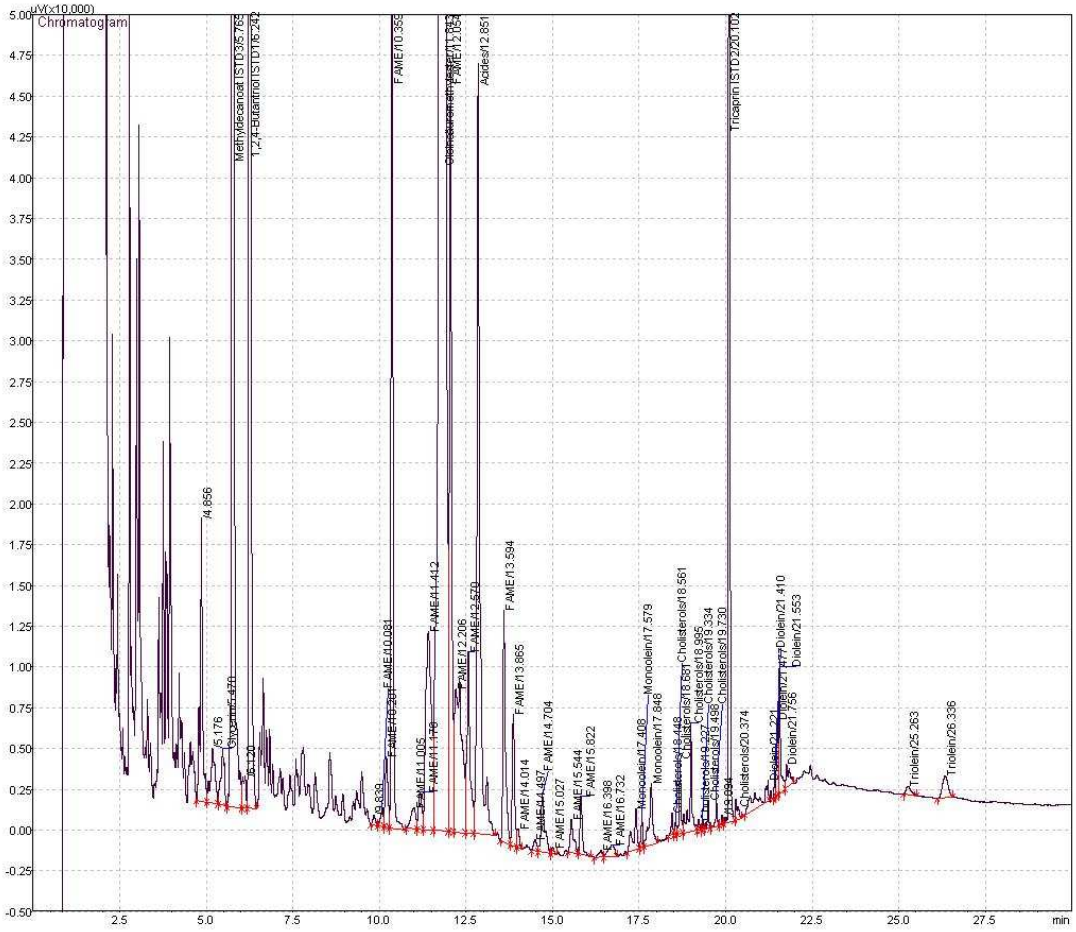


Abb. 112 Chromatogramm für den Biodiesel aus dem Plattenstapelreaktor der Laboranlage bei 460 °C Reaktionstemperatur; Probe BD2487 in Tabelle 19, WHSV 353 1/h

Die Versuche mit dem Reaktor in der Kleinanlage zeigten, dass dieser zu wenig Katalysator enthielt sowie in Zusammenschaltung von Wärmetauscher und Reaktorbeheizung keine Isothermie im Reaktorstack erreicht wurde. Ein weitgehend isothermer Reaktor ist wichtig, um thermische Zersetzungsreaktionen von Edukt und Produkt zu verhindern.

Mit dem Reaktorprototyp konnte nachgewiesen werden, dass dessen Prinzip für die kontinuierliche Biodieselherstellung unter überkritischen Bedingungen geeignet ist.

Die Grundansätze für den Aufbau des Reaktors, die Methodik der Katalysatorbeschichtung sowie die angewendeten Fertigungs- und Fügetechniken wurden mit Erfolg demonstriert.

Von diesen Schlussfolgerungen ausgehend, ist eine breite Grundlage bzw. umfassendes technisch/technolog-isches Know-how für Weiterentwicklungen geschaffen worden.

Methanolabtrennung

Nach den Simulationsrechnungen für die Anlage betrug die Betriebstemperatur 205 °C im unteren Teil der Rektifikation um die erforderlichen Reinheiten zu erreichen. Diese Temperatur konnte in der beschafften Rektifikationstemperatur aus Glas aus sicherheitstechnischen Erwägungen nicht realisiert werden. In der Simulation wurde ein Triolein als Triglycerid verwendet. Biodiesel setzt sich aus einer großen Vielzahl von organischen Verbindungen zusammen, so dass andere Stoffeigenschaften für den Trennprozess vorliegen. Die Untersuchung der Methanolabtrennung erfolgte in zwei Schritten.

Im Rahmen von Vorversuchen wurde die Abtrennung des Methanols aus Biodieselprodukten in einem Labor-Rotationverdampfer untersucht. Von ausgewählten Chargen aus der Biodieselherstellung im vorherigen Abschnitt wurden jeweils 100 ml in den Verdampfer gegeben. Wie man aus Tabelle 21 sieht, lassen sich bei 50 °C und Vakua im Bereich von unter 100 mbar schon erhebliche Methanolmengen abtrennen.

Tab. 21 Versuchsbedingungen und -ergebnisse zur Methanolabtrennung mit dem Rotationsverdampfer (Anmerkung: Die Chargen entsprechen denen in Tabelle 17)

		Verdampfungsbedingungen am Versuchsende			
Charge	Fördermenge Edukt in den Reaktor für die Charge (kg/h)	Heiztemperatur T (°C)	p (mbar)	Umdrehungsgeschwindigkeit (rpm)	MeOH-Gehalt (%)
1	1,7	50	78	250	0,31
2	2,5	50	80	250	0,49
3	4,2	50	100	250	1,85

Gemäß Tabelle 22 konnte in der Rektifikationsapparatur die Methanolabtrennung noch verbessert werden. Die Heiztemperatur wurde nicht höher gesetzt, um das Mitreißen weiterer leichter siedender Bestandteile durch das Methanol zu vermeiden. Charge 5 wurde vor den Chargen 2 und 3 untersucht. Hierbei konnte das Vakuum noch weiter abgesenkt werden. Bei den Chargen 2 und 3 reduzierte sich die Saugleistung der Vakuumpumpe, wahrscheinlich durch Verschleiß der Membran. Der geringste Methanolgehalt wurde in der Charge 2 gemessen. In dieser ist der Fame-Gehalt etwas höher und der Fettsäuregehalt niedriger im Vergleich zu den anderen Chargen (siehe Tab. 18).

Tab. 22 Versuchsbedingungen und -ergebnisse zur Methanolabtrennung in der Rektifikationsapparatur (Anmerkung: Die Chargen entsprechen denen in Tabelle 17)

		Destillationsbedingungen am Versuchsende				
Charge	Fördermenge Edukt in den Reaktor für die Charge (kg/h)	Heiztemperatur (°C)	Kopftemperatur (°C)	Kolonnendruck (mbar)	Umdrehungsgeschwindigkeit Rührer (rpm)	Methanol-Gehalt (%)
2	2,5	85	60	489	200	0,2
3	4,2	85	52	540	200	0,4
5	10,1	85	48	230	200	1,1

Für die Methanolabtrennung konnte gezeigt werden, dass eine Rektifikation einsetzbar ist. Es besteht die Möglichkeit, das Methanol in vorgeschalteten Verdampferstufen schon größtenteils zu entfernen, was den Apparateaufwand weiter reduzieren würde. Die Untersuchungen erfolgten an Biodieselprodukten, in denen schon Anteile aus der thermischen Zersetzung infolge zu hoher Temperaturen im Reaktor vorhanden waren. Eine direkte Ankopplung der Methanolabtrennung an die Biodieselsynthese im Reaktor wurde daher nicht mehr erprobt.

Vom Grundsatz her haben sich für die Methanolabtrennung die Ergebnisse der Verfahrenssimulation bestätigt. Ansätze und Grundlagen zur Verfeinerung des Verfahrens sind ausreichend vorhanden.

II.1.4.6 Zusammenfassung Arbeitspaket 4

a) Komponenten und Bau der Anlage

Für die Kleinanlage wurde ein laserverschweißte Reaktor als Stapel von Platten mit Mikrokanälen gefertigt (konstruktive und fertigungstechnische Neuheit). Der Reaktor ist mit elektrischen Heizpatronen beheizbar.

Für die Eduktmischung kam ein Interdigitalmischer und als Hochdruckwärmetauscher ein verlöteter Plattenwärmetauscher zum Einsatz (beide ICT-IMM-Entwicklungen).

Eine modular aufgebaute Steuerung für die Prozesssteuerung und –visualisierung sowie ein Schaltschrank für die elektrotechnische Versorgung der Kleinanlage wurden im Rahmen von FE-Fremdleistungen realisiert.

Eine Kleinanlage zur Herstellung von 40 t/Jahr wurde mit allen erforderlichen Verfahrensschritten und –komponenten konzipiert und errichtet, wobei Ergebnisse einer Gefährdungsbeurteilung einflossen.

b) Versuchsbetrieb

Die Kleinanlage ist in wesentlichen Teilen erprobt worden. Der kleintechnische Reaktor konnte betrieben werden, allerdings nicht ausreichend isotherm, was zu Produktzersetzungen führte. Die Methanolabtrennung wurde mittels Vakuumverdampfung und -rektifikation untersucht. Eine Methanolabtrennung in Kombination von Verdampfung und Rektifikation ist machbar.

Für einen kommerziellen Einsatz der Kleinanlage besteht weiterer Entwicklungsbedarf und –aufwand.

c) Verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Potential

Mit den bisherigen Versuchen in der Kleinanlage wurde gezeigt, dass die überkritische Biodieselherstellung verfahrenstechnisches und wirtschaftliches Potential besitzt. Es bedarf jedoch weiterer Entwicklungen, vorzugsweise im Verbund mit bestehenden Anlagen.

II.2. Verwertung

II.2.1. Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Das Konzept der Kleinanlage wurde im Rahmen von Veranstaltungen und Veröffentlichungen vorgestellt. Auf diesem Weg sollten Kooperationspartner gefunden werden, mit denen auf der Grundlage des erreichten Wissens- und Realisierungsstandes innerhalb einer Auftragsforschung weitere kommerzielle Produkte für verschiedene Anwendungen entwickelt und nachfolgend realisiert werden.

Mit diesem Projekt ist ein verfahrenstechnischer Weg für Pflanzenölerzeuger aufgezeigt worden, eigene Fehlchargen oder Überschussproduktionen mit überschaubarem Kapitaleinsatz, vor Ort zur eigenen umwelt-effizienten Energieerzeugung einzusetzen (z. B. auch in Schwellen- und Entwicklungsländern). Hierbei sind Gewinnung, Transport, Lagerung, Konservierung und Zwischenbehandlung auf ein minimales Maß reduziert, was eine Erhöhung der Gesamtausbeute von Energie aus pflanzlichem Rohstoff bedeutet.

Das ICT-IMM hat sich aufgrund seiner interdisziplinären Struktur sowie Ausstattung eine anerkannte Position als leistungsfähiger F&E-Dienstleister im Bereich anlagentechnischer Fragestellungen sowie Katalysatortechnologien erarbeitet. Das ICT-MM wird sein Potential nutzen, um für eigene Ergebnisse aus dem Verbundvorhaben mit geeigneten Partnern weitere Anwendungspotenziale über geeignete F&E-Vorhaben zu erschließen. Es ist zu erwarten, dass die Ergebnisse des Verbundvorhabens dazu beitragen werden, die Attraktivität des ICT-IMM für Auftragsforschung in der Anlagenentwicklung für energietechnische Applikationen weiter zu erhöhen.

Für ÖMM ergeben sich durch die Teilnahme am Verbundprojekt ebenfalls ausreichend Potentiale, das im Projekt erworbene Know-how zur Erweiterung des Geschäftsfeldes oder die Intensivierung des bestehenden Geschäftsmodells einzusetzen.

Mit den bisherigen Versuchen in der Kleinanlage wurde gezeigt, dass die überkritische Biodieselherstellung verfahrenstechnisches Potential besitzt. Es bedarf jedoch weiterer Entwicklungen, zum Beispiel im Verbund mit bestehenden Anlagen.

II.2.2 Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die Entwicklungen im Verbundprojekt für eine prozessintensivierte Anlage für die Produktion von Biodiesel schließen sich an schon bestehende Arbeitsfelder des ICT-IMM im Bereich der dezentralen und mobilen Energietechnik an. Die zusätzlichen Kompetenzen, die auf diesem Gebiet gewonnen werden, versetzen das ICT-IMM in die Lage, zukünftig weitere Projekte im Bereich der Biodieselherstellung und Pflanzenölverwertung mit geeigneten Industrieunternehmen erfolgreich durchzuführen.

Auch bei noch verbliebenen technischen Herausforderungen sieht der Projektverbund große Erfolgsaussichten für Weiterentwicklungen des Verfahrens und der Kleinanlage, da die Teilaufgaben von interdisziplinär aufgestellten Spezialisten erbracht wurden, die in der Lage sind, schwierige wissenschaftliche und technologische Aufgaben lösen zu können.

Es ist geplant, in einem Anschlussprojekt (möglicher Fördergeber: BMLE oder BMWi) das Verfahren weiter zu entwickeln, insbesondere in Richtung Energieoptimierung und eines dezentralen, weitgehend automatischen und anwenderfreundlichen Betriebes.

II.2.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Im Rahmen dieses vorwettbewerblichen Verbundprojektes wurde ein Verfahrens- und Anlagenkonzept für eine kontinuierlich arbeitende Biodieselherstellung unter überkritischen Reaktionsbedingungen entwickelt, eine Kleinanlage gebaut und in Teilen erprobt. Es bleibt ein ausdrückliches Ziel, Informationen über die Katalysatorentwicklung, die Fertigungstechniken und die Auslegung der Anlage an Unternehmen, die im Bereich des Anlagenbaus tätig sind, weiterzugeben.

Die Ergebnisse der Entwicklungsarbeiten können es ermöglichen, Biodiesel nach einem alternativen Verfahren, zunächst im kleineren Maßstab, aus unterschiedlichsten Ölen biogener Herkunft herzustellen.

Das neu entwickelte Verfahren kann neue Möglichkeiten bei der energetischen Verwertung von Pflanzenölen eröffnen. Mit dem Verfahren und dessen zukünftiger anlagentechnischen Realisierung könnte die ÖMM in Zusammenarbeit mit dem ICT-IMM und Anlagenbauern das Geschäftsfeld um die Verwertung von bisher nicht nutzbaren Pflanzenölen erweitern. Ein neues Geschäftsfeld bei der Wartung und dem Betrieb von dezentralen Kleinanlagen könnte entstehen.

Ergebnisse des Verbundprojektes sollen in enger Absprache und mit entsprechenden Nutzungsrechten der Beteiligten interessierten Dritten – vorzugsweise national - zu marktüblichen Konditionen zur Verfügung gestellt werden.

Zusätzliche wirtschaftliche Erfolgsaussichten bestehen in der möglichen Vermarktung der Entwicklungen zur Analytik der Biodiesel-Synthese durch das ICT-IMM. Das erworbene Know-how in der Entwicklung und dem Bau von Hochdruckreaktoren mit Katalysatorbeschichtung sowie die Entwicklung von Katalysatoren kann Dritten zur Verfügung gestellt werden. Die Simulation von Prozessen und Verfahren für überkritische Reaktionen mit anschließender Stofftrennung ist ebenfalls vermarktungsfähig.

Im Verbundprojekt konnte aufgezeigt werden, dass die überkritische Biodieselherstellung wirtschaftliches Potential besitzt.

II.3 Erkenntnisse von Dritten

Zu dem neu entwickelten und erprobten Hochdruckreaktor sind keine vergleichbaren Apparate bekannt. Für das entwickelte Verfahren ist nichts Vergleichbares bekannt geworden.

Für die Entwicklung der Katalysatorformulierungen wurden Veröffentlichungen insbesondere zur Wirksamkeit verschiedener Bestandteile, herangezogen. Die endgültigen Zusammensetzungen waren dann jeweils eigene Entwicklungen des ICT-IMM.

II.4 Veröffentlichungen

Während des Jahrestreffens der ProcessNet Fachgruppe Energieverfahrenstechnik vom 18. – 19. März 2013 in Würzburg wurde der Vortrag

„Heterogenkatalysierte Herstellung von Biodiesel in Mikroreaktoren mittels überkritischer Reaktionsführung"

gehalten.

Auf der RENEXPO® vom 26. - 29. September 2013 in Augsburg wurde zum Thema

„Development of a Compact Plant for the Production of Biodiesel From Different Feedstocks Under Supercritical Reaction Conditions"

vorgetragen und ein Poster mit dem Titel

„Microchannel reactors for supercritical heterogeneously catalysed biodiesel production"

ausgestellt. Ein Vortrag mit dem Titel

"Synthesis of Biodiesel in Microstructured Reactors under Supercritical Reaction Conditions"

wurde auf der iconBM, 04. bis 07. Mai 2014, in Florenz gehalten. Unter dem gleichen Titel erfolgte eine Veröffentlichung in den CET, CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS, VOL. 37 (2014) 541-546.

Auf dem ACHEMA-Congress 2015, 15. – 19 Juni 2015, Frankfurt/Main wurde in der Session „Microprocess engineering, Microstructured equipment" der Vortrag

„Microchannel Heat Exchanger Reactors for Sustainable Production of Fuels and Electric Energy"

gehalten, in dem u. a. zum Verbundprojekt berichtet wurde.

Ein Poster mit dem Titel

„Catalysts and microchannel reactors for supercritical heterogeneously catalysed biodiesel production"

wird auf der IEA Bioenergy Conference 2015, 27. – 28. Oktober, Berlin gezeigt.

Über das Projekt wird auf der Tagung des Fachausschusses Prozess- und Apparatetechnik in Bruchsal am 16. November 2015 im Rahmen des Vortrages

„BIO-GO: Umsetzung von Biogas und Pyrolyseölen in synthetische Treibstoffe"

berichtet.