

## Inhalt

0	Symbole.....	2
1	Zusammenfassung.....	4
2	Forschungsthema.....	5
3	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung .....	5
3.1	Forschungsziel .....	5
3.1.1	Angestrebte Forschungsergebnisse.....	8
3.1.2	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse.....	9
4	Projektaufbau und Vorgehensweise .....	10
4.1	Mathematische Modellentwicklung.....	10
4.2	Phasengleichgewicht.....	18
4.3	Stofftransport .....	18
4.4	Reaktionskinetik.....	27
4.5	Implementierung und Validierung .....	32
5	Fazit und Ausblick.....	43
6	Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU).....	44
6.1	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse.....	44
6.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU... ..	45
7	Veröffentlichungen .....	46
8	Literaturverzeichnis .....	47

## 0 Symbole

### Kleinbuchstaben

a	Koeffizient, Phasengrenzfläche
$d_{32}$	mittlere Tröpfchengröße
h	Enthalpie
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
t	Zeit
x	Molanteil
p	Druck, Phase
c	Konzentration
f	Fugazität

### Großbuchstaben

A	Fläche
J	Stromgröße
N	Stoffmenge
$\dot{N}$	Stoffstrom
E	Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$\vec{I}$	Impuls
$\vec{F}$	Kraft
K	Stoffdurchgangskoeffizient
$\dot{M}$	Massenstrom
$\tilde{M}$	Molare Masse
R	allgemeine Gaskonstante
$\dot{R}$	Reaktionsrate
T	Temperatur
$\dot{Q}$	Wärmestrom
V	Volumen

### Griechische Buchstaben

$\Phi$	Speichergröße
$\xi$	Potential/Zustandsgröße
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient
$\varphi$	Volumenanteil
$\kappa$	Verteilungskoeffizient
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
v	molares Volumen

**Indices**

T	Ströme, die bei Transportprozessen zwischen den Phasen auftreten
M	Ströme, die apparatetechnische Primärströmungen repräsentieren
E	Ströme, die Überlagerungseffekte abbilden
R	Ströme, die Vorgänge innerhalb der Zelle berücksichtigen
i	Laufindex
'	Index für die korrespondierende Phase
*	Gleichgewichtszustand
**	hypothetisches Gleichgewicht bezogen auf die Kernkonzentration
pol	polare Phase
npol	unpolare Phase

**Abkürzungen**

NaOH	Natriumhydroxid
NaMe	Natriummethylat
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
G2C	Guanidincarbonat
TG	Triglycerid
DG	Diglycerid
DE	Differentialgleichung
DAE	differential-algebraisches System
MG	Monoglycerid
GLY	Glycerin
EST	Methylester
MeOH	Methanol
Cat	Katalysator
FFA	freie Fettsäuren
Salt	Fettsäuresalz
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients
B100	reiner Biodiesel (Fettsäuremethylester)
MSTFA	N-Methyl-N-Trimethylsilyltrifluoacetamid

# 1 Zusammenfassung

Für das Prozessdesign und die Prozessanalyse werden in der Verfahrenstechnik seit Jahren simulationsgestützte Berechnungswerkzeuge eingesetzt. Die Reduktion realer Prozesse auf charakteristische Kennzahlen erlaubt es dem Anwender einer Simulationssoftware optimale mathematische Prozesslösungen unter Berücksichtigung von Kosten, Zeit und Qualität zu generieren und sich somit Wettbewerbsvorteile zu verschaffen.

Kommerziell verfügbare Prozesssimulationsprogramme basieren zumeist auf sehr allgemeinen Prozesskenntnissen und sind daher eher als Front-Ends für mathematische Lösungsalgorithmen zu verstehen. Flexible Modellbausteine, die eine Simulation eines solchen Systems ermöglichen, sowie benutzerfreundlichen Modellapplikation in komplexen Programmen sind derzeit nicht bekannt. Dies gilt insbesondere für komplexe reaktionstechnische Systeme, wie das in diesem Projekt thematisierte heterogene reaktive Mehrphasensystem. Der Ansatz dieses Vorhabens ist die Generierung eines fallspezifischen reaktionstechnischen Modells in Verbindung mit einer standardisierten Schnittstelle zu kommerziellen CAPE-Programmen.

Ziel des beantragten Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines experimentell validierten mathematischen Modells zur Beschreibung dynamischer Stofftransportprozesse unter simultaner Berücksichtigung chemischer Reaktionen in Stoffgemischen, die ein flüssig-flüssig-Phasensystem ausbilden. Derartig komplexe Systeme sind in der verfahrenstechnischen Praxis weit verbreitet, bspw. bei der Herstellung von Schmierstoffen, in Polymerisationsprozessen, bei fettchemischen Prozessen oder aber bei der Biodieselproduktion. Die Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens konzentrieren sich auf die Biodieselherstellung als Modellprozess. Bei der Herstellung von Biodiesel werden native Öle (Triglyceride) mit einem kurzkettigen Alkohol in einer Gleichgewichtsreaktion, der sogenannten Umesterung, zu Fettsäuremethylestern und Glycerin umgesetzt.

Basierend auf Literaturdaten, Laborexperimenten sowie der dazugehörigen Analytik wurde ein mathematisches Modell zur simultanen Beschreibung von mikro- und makrokinetischen Einflüssen bei der Herstellung von Fettsäuremethylestern entwickelt. Das in FORTRAN entwickelte Modell wurde über eine flexible Schnittstelle (CAPE-OPEN Standard) in eine vorhandene Simulationsumgebung (AspenPlus) implementiert. Auf Grund des methodischen Ansatzes ist ein „Reaktionstechnischer Baukasten“ entstanden, welcher sich auch auf andere Um- und Veresterungsreaktionen übertragen lässt, wie bspw. bei der Herstellung von Schmiermitteln, Kosmetik oder Nahrungsmitteln. Der Baukasten umfasst dabei experimentelle, analytische sowie modelltechnische Werkzeuge zur Behandlung komplexer Reaktionssysteme, die insgesamt eine technische und wirtschaftliche Einschätzung eines Herstellungsprozesses erlauben.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.**

## Förderhinweis

Das Forschungsvorhaben der Forschungsvereinigung Umwelttechnik wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

## 2 Forschungsthema

Simulation von **Stoff**transportprozessen **in** reaktiven **Emulsionen**  
am Beispiel der Biodieselherstellung - STiRE

## 3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Für das Prozessdesign und die Prozessanalyse werden in der Verfahrenstechnik seit Jahren simulationsgestützte Berechnungswerkzeuge eingesetzt. Der Aspekt einer nachhaltigen Prozessgestaltung verlangt dabei Methoden zur Vorhersage des Prozessverhaltens, auch über größere Zeiträume hinweg, wie sie moderne Simulationsmethoden bieten. Die Erhaltung und die flexible Nutzung von spezifisch entwickeltem Know-How besitzt dabei auch eine bedeutsame wirtschaftliche Komponente.

Als Prozesssimulation wird die modellhafte Abbildung von physikalischen und chemischen Verfahren mit Hilfe von Computerprogrammen verstanden. Hintergrund einer solchen Modelldarstellung sind zumeist die angewendeten Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und Impuls, die durch eine Reihe entsprechender Modellparameter ergänzt werden müssen. Hierfür sind ausführliche Kenntnisse über das betrachtete reale System notwendig.

Werden Prozesse über Kennzahlen erfasst, lassen sich verschiedene Eingriffe und Maßnahmen, die sich als Stellschrauben zur Veränderung des Prozessverhaltens anbieten, quantifizieren. Durch die Prozesssimulation kann eine konzeptionell optimale Lösung generiert werden, die unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Faktoren Kosten, Zeit und Qualität letztendlich Wettbewerbsvorteile verschafft. Damit lassen sich die Produktivität und die Prozesssicherheit zunächst virtuell und schließlich real erhöhen. Zudem lassen sich Visionen bündeln und in tragfähige Konzepte umsetzen.

Der Nutzen einer Prozesssimulation kann sein:

- Qualitätssteigerung,
- Verkürzung von Durchlaufzeiten,
- Optimierung Ressourcenverwendung,
- Beschleunigung der Reaktionsmöglichkeiten,
- Erhöhung der Flexibilität,
- Kostensenkung,
- Erlössteigerung.

Derzeit existiert ein Vielzahl sogenannter »CAPE«<sup>1</sup>-Simulationswerkzeuge. Dieses sind entweder Programme zur Simulation einzelner Prozessschritte oder Apparaten (Unit-Operations) oder zur Simulation von kompletten Prozessen bzw. Anlagen. Die Programme zeichnen sich durch teilweise sehr detaillierte physikalisch-chemisch basierte Modelle (rigorose Modellierung) aus. Bei ausreichender Kenntnis der entsprechenden Programme und Modelle kann der Benutzer hier schnell aussagefähige Simulationsergebnisse erlangen.

---

<sup>1</sup> CAPE = Computer Aided Process Engineering

Dabei ist jedoch ein gewisses Vertrauen in die Software und hinreichende Kenntnis der erforderlichen Modellparameter vorauszusetzen. Sowohl die Simulation von Unit-Operations als auch von Prozessen bedeutet heute einen hohen Aufwand zur Datenbeschaffung und zur Anpassung auf die spezifische Problemstellung.

In der nachstehenden Tabelle 1 sind einige der derzeit in diesem Umfeld eingesetzten CAPE-Werkzeuge aufgeführt. Die dargestellte Liste ist nicht vollständig, sie soll lediglich einige gebräuchliche Simulationsprogramme nennen.

**Tabelle 1:** Beispielhaft ausgewählte CAPE-Werkzeuge zur Simulation von Prozessen und Unit-Operations

EDV-Werkzeug	Anbieter	Anwendung
ASPEN PLUS	ASPENTech	Stationäre Prozesssimulation
ASPEN Dynamics	ASPENTech	Dynamische Prozesssimulation
HYSYS	ASPENTech	Stationäre Prozesssimulation
CHEMCAD	Chemstations	Stationäre Prozesssimulation
gProms	Process Systems Enterprise Ltd.	Dynamische Prozesssimulation
CFX	Ansys Inc.	Fluiddynamik
Fluent	Ansys Inc.	Fluiddynamik

Einige Programme enthalten Schnittstellen, über die spezielle Anforderungen komplexer Prozesse oder Apparate und vollständig neue Modelle vom Anwender mit eingebracht werden können. Die so gewonnene Flexibilität führt jedoch zu einem weiter erhöhten Aufwand bei der Nutzung der Werkzeuge, die in diesen Fällen dem programmier erfahrenen Benutzer vorbehalten bleibt.

Aktuelle EDV-Werkzeuge für die Prozessindustrie sollen den Nutzer nicht nur bei der Simulation sondern insbesondere bei der Modellierung unterstützen. In der Prozesstechnik ist dies besonders interessant, da so in die Modellierung viel spezielles Firmen-Know-How einfließen kann. Eine hohe Flexibilität verbunden mit der Komplexität der Programme erhöht andererseits den Nutzungsaufwand deutlich.

Kommerzielle Programme enthalten relativ wenig spezielles Wissen. Sie sind eher als Front-Ends für mathematische Lösungsalgorithmen zu verstehen. Dieses gilt insbesondere für komplexe reaktionstechnische Systeme, wie das in diesem Projekt thematisierte reaktive Stoffsystem bestehend aus zwei flüssigen Phasen.

Flexible Modellbausteine, die eine Simulation eines solchen Systems ermöglichen, sind derzeit nicht bekannt. Ebenso ist das Problem der benutzerfreundlichen Modellapplikation in komplexen Programmen nicht trivial. Der in diesem Vorhaben verfolgte Ansatz zur Generierung eines fallspezifischen reaktionstechnischen Modells in Verbindung mit einer standardisierten Schnittstelle zu kommerziellen CAPE-Programmen liefert industriellen Nutzern aus verschiedenen Branchen eine Simulationslösung mit der exakt erforderlichen Komplexität.

Da nicht sämtliche in diesem Themenfeld diskutierbaren Prozesse betrachtet werden können erfolgt eine beispielhafte, aber dennoch wirtschaftlich sehr bedeutsame Konzentration auf den Biodieselherstellungsprozess.

Die zunehmende Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub> wird größtenteils durch die Verbrennung fossiler Energieträger (Erdöl, Erdgas, feste Brennstoffe) verursacht. Mehr als 30% des Energieendverbrauchs in der Europäischen Union entfallen auf den Verkehrssektor, welcher in den nächsten Jahren noch expandieren wird. Die damit verbundenen Kohlendioxidemissionen werden somit in den nächsten Jahren ebenfalls weiter steigen.

Eine Reduzierung der Abhängigkeit des Transportsektors von fossilen Brennstoffen durch den vermehrten Einsatz von Biokraftstoffen ist daher wünschenswert. In der Biokraftstoff-Richtlinie der Europäischen Union ist eine Substitution von 2% bzw. 5,75% aller Otto- und Dieselmotorkraftstoffe durch Biokraftstoffe bis 2005 bzw. 2010 festgelegt. Zu den Biokraftstoffen gehört beispielsweise Biodiesel, ein Methylester eines pflanzlichen oder tierischen Öls mit Dieselmotorkraftstoffqualität.

Die Produktionskosten von Biodiesel sind im Vergleich zu fossilem Diesel höher, was die Wettbewerbsfähigkeit einschränkt. Die Kosten hängen von verschiedenen Faktoren ab, entscheidend sind die Rohstoffpreise, die Ausbeute der Produktion sowie die Größe und Art der Produktionsanlage.

Die Herstellung von Biodiesel erfolgt über die Umesterung von pflanzlichen oder tierischen Ölen mit Methanol. Die Reaktion wird meist mittels einer Base, wie beispielsweise NaOH, katalysiert<sup>2</sup>. Alternativ finden auch säurekatalysierte Prozesse Anwendung. Beide Verfahren erfordern eine aufwendige Aufarbeitung, wie das Waschen der Methylesterphase oder die Entfernung des Katalysators.

Um Biodiesel zukünftig wettbewerbsfähig zu machen, ist es notwendig den verfahrenstechnischen Aufwand und die damit verbundenen Kosten zu reduzieren. Die im vorgeschlagenen Forschungsvorhaben beabsichtigten Untersuchungen bieten hierfür einen geeigneten Ansatz. Die Stoffsysteme der entsprechenden Produktionsverfahren sind durch eine hohe Komplexität aufgrund des dynamischen Phasenverhaltens und der wechselnden Reaktionsregime gekennzeichnet. Die Aufklärung dieses Verhaltens ist Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Eine zuverlässige, für technische Anwendungen geeignete Modellierung der Reaktion existiert bis dato nicht.

Die Herausforderung zur Entwicklung entsprechend wirtschaftlicher Herstellungsverfahren liegt in der Prozessoptimierung und der Reduzierung des verfahrenstechnischen Aufwands. Modellierungswerkzeuge sind für solche Betrachtungen besonders hilfreich, denn die detaillierte Kenntnis der Prozessabläufe ist hierfür eine Grundvoraussetzung.

---

<sup>2</sup> Die Umesterung von nativen Ölen zu Biodiesel ist keine klassische Katalysereaktion, da die eingesetzten „Katalysatoren“ (NaOH o. Ä.) nicht unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Die Aktivierungsenergie wird durch ihren Einsatz jedoch deutlich herabgesetzt und die Reaktion somit stark beschleunigt. Aufgrund dieser Eigenschaft werden im Bereich der Biodieselherstellung Reagenzien wie NaOH oder KOH im allgemeinen Sprachgebrauch und in dieser Beschreibung zum Forschungsantrag als „Katalysatoren“ bezeichnet.

### 3.1 Forschungsziel

Reaktionen in flüssig-flüssig-Systemen werden sowohl durch chemische (kinetische) als auch durch physikalische Effekte (Stofftransport, Diffusion) beeinflusst. Ziel des beantragten Forschungsvorhabens ist daher die Entwicklung eines experimentell validierten mathematischen Modells zur Beschreibung dynamischer Stofftransportprozesse unter simultaner Berücksichtigung chemischer Reaktionen in Stoffgemischen, die ein flüssig-flüssig-Phasensystem ausbilden. Derartig komplexe Systeme sind in der verfahrenstechnischen Praxis weit verbreitet, bspw. bei der Herstellung von Schmierstoffen, in Polymerisationsprozessen, bei fettchemischen Prozessen oder aber bei der Biodieselproduktion.

Die Untersuchungen konzentrieren sich im Rahmen des Forschungsvorhabens auf die Biodieselherstellung als Modellprozess. Bei der Herstellung von Biodiesel werden native Öle (Triglyceride) mit einem kurzkettigen Alkohol in einer Gleichgewichtsreaktion, der sogenannten Umesterung, zu Fettsäuremethylestern und Glycerin umgesetzt. Als Umesterung wird allgemein eine Gruppe von Reaktionen bezeichnet, bei der ein Ester in einen anderen Ester umgewandelt wird. Die Umesterung von Triglyceriden ist eine heterogene flüssig-flüssig Reaktion, bei welcher Edukte, Zwischenprodukte und Produkte ein zweiphasiges Gemisch bilden. Zusätzlich ändert sich mit fortlaufender Reaktion sowohl das Volumenverhältnis der Phasen als auch deren stoffliche Zusammensetzung.

Besonderes Interesse gilt einem innovativen Biodieselherstellungsprozess unter Verwendung einer katalytisch wirksamen Guanidinverbindung. Mit diesem Katalysator unterscheidet sich das Stoffsystem von der konventionellen Biodieselherstellung. Es bilden sich bspw. keine unerwünschten Fettsäuresalze, die die Produkttrennung am Reaktionsende erschweren oder behindern. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich stickstoffhaltige Substanzen als Katalysator für die Umesterung von Triglyceriden eignen. Untersucht wurden verschiedene ammonium- und guanidinbasierte Katalysatoren, wie Dimethylethanolamin (DMAE), Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder Guanidincarbonat (G2C). Die besten Ergebnisse lieferte dabei Guanidincarbonat, welches Gegenstand des beabsichtigten Forschungsvorhabens ist. [Gre06, Cer05, Pet06a, Pet06b].

Die Einbeziehung der konventionellen alkalischen Katalyse erlaubt zum einen den direkten Vergleich beider Verfahren, zum anderen bieten die gewonnen Erkenntnisse etablierten Biodieselherstellungsverfahren durch ein intensiviertes Prozessverständnis neues Optimierungspotenzial.

#### 3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Das angestrebte Forschungsvorhaben zeichnet sich durch einen hohen Anwendungsbezug aus. Es wird zum einen branchenübergreifendes methodisches Wissen bereitstellen, Optimierungspotenziale für bestehende Verfahren aufzeigen und im Speziellen für das vorrangig untersuchte Stoffsystem die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur technischen Reife ermöglichen. Für die Auslegung eines solchen Verfahrens sind ein detailliertes Prozessverständnis und die Quantifizierung des Stoff- und Reaktionssystems zwingend erforderlich.



Die angestrebten Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Mathematisches Modell zur Beschreibung von dynamischen simultanen Stofftransportvorgängen und Reaktionsabläufen in flüssig-flüssig-Phasensystemen.
- Methodik zur experimentellen Bestimmung der notwendigen Modellparameter für die alkalisch und stickstoffbasiert katalysierte Umesterung. Hierzu zählt eine Quantifizierung
  - der Phasengleichgewichte im Mehrkomponentensystem,
  - der Stofftransportkoeffizienten und der Phasengrenzfläche,
  - der Reaktionskinetik.
- Implementierung des Modells in industriell verwendete Simulationssoftware und Validierung mittels experimenteller Labordaten.

### 3.1.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Der innovative Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse liegt insbesondere im methodischen Prozessverständnis für flüssig-flüssig-Systeme sowie im praktischen Verständnis der ausgewählten Stoff- und Reaktionssysteme. Es handelt sich hierbei zum einen um den konventionellen alkalisch katalysierten Biodieselherstellungsprozess, welcher als Referenz mit in die Untersuchungen einbezogen wird. Zum anderen wird ein neuer, im Entwicklungsstadium befindlicher Prozess zur Biodieselproduktion unter Verwendung guanidinbasierter Katalysatoren untersucht. Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse soll die Auslegung sowie die Optimierung von chemischen Mehrphasen-Prozessen durch ein besseres Prozessverständnis gezielt vereinfacht werden.

Die methodischen Forschungsergebnisse sind zudem branchenübergreifend nutzbar und innovativ. Der zu entwickelnde dynamische Modellansatz einschließlich der experimentellen Methoden der Parameterbestimmung wird für diverse technisch bedeutsame reaktive flüssig-flüssig-Phasensysteme nutzbar sein, wobei eine Anwendung zur Optimierung der Prozessführung zu Verbesserung der Produktqualität oder der Senkung der Produktionskosten im Vordergrund steht. Branchen und Prozesse, die von den Forschungsergebnissen profitieren können, wären (in nicht vollständiger Aufzählung) bspw.

- Polymerchemie,
- Nahrungsmitteltechnik,
- Fettchemie,
- Herstellung von
  - Waschmitteln,
  - Farben,
  - Wachsen,
  - Emulgatoren
  - Schmierstoffen.

Zusätzlich arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens unterschiedliche technische Fachbereiche (Thermodynamik, chemische Analytik, Verfahrenstechnik) disziplinübergreifend daran einen geschlossenen Lösungsansatz entwickeln, so dass es zu einem aktiven Wissensaustausch zwischen verschiedenen Fachgebieten kommt. Die Ergebnisse der einzelnen Fachbereiche werden schließlich zu einer geschlossenen Systemlösung zusammengeführt.

## 4 Projektaufbau und Vorgehensweise

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der einzelnen Arbeitspakete sowie eine Zuordnung der einzelnen Arbeitsschritte zu den Forschungsstellen (FS) (UMSICHT: Fraunhofer UMSICHT, RUB: Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Thermodynamik).

Tabelle 2: **Arbeitsplan**

AP		Forschungsstelle
1	Mathematische Modellentwicklung	UMSICHT
2	Phasengleichgewicht	RUB
3	Stofftransport	UMSICHT
4	Reaktionskinetik	UMSICHT
5	Implementierung	RUB

### 4.1 Mathematische Modellentwicklung

Ein möglichst allgemeingültiger reaktionstechnischer Modellierungsansatz geht von mehrphasigen Stoffsystemen aus. Hierunter sind Gemische aus Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen zu verstehen, wobei i. allg. eine Phase kontinuierlich, d. h. im Überschuss, und mindestens eine weitere Phase dispers, d. h. in der kontinuierlichen Phase verteilt, vorliegt. Die beteiligten Phasen können auch wie im hier betrachteten Fall der Emulsionen den gleichen Aggregatzustand aufweisen. Charakteristisches Merkmal eines mehrphasigen Stoffsystems ist die Existenz von Phasengrenzflächen, die permeabel für Stoffkomponenten sein können. Durch die in technischen Anwendungen stets vorhandenen Konzentrationsdifferenzen zwischen den Phasen resultieren komplexe Stofftransportvorgänge, deren Beschreibung und Modellierung ein wesentlicher Bestandteil eines reaktionstechnischen Modells sein muss.

Zur technischen Durchführung chemischer Reaktionen ist die gezielte Kontaktierung der Phasen erforderlich. Da jeder Prozess spezielle Anforderungen an die Reaktionsführung stellt, ist der »Standardreaktor« in der industriellen Praxis nur selten zu finden. Vielmehr sind Reaktoren an spezielle Bedingungen angepasst. Diesen Aspekt muss ein reaktionstechnischer Modellansatz berücksichtigen, indem flexible modulare Simulationseinheiten entwickelt werden, die zeiteffizient zum Aufbau eines Simulationsmodells auf Phasen- oder Apparateebene verwendet werden können.

Infolge dieser anwendungsorientierten Perspektive wird in diesem Forschungsprojekt eine Modellierungsstrategie gewählt, die auf der einen Seite eine detaillierte Beschreibung der chemisch-physikalischen Vorgänge, auf der anderen Seite die zeiteffiziente Durchführung der Modellerstellung und Simulation erlaubt. Mit dem Zellnetzmodell-Ansatz wurde von Fraunhofer UMSICHT bereits in früheren Forschungs- und Entwicklungsvorhaben erfolgreich gearbeitet [Bolt02, Grän99, Sim03]. Hierbei erfolgt grundsätzlich eine Grobdiskretisierung des Bilanzgebiets mittels ein-

oder mehrdimensional vernetzter Bilanzvolumina, die einzeln für sich als ideal vermischt angenommen werden.

Zellennetzmodelle sind in ihrer Modellierungstiefe zwischen einem Ideal-Reaktormodell und einem detaillierten strömungstechnischen Modell (CFD-Modell) anzusiedeln. Sie bilden die primären Strömungen eines Reaktors ab und berücksichtigen überlagerte Rück- oder Störströmungen. Gleichzeitig werden der Phasenschlupf (z. B. die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der dispergierten und der kontinuierlichen Phase) und die damit verbundenen Wechselwirkungen erfasst.

Durch die charakteristische modelltechnische Verschaltung diskreter Zellen, die individuell wie ideale Reaktoren beschrieben werden, gelingt die Abbildung des Strömungs- und Reaktionsverhaltens verschiedener Reaktortypen. Somit können im Gegensatz zu globalen idealen Modellen zeit- und ortsabhängige Gradienten der relevanten Zustandsgrößen (z. B. Druck, Temperatur, Konzentration) und fluiddynamischen Größen (z. B. Geschwindigkeit, Phasenverteilung) realitätsnah simuliert werden.

Die in diesem Projekt untersuchten reaktionstechnischen Prozesse werden zunächst auf Phasenebene betrachtet, da die vorgesehenen experimentellen Arbeiten ausschließlich im Labormaßstab stattfinden. Die Laborbedingungen sind annähernd ideal. Somit treten innerhalb der bilanzierten Phasen keine örtlichen Konzentrationsgradienten auf, was den modelltechnischen Aufwand deutlich reduziert. Die Zellennetzstruktur kann unter diesen Voraussetzungen auf den einfachsten Fall beschränkt werden, in dem jede Phase durch jeweils ein ideal vermisches Bilanzvolumen charakterisiert wird. Dieses Grundmodell kann in weiterführenden Entwicklungen zu einer Zellennetzstruktur erweitert und für spezielle technische Reaktormodelle verwendet werden, was im Rahmen dieses Vorhabens jedoch nicht vorgesehen ist.

Vielmehr steht der methodische Ansatz im Vordergrund, der sich auf folgende Punkte konzentriert:

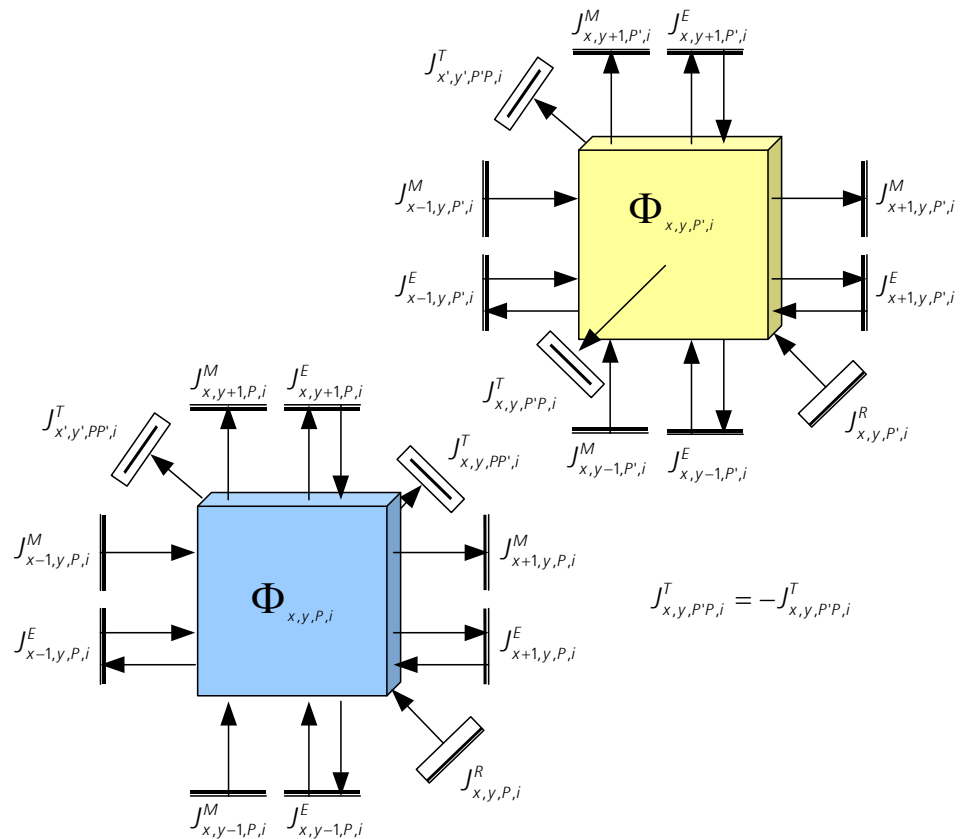
- Mathematische Modellentwicklung und Implementierung,
- Experimentelle Parameterbestimmung und
- Kopplung des Modells mittels standardisierter CAPE-OPEN-Schnittstelle an kommerziell verfügbare Prozesssimulationsprogramme.

Der gewählte Modellansatz ist gerichtet auf die Beschreibung einer »Basiszelle«, welche ein beliebiges Phasenvolumen repräsentiert. Dieses Basiszellenkonzept greift auf netzwerktheoretische Ansätze zur modularen Prozessstrukturierung zurück [Gill97]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass sich jeder Prozess durch Anwendung festgelegter Strukturmerkmale in entsprechende Ebenen und Unterebenen unterteilen lässt (Dekomposition). In Umkehrung bedeutet dies, dass sich jeder Prozess bzw. jede Anlage durch entsprechende Verschaltung von Strukturkomponenten zusammensetzen lässt (Komposition). Ein wesentliches Merkmal ist die geeignete und allgemeingültige Formulierung einer Grundeinheit auf der untersten Prozessebene. Diese Grundeinheit wird so definiert, dass durch entsprechende Verschaltung sämtliche Vorgänge auf höheren Prozessebenen abgebildet werden können.

Bild 1 zeigt dieses allgemeine Modellkonzept, welches zum Aufbau eines zweidimensionalen Zellennetzmodells verwendet werden kann.

**Bild 1**

»Basiszelle« mit Schnittstellen zur benachbarten »Basiszellen« einer anderen Phase



Im allgemeinen Fall lassen sich die mit der Grundeinheit (Basiszelle) in Wechselwirkung stehenden Ströme  $J$  qualitativ folgendermaßen unterteilen:

- Index »M«  
Ströme, die apparatespezifische Primärströmungen repräsentieren, z. B. Strömungsmuster von Rührwerken,
- Index »E«  
Ströme, die Überlagerungseffekte (Sekundärströmungen) abbilden, z. B. Dispersion,
- Index »T«  
Ströme, die bei Transportprozessen zwischen den Phasen auftreten, z. B. Ab-/Desorption,
- Index »R«  
Ströme, die Vorgänge innerhalb der Zelle berücksichtigen, z. B. Reaktion, Feedzugabe, Produktentnahme.

Die Berechnung des Speicherinhalts einer Basiszelle erfolgt auf Basis der Erhaltungsgleichungen für Masse, Energie und Impuls. Diese Bilanzgleichungen beschreiben ganz allgemein die zeitliche Änderung einer Speichergröße  $\Phi$  in Abhängigkeit der auftretenden Ströme  $J$  für einen bestimmten Zustand bzw. ein bestimmtes Potenzial  $\xi$ . Dies lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum J^M + \sum J^E + \sum J^T + \sum J^R \tag{1}$$

Tabelle 3 fasst die im Einzelnen zu betrachtenden Größen zusammen.

**Tabelle 3:** Erhaltungsgleichungen mit Speicher- und Stromgrößen

Erhaltungsgleichung	Speichergröße $\Phi$	Stromgröße $J$	Zustandsgröße $\xi$
Massen-/Stoffbilanz	Stoffmenge $N_i$	Stoffstrom $\dot{N}_i$	Molanteil $x_i$
Energiebilanz	Energie $E$	Wärmestrom $\dot{Q}$	Temperatur $T$
Impulsbilanz	Impuls $\vec{I}$	Kraft $\vec{F}$	Druck $p$

Die Betrachtung wird im hier vorliegenden Fall auf ein zweiphasiges, flüssiges, ideal vermischtes System reduziert. Die zwei Phasen werden als »nicht-polare Phase« und »polare Phase« bezeichnet. Die bilanzierten Stoffkomponenten können sowohl in der nicht-polaren wie in der polaren Phase entsprechend ihrer thermodynamischen Eigenschaften existieren. Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit thermodynamischer Daten wird die Berechnung von Phasengleichgewichten und Transportgrößen von vornherein eingeschränkt und nur auf maßgebliche Stoffkomponenten konzentriert. In Tabelle 4 sind die betrachteten Komponenten sowie ihre Zuordnung zu den beiden Phasen aufgeführt.

**Tabelle 4:** Stoffkomponenten

Komponente	Kurzbezeichnung	Molekulargewicht [g mol <sup>-1</sup> ]	Phase »nicht- polar«	Phase »polar«
Tri-Glycerid (Öl)	TG	880.03	x	
Di-Glycerid	DG	617.38	x	
Mono-Glycerid	MG	354.74	x	
Glycerin	GLY	92.10	x	x
Methyl-Ester	EST	294.69	x	
Methanol	MeOH	32.04	x	x
Wasser	H2O	18.02	x	x

Da die Phasen als ideal vermisch angenommen werden, treten in den Erhaltungsgleichungen keine primären oder sekundären Fluidströmungen auf. Die Stoffbilanz einer Komponente  $i$  in der Phase  $p$  reduziert sich somit auf die Form

$$\frac{dN_{i,p}}{dt} = \dot{N}_{i,p}^{\text{in}} - \dot{N}_{i,p}^{\text{out}} - \dot{N}_{i,p \rightarrow p'}^{\text{transport}} + \dot{N}_{i,p}^{\text{reaction}} \quad (2)$$

In Gl. (2) kennzeichnen die Indizes folgende Stoffströme:

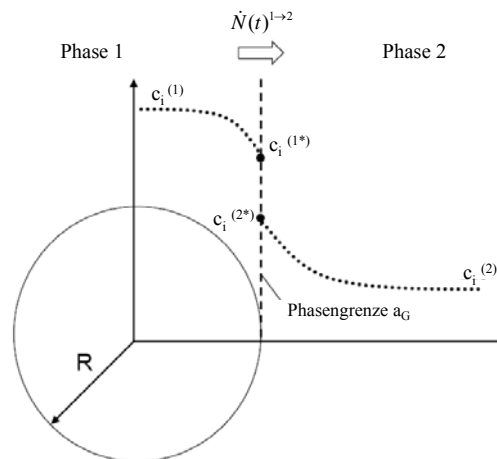
- »in«, »out«: extern zu- bzw. abgeführte Stoffströme,
- »transport«: Stofftransport von der Phase  $p$  über die Phasengrenzfläche in die Phase  $p'$ ,
- »reaction«: Änderung der Stoffmenge aufgrund chemischer Reaktionen

### Stofftransport

Der Stofftransport zwischen zwei Phasen resultiert aus einer Abweichung vom Gleichgewichtszustand. Die treibende Kraft ist eine von den Gleichgewichtskonzentrationen abweichende Konzentrationsdifferenz.

Zur mathematischen Beschreibung des Stofftransportvorgangs wird häufig auf das Filmmodell zurückgegriffen. Schematisch ist dieses in Bild 2 dargestellt.

**Bild 2**  
Stoffübergang  
zwischen der dispersen  
und kontinuierlichen  
Phase nach dem  
Filmmodell



Zwischen den Konzentrationen einer Komponente  $i$  im Kern der beiden Phasen besteht eine Konzentrationsdifferenz. Nach dem Filmmodell sind beiderseits der Phasengrenzfläche Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_{i,p}$  als kinetische Parameter definiert. Es wird ferner angenommen, dass die Stoffkomponente  $i$  direkt an der Phasengrenzfläche in beiden Phasen die Gleichgewichtskonzentration angenommen hat. Es gilt hier für den Verteilungskoeffizienten  $\kappa^*$ , der das Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Phasen  $p$  und  $p'$  angibt:

$$\kappa^* = \frac{C_{i,p'}^*}{C_{i,p}^*} \quad (3)$$

Das \*-Symbol weist auf den Gleichgewichtszustand hin.

Die Stofftransportrate ist im (quasi)stationären Fall, d. h. ohne stoffliche Akkumulation im Filmvolumen, auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche gleich und gegeben durch

$$\dot{N}_i^{\text{transport}} = \beta_{i,p} \cdot A_p \cdot (c_{i,p} - c_{i,p}^*) = \beta_{i,p'} \cdot A_p \cdot (c_{i,p'}^* - c_{i,p'}), \quad (4)$$

wobei  $A_p$  die Phasengrenzfläche bezeichnet.

Die Konzentrationen im Kern der Phasen stehen in der Regel nicht miteinander im Gleichgewicht, so dass sich Konzentrationsprofile zwischen Kern und Phasengrenzfläche ausbilden.

Die Theorie geht von laminaren Filmen an der Phasengrenzfläche aus, deren Schichtdicken nicht bekannt sind, ebenso wie die dortigen realen Konzentrationen. Bekannt sind hingegen die Konzentrationen der

Komponente  $i$  im jeweiligen Kern der Phasen  $p$  und  $p'$ . Befände sich die Kernkonzentration  $c_{i,p}$  im Gleichgewicht mit dem Kern der Phase  $p'$ , ließe sich die korrespondierende (hypothetische) Gleichgewichtskernkonzentration  $c_{i,p'}^{**}$  aus dem Verteilungskoeffizienten  $\kappa^{**}$  ableiten, welcher im Gleichgewicht dem Koeffizienten  $\kappa^*$  entspricht:

$$\kappa^{**} = \frac{c_{i,p'}^{**}}{c_{i,p}} = \frac{c_{i,p'}}{c_{i,p}^{**}} = \kappa^* . \quad (5)$$

Die Stofftransportrate gemäß Gl. (4) kann somit alternativ auch als Funktion der Kernkonzentrationen formuliert werden. Dazu werden die eingeführten Stoffübergangskoeffizienten durch Stoffdurchgangskoeffizienten  $K_{i,p}$  ersetzt:

$$\begin{aligned} \dot{N}_i^{\text{transport}} &= K_{i,p} \cdot A_p \cdot (c_{i,p} - c_{i,p}^{**}) = K_{i,p'} \cdot A_p \cdot (c_{i,p'}^{**} - c_{i,p'}) \\ &= K_{i,p} \cdot A_p \cdot (c_{i,p} - c_{i,p'} / \kappa^*) = K_{i,p'} \cdot A_p \cdot (\kappa^* \cdot c_{i,p} - c_{i,p'}) . \end{aligned} \quad (6)$$

Die Kombination der Gln. (3) bis (6) liefert die Beziehung zwischen Stoffdurchgangs- und Stoffübergangskoeffizient:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{i,p}} &= \frac{1}{\beta_{i,p}} + \frac{1}{\kappa^* \cdot \beta_{i,p'}} \quad \text{bzw.} \\ \frac{1}{K_{i,p'}} &= \frac{1}{\beta_{i,p'}} + \frac{\kappa^*}{\beta_{i,p}} . \end{aligned} \quad (7)$$

Wird die Phasengrenzfläche auf das Gesamtvolumen bezogen, mit

$$a \equiv A_p / V = A_p / (V_p + V_{p'}) , \quad (8)$$

ergibt sich schließlich für die Stofftransportrate

$$\dot{N}_i^{\text{transport}} = (K_{i,p} \cdot a) \cdot V \cdot (c_{i,p} - c_{i,p'} / \kappa^*) = (K_{i,p'} \cdot a) \cdot V \cdot (\kappa^* \cdot c_{i,p} - c_{i,p'}) . \quad (9)$$

Im thermodynamischen Phasengleichgewicht kann für das Phasensystem die Gleichheit der Fugazitäten angesetzt werden,

$$f_{i,p}^* = f_{i,p'}^* = x_{i,p}^* \cdot \gamma_{i,p} \cdot f_{i,p}^0 = x_{i,p'}^* \cdot \gamma_{i,p'} \cdot f_{i,p'}^0 . \quad (10)$$

Die Fugazität der Komponente  $i$  im Bezugszustand  $f_{i,p}^0$  ist für beiden Phasen gleich (Reinstoffkomponente), somit ergibt sich aus Gl. (10) durch das Verhältnis der Gleichgewichtsmolanteile bzw. -konzentrationen ein Ausdruck für den Verteilungskoeffizienten  $\kappa^*$ ,

$$\kappa^* = \frac{c_{i,p'}^*}{c_{i,p}^*} = \frac{x_{i,p'}^* / \nu_{p'}}{x_{i,p}^* / \nu_p} = \frac{\gamma_{i,p'} \cdot \nu_p}{\gamma_{i,p} \cdot \nu_{p'}} , \quad (11)$$

wobei  $\nu$  das molare Volumen der Phase  $p$  bzw.  $p'$  bezeichnet.

Die Berechnung der Stofftransportrate über die Phasengrenze erfordert also die Kenntnis der Kernkonzentrationen, welche sich experimentell aus

Messungen oder mathematisch aus den Stoffkomponentenbilanzen ergeben, sowie der Modellparameter ( $K_{i,p} \cdot a$ ) und  $\kappa^*$ . Anhaltswerte für diese Parameter können aus der Literatur oder mittels spezieller Berechnungsmethoden gewonnen werden. In diesem Vorhaben werden die Parameter entsprechend der obigen Gleichungen an Labormesswerte angepasst.

Das molare Volumen der Mischphase ergibt sich nach der Regel von Amagat aus den molaren Volumina der Reinstoffe,

$$v_p = \sum_i x_{i,p} \cdot v_{i,p} \quad (12)$$

### Reaktionsrate

Ein Reaktionsschema bestehend aus  $n_i$  stofflichen Komponenten  $A_i$  und  $n_r$  simultan und von einander unabhängig ablaufenden chemischen Reaktionen lässt sich allgemein durch die Matrix

$$\sum_{i=1}^{n_i} v_{i,r} \cdot A_i = 0, \text{ mit } r = 1, \dots, n_r \quad (13)$$

darstellen, wobei für Edukte negative und Produkte positive stöchiometrische Koeffizienten  $v_{i,r}$  einzusetzen sind.

Die Reaktionsrate  $\dot{R}_{i,r}$  einer Komponente  $i$  während einer Reaktion  $r$  ist mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $\dot{R}_r$  verknüpft, die den anteiligen Fortschritt der jeweiligen Reaktion repräsentiert,

$$\dot{R}_r = \frac{\dot{R}_{i,r}}{v_{i,r}} = \frac{\dot{R}_{ii,r}}{v_{ii,r}} = \dots, \text{ mit } i, ii, \dots = 1, \dots, n_i \quad (14)$$

Die Stoffmengenänderung einer Komponente  $i$  aufgrund der in der Phase  $p$  ablaufenden chemischen Reaktionen ergibt sich durch die Summation der Einzelreaktionen:

$$\dot{N}_i^{\text{reaction}} = V_p \cdot \sum_{r=1}^{n_r} v_{i,p,r} \cdot \dot{R}_{p,r} \quad (15)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der intensiven Zustandsgrößen ( $\dot{R}_r = f\{p, T, c_{A_1}, \dots, c_{A_{n_i}}\}$ ) und weiterer Systemeigenschaften, bspw. der Katalysatorkonzentration oder der Oberflächeneigenschaften. Für reaktionstechnische Berechnungsmodelle hat sich der folgende Ansatz bewährt:

$$\dot{R}_r = f_{r,\text{Hinreaktion}} - f_{r,\text{Rückreaktion}}, \text{ mit } f = \frac{f_T(T) \cdot f_M(A_i) \cdot f_{\text{Cat}}(c_{\text{Cat}})}{f_B(T, A_i)} \quad (16)$$

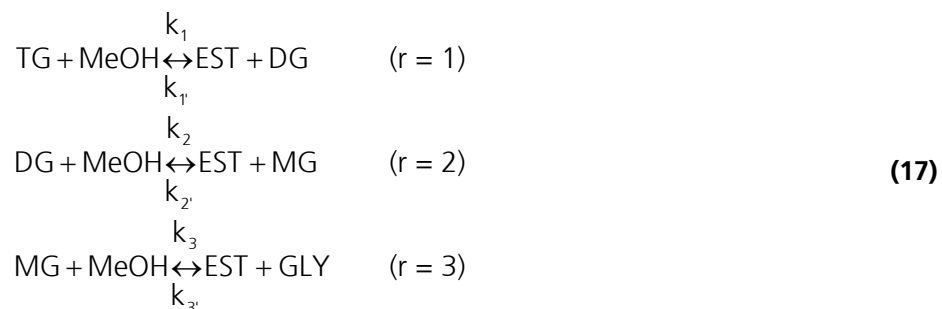
Er impliziert verschiedene kinetische Modelle und ist damit für eine nachhaltig effiziente Modellimplementierung gut geeignet. Für die Anwendung ist



lediglich eine spezifische Parametrierung vorzunehmen. Die enthaltenen Funktionen bedeuten im Einzelnen:

- $f_T(T)$ : Temperaturfunktion, z. B. Arrhenius-Ansatz  $f_T(T) = k \cdot e^{[-E_a/RT]}$ ,
- $f_M(A_i)$ : Stofffunktion, z. B. Potenzgesetz  $f_M(A_i) = \prod_i c_i^{m_i}$ ,
- $f_{Cat}(c_{Cat})$ : Katalysatorfunktion, z. B. Potenzfunktion  $f_{Cat}(c_{Cat}) = a_1 \cdot c_{Cat}^{a_2}$ ,
- $f_B(T, A_i)$ : Bedeckungsfunktion, z. B. Langmuir-Ansatz  $f_B(T, A_i) = (1 + \sum_i K_i \cdot c_i)^{b_i}$ .

Die hier betrachtete chemische Reaktion der Umesterung wird ausschließlich der nicht-polaren Phase mit folgendem Reaktionsschema zugeordnet:



Betrachtet werden also drei Gleichgewichtsreaktionen mit insgesamt sechs Geschwindigkeitskoeffizienten. Temperatur-, Katalysator- und Oberflächeneinflüsse werden nicht betrachtet, so dass sich zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten unter Verwendung eines Potenzansatzes mit der Reaktionsordnung 1 für jede beteiligte (Edukt-)Stoffkomponente folgendes Gleichungssystem ergibt:

$$\begin{array}{l}
 \dot{R}_1 = k_1 \cdot c_{\text{TG}} \cdot c_{\text{MeOH}} - k_{1'} \cdot c_{\text{EST}} \cdot c_{\text{DG}} \\
 \dot{R}_2 = k_2 \cdot c_{\text{DG}} \cdot c_{\text{MeOH}} - k_{2'} \cdot c_{\text{EST}} \cdot c_{\text{MG}} \\
 \dot{R}_3 = k_3 \cdot c_{\text{MG}} \cdot c_{\text{MeOH}} - k_{3'} \cdot c_{\text{EST}} \cdot c_{\text{GLY}}
 \end{array} \quad (18)$$

### Externe Stoffströme

Bei prozesstechnischen, stationär rechnenden Simulationsprogrammen, wie bspw. Aspen Plus, wird von einer Durchströmung der verschalteten Prozesseinheiten ausgegangen. Im hier gewählten Modellansatz ist diese stoffliche Zu- und Abfuhr mittels der additiven Terme  $\dot{N}_{i,p}^{\text{in}}$  und  $\dot{N}_{i,p}^{\text{out}}$  berücksichtigt (Gl. (2)).

Vorausgesetzt wird, dass keine Massenakkumulation im Bilanzsystem auftritt, d. h. der abgeführte Gesamtmassenstrom ist gleich dem zugeführten. Dieser ergibt sich aus der Summe der zugeführten Massenströme jeder bilanzierten Phase. Die massenbezogene Aufteilung der abgeführten Ströme wird entsprechend der sich im Bilanzraum ergebenden Phasenverteilung vorgenommen.

## 4.2 Phasengleichgewicht

Eine wichtige Randbedingung für die Modellierung der Aufarbeitungsschritte der Produktströme (vgl. AP 5), die den oben beschriebenen Veresterungsreaktor verlassen, ist die thermodynamische Beschreibung der Phasengleichgewichte.

Um eine Implementierung des Reaktormodells in ein Prozesssimulationsprogramm zu ermöglichen, müssen alle im Unterprogramm zur Modellierung des Reaktors eingesetzten Reaktanten in das Simulationsprogramm eingetragen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die im Reaktormodell vorgegebene Reihenfolge eingehalten wird. Als Modellsubstanzen für die bei der Reaktion auftretenden Öl/Fett-komponenten wurden Mono-, Di- und Triolein, als Methylester Methyloleat gewählt. Chemische und physikalische Reinstoffdaten der Komponenten wurden in die Stoffdatenbank des Prozesssimulationsprogramms eingetragen.

Von besonderem Interesse ist hierbei das ternäre flüssig-flüssig Phasengleichgewicht Methylester, Methanol und Glycerin. Diese Komponenten sind die Hauptprodukte der Umesterungsreaktion und müssen gereinigt werden, bzw. werden teilweise mit Methanol in den Prozess zurückgeführt.

Es wurden binäre und ternäre Gleichgewichtsdaten mit Hilfe des Prozesssimulationsprogramms ASPEN PLUS (Version 6.5) ermittelt [ASPE06]. Dazu wurde die Dortmunder Variation der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC eingesetzt. Eine kritische Sichtung bereits veröffentlichter Daten (siehe Literaturverzeichnis) ergab, dass die Qualität und der Umfang für das hier beantragte Projekt ausreichend sind.

In einigen Fällen konnten Inkonsistenzen in den Ergebnissen unterschiedlicher Experimentatoren festgestellt werden. Es zeigte sich, dass verschiedene Restwassergehalte der eingesetzten Substanzen zu deutlich unterschiedlichen Messergebnissen führen konnten. In den meisten Publikationen wird allerdings dem Wassergehalt der eingesetzten Stoffe keine besondere Beachtung geschenkt und er wird nicht explizit angegeben.

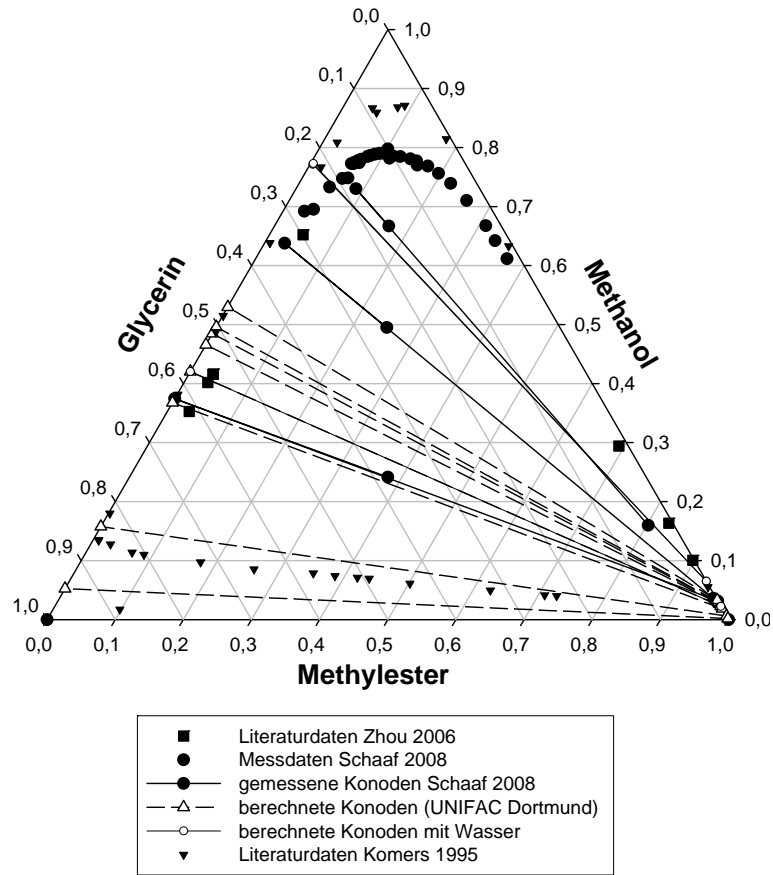
In Abbildungen 1 und 2 sind in zwei Diagrammen bei 20 °C und 60 °C gemessene Phasengleichgewichtsdaten mit berechneten Daten verglichen.

Wie oben erwähnt, wurden die Gleichgewichte unter Verwendung einer Gruppenbeitragsmethode UNIFAC-Dortmund [Gmeh87] beschrieben. Zwischen Experiment und Berechnung besteht in weiten Bereichen eine gute Übereinstimmung.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch andere Modifikationen der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC. Weitere so genannte  $g^E$ -Modelle zur Berechnung von Phasengleichgewichten wie NRTL oder UNIQUAC konnten die Aufspaltung der ternären Mischungen in zwei flüssige Phasen nur unzureichend beschreiben.

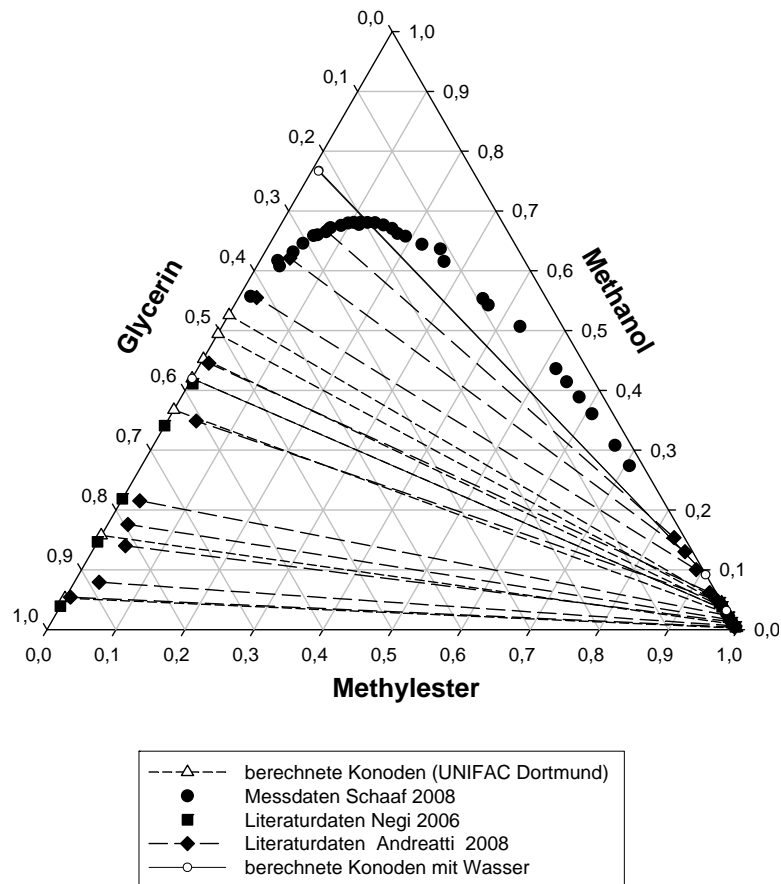
**Bild 3**

Ternäres Phasen-gleichgewicht für das System Methylester-Glycerin-Methanol bei 20 °C  
 Angaben in Massenanteilen [Kome95, Scha08, Zhou06]



**Bild 4**

Ternäres Phasen-gleichgewicht für das System Methylester-Glycerin-Methanol bei 60 °C  
 Angaben in Massenanteilen [Andr08, Negi06a, Negi06b, Scha08]



Eingetragen sind in die Diagramme auch zwei Konoden ( $\circ$ ), die für ein quaternäres System bestehend aus Methyloleat, Methanol, Glycerin und 1000ppm Wasser mit UNIFAC Dortmund berechnet wurden und auf eine Ausweitung der Mischungslücke im oberen Bereich hinweisen. In einer Veröffentlichung von [Kome95] wird bei Anwesenheit geringer Mengen Wasser (< 250 ppm) eine deutliche Vergrößerung der Mischungslücke des ternären Gemisches bestehend aus Methylester, Methanol und Glycerin beschrieben (gezeigt in Bild 3). Die Autoren postulieren sogar eine zweite Mischungslücke, für die es allerdings nach bisherigen experimentellen Untersuchungen und eigenen Modellrechnungen keinen Beleg gibt.

Da Wasser zu mindest in Spuren sowohl in den für die Veresterung eingesetzten Fetten und Ölen, als auch im Methanol vorhanden ist, sollte der Einfluss von Wasser auf das komplexe Phasenverhalten des Reaktionssystems in weiteren experimentellen Untersuchungen im Bereich hoher Methanolkonzentrationen aufgeklärt werden.

### 4.3 Stofftransport

In heterogenen Reaktionssystemen ist neben der Reaktionskinetik der Stofftransport sowohl an der Phasengrenze als auch in den jeweiligen Phasen geschwindigkeitsbestimmend für die Reaktion.

Disperse Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass sie aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen bestehen (disperse und kontinuierliche Phase). Im einfachsten Fall handelt es sich hierbei um eine hydrophile (polare) und eine lipophile (unpolare) Phase. In Emulsionen ist die disperse Phase fein in der kontinuierlichen Phase verteilt, wodurch eine große Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen vorliegt. [Schu89a, Schw96]

Die Verteilung der dispersen in der kontinuierlichen Phase lässt sich durch Rühren beeinflussen. Durch Scherung in turbulenter Strömung kann die Phasengrenzfläche vergrößert und damit der Stoffübergang zwischen den Phasen verbessert werden. Die Ausbildung der Scherfelder ist dabei von der Geometrie der Rührorgane (z. B. Propeller-, Schrägblatt- oder Ankerrührer) abhängig.

Ein Maß für die Güte der Durchmischung ist die mittlere Tröpfchengröße  $d_{32}$  der dispergierten Phase. Aus ihr lässt sich gemäß Gleichung 2.1 die volumenbezogene Phasengrenzfläche  $a_G$  als Quotient aus den Volumenanteilen  $\varphi_V$  und der mittleren Tröpfchengröße  $d_{32}$  zu

$$a_G = \frac{6 \cdot \varphi_V}{d_{32}} \quad (19)$$

bestimmen. [Mers80, Schu89a, Zlok99]

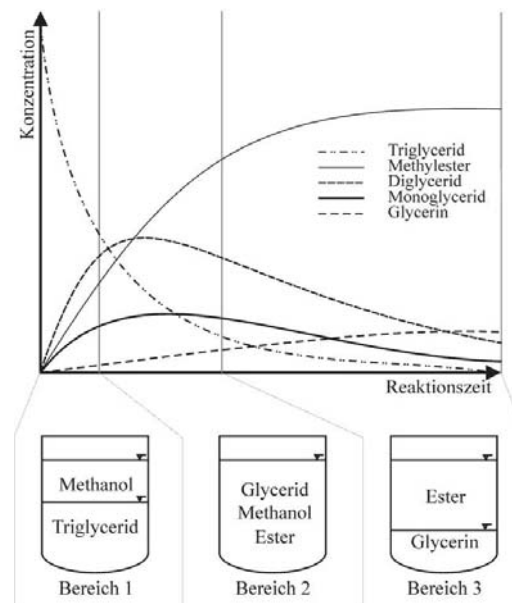
Ist eine Komponente  $i$  in beiden Phasen löslich, so kommt es zu Stofftransportvorgängen zwischen den Phasen über die Phasengrenze hinweg, wenn das Phasensystem nicht im Gleichgewicht ist.

Der volumenbezogene flüssigkeitsseitige Stoffdurchgangskoeffizient ( $K_{iP} \cdot a$ ) ist in der Regel abhängig von den Strömungsbedingungen im System (laminare oder turbulente Strömung), der mittleren Tröpfchengröße  $d_{32}$  der dispergierten Phase und den Stoffdaten des vorliegenden Stoffsystems.

Bei der Umesterung von Triglyceriden handelt es sich um eine heterogene flüssig-flüssig Reaktion. Die Edukte, Zwischenprodukte und Produkte bilden ein zweiphasiges Gemisch, wobei sich sowohl das Volumenverhältnis der Phasen als auch deren stoffliche Zusammensetzung mit fortlaufender Reaktion verändern. Für die Reaktion bedeutet die Zweiphasigkeit, dass die Einzelkomponenten nur an der Phasengrenze oder durch einen Phasenübergang von einer in die andere Phase miteinander reagieren können. Die Gesamtreaktion lässt sich in drei Teilbereiche einteilen (vgl. Bild 5).

#### Bild 5

Qualitative Darstellung des Reaktionssystems während der Umesterung von Triglyceriden (nach Schaaf (2008))



Zu Beginn der Reaktion (Bereich 1) liegt ein zweiphasiges Gemisch aus Triglyceriden und Alkohol vor. Das System ist in diesem Bereich der Reaktion durch die Transportwiderstände an der Phasengrenze Alkohol-Triglycerid begrenzt. Durch intensive Vermischung der Phasen kann die Phasengrenzfläche vergrößert (Tröpfchenbildung) und der Stoffaustausch begünstigt werden.

Mit der Bildung von Fettsäurealkylester und Glycerins als Reaktionsprodukte sowie Mono- und Diglyceriden (Partialglyceride) als Zwischenprodukte geht das System in einen „pseudo-homogenen“ Zustand über (Bereich 2). Grund hierfür ist die emulgierende Wirkung der Partialglyceride, die durch Senkung der Grenzflächenspannung verhindern, dass gebildete Tröpfchen wieder koaleszieren. Transportwiderstände sind in diesem Bereich zu vernachlässigen, weshalb die Reaktionsgeschwindigkeit hier maximal ist.

Die Konzentration der Partialglyceride (also der Emulgatoren) sinkt mit zunehmendem Reaktionsfortschritt, so dass die beiden nicht mischbaren Produktphasen (Fettsäurealkylester und Glycerin) wieder zwei separate flüssige Phasen ausbilden (Bereich 3). Der verbleibende Alkohol ist sowohl in der Esterphase als auch in der Glycerinphase löslich, während die nicht umgesetzten Triglyceride hauptsächlich in der Esterphase zu finden sind. Die

zumeist basischen Katalysatoren werden überproportional in die polare Glycerinphase gezogen. Da die Alkohol- und Katalysatormenge in der Esterphase für den Endumsatz der Reaktion maßgeblich ist, erfährt das System durch die ungünstige Verteilung wieder eine Limitierung durch Transportwiderständen an der Phasengrenze. [Chiu05, Nour97, Scha08, Turn05, Vice06]

In Reaktionssystemen mit hohen Anfangsgeschwindigkeiten ist der Bereich 1 durch die schnelle Bildung von Mono- und Diglyceriden als Zwischenprodukte zeitlich eng begrenzt. Im dritten Abschnitt strebt das System den Gleichgewichtszustand an, so dass die zeitliche Änderung der Konzentrationen der Einzelkomponenten gegen Null geht. Durch die Abnahme der Partialglyceridkonzentrationen bilden sich mit zunehmendem Reaktionsfortschritt zwei separate flüssige Phasen aus (Fettsäurealkylester und Glycerin); die Reaktion ist hier durch die ungünstige Verteilung von Alkohol (z. B. Methanol) und Katalysator auf die beiden Phasen stark verlangsamt. Für die Produktion ist insbesondere dieser letzte Teilabschnitt der Reaktion von großer Bedeutung, da sich dort entscheidet, ob ein Produkt die in der *EN 14214* geforderten Spezifikationen hinsichtlich des Ester- und Glyceridgehalts erfüllt.

Der Stofftransport bzw. die Verteilung von Methanol zwischen der Ester- und Glycerinphase wird in Laborrührreaktoren in Abhängigkeit von der Rührerart, der Rührerdrehzahl und der Temperatur untersucht.

Für die Versuche wird ein über eine Heizhaube temperierbarer Laborrührreaktor (Reaktionsvolumen 500 ml) eingesetzt (Bild 6). Die Durchmischung des Systems wird durch ein Rührwerk mit verschiedenen Rührorganen gewährleistet. Ein Rückflusskühler dient der Kondensation entstehender Methanoldämpfe. Die Probenahme erfolgt mit Hilfe von Mehrwegspritzen (5 ml).

**Bild 6**  
Versuchsaufbau zur  
Untersuchung des  
Stofftransports und der  
Reaktionskinetik



Gemäß der Stöchiometrie der Reaktion entstehen aus 100 kg Triglyceriden und 10 kg Methanol ebenfalls 100 kg Fettsäuremethylester und 10 kg Glycerin. Entsprechend dem Massenverhältnis der Produkte (10:1) werden für alle Versuche jeweils 60 g Fettsäuremethylester (B100) und 6 g Glycerin in den Reaktor eingewogen. Das Gemisch wird unter Rühren erhitzt. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, erfolgt die Zugabe einer definierten Menge Methanol (stöchiometrisch oder überstöchiometrisch). Die Probenahme erfolgt nach definierten Zeitabschnitten. Nach 45 Minuten wird

der Versuch beendet. Insgesamt erfordert jeder Versuch die folgenden Arbeitsschritte:

- Injektion von Methanol in das nicht-reagierende Zweiphasensystem
- zeitliche Beprobung und Methanol-Analyse in der Biodiesel-Phase
- Bestimmung der Methanol-Konzentration in der Glycerin-Phase mittels Massenbilanz unter Berücksichtigung einer gesättigten Methanol-Dampf-Phase.

Die variierten Reaktionsparameter sind Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5:** Reaktionsparameter (Stofftransport)

Parameter	Bedingungen
Reaktionstemperatur, °C)	25, 60, 65
Rührorgan	Propellerrührer, Blattrührer
Rührerdrehzahl, 1/min	100, 200, 300
Methanolmenge, g	3, 9
Reaktionszeit, Min	45, 60
Probenahme, Min	10, 30, 45

Die Variation des Rührorgans hat in der verwendeten Laboranlage keinen signifikanten Einfluss auf den Stofftransport, da in dem verhältnismäßig kleinen Flüssigkeitsvolumen von 500 ml sowohl mit primär axial als auch primär radial fördernden Rührertypen ein ähnliches Mischverhalten erzielt wird.

Aus den experimentellen Daten lassen sich mittels der Gleichgewichtskonzentrationen zum Ende des Versuchs die entsprechenden Verteilungskoeffizienten bestimmen. Mit einem numerischen Optimierungsverfahren erfolgt eine Anpassung der experimentell ermittelten Zeitverläufe an die Modellgleichung (9), wodurch der Modellparameter ( $K_{i,p} \cdot a$ ) quantifiziert wird.

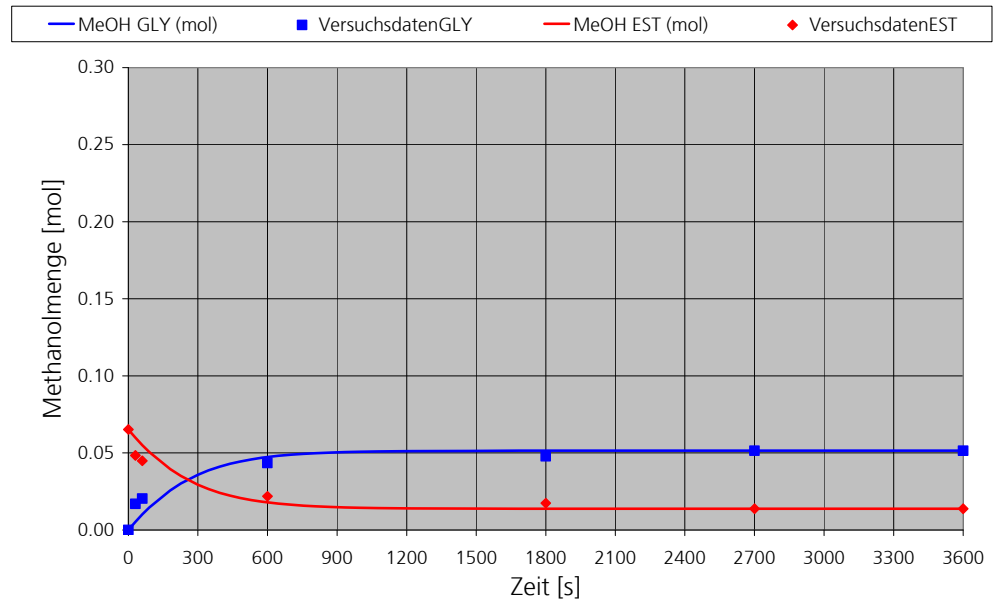
**Tabelle 6:** Ergebnisse zum Stofftransport

Versuchsbezeichnung	Drehzal [rpm]	Methanol [g]	$K^* = \kappa^* \cdot \frac{v_{pol}}{v_{npol}} = \frac{x_{i,pol}^*}{x_{i,npol}^*}$ [1]	$(K_{i,pol} \cdot a)$ [s <sup>-1</sup> ]
B1	100	3	6.9	1.0 E-04
B2	200	3	7.1	1.1 E-04
B3	300	3	7.8	1.5 E-04
B1x	100	9	1.9	5.9 E-04
B2x	200	9	2.2	4.3 E-04
B3x	300	9	1.9	3.5 E-04

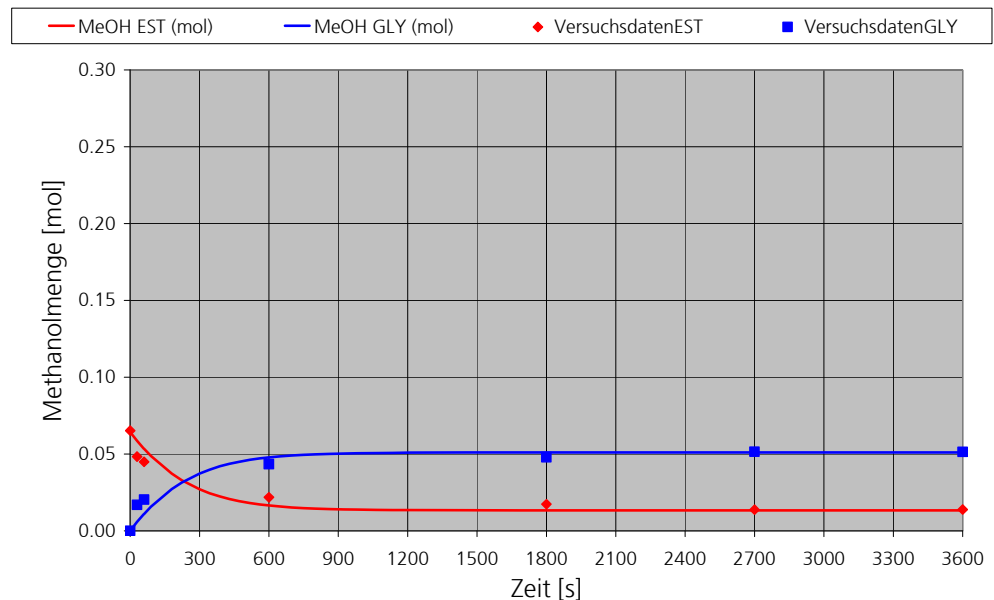
In den Darstellungen Bild 7 bis Bild 12 sind für ausgewählte Versuche mit dem Propellerrührer die experimentellen Ergebnisse der Untersuchungen in Form einer Molmengen-Zeit-Kurve dargestellt. Ebenso sind die gemäß Gl. (9) berechneten Verläufe eingezeichnet. Tabelle 6 fasst die zugehörigen experimentell ermittelten Werte des Verteilungskoeffizienten im Gleichgewichtszustand und die an die Modellgleichung (9) angepassten volumenspezifischen Stoffdurchgangskoeffizienten zusammen.

**Bild 7**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase  
 $T = 65^\circ\text{C}$   
 $n = 100 \text{ rpm}$   
 $m_{\text{MeOH}} = 3 \text{ g}$

**Bild 8**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase  
 $T = 65^\circ\text{C}$   
 $n = 200 \text{ rpm}$   
 $m_{\text{MeOH}} = 3 \text{ g}$





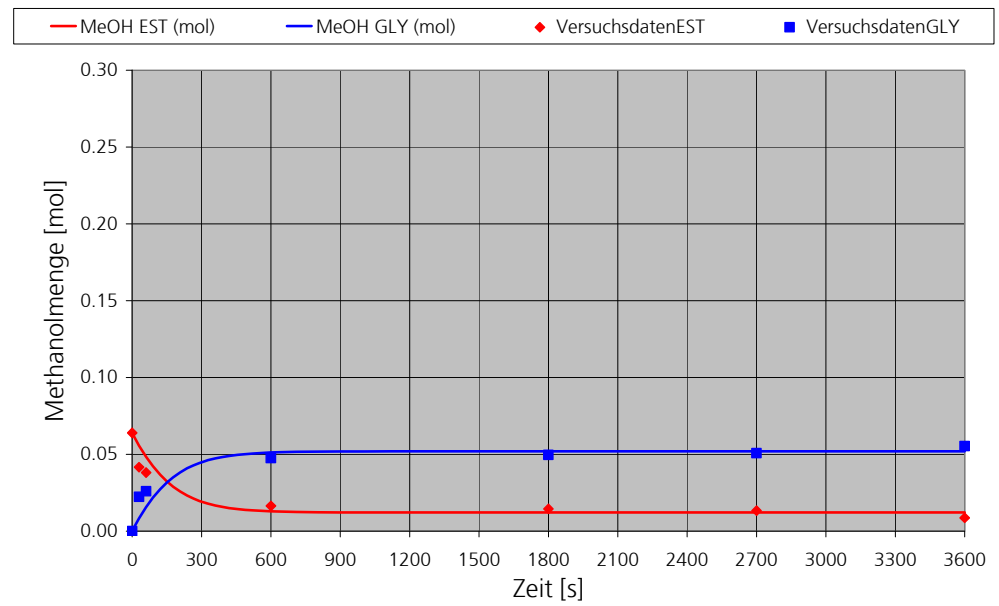
**Bild 9**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase

$T = 65^\circ\text{C}$

$n = 300 \text{ rpm}$

$m_{\text{MeOH}} = 3 \text{ g}$

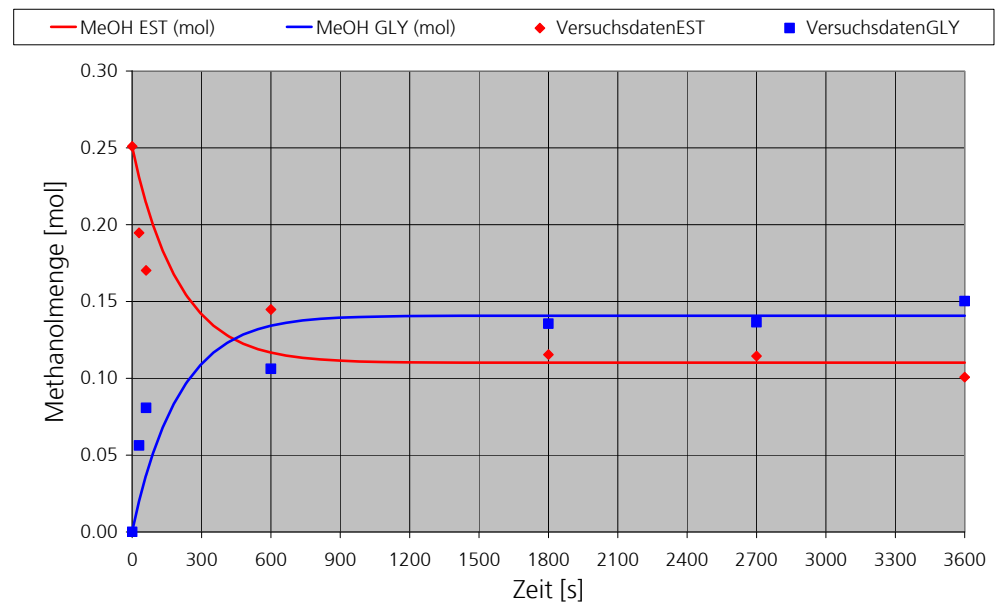
**Bild 10**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase

$T = 65^\circ\text{C}$

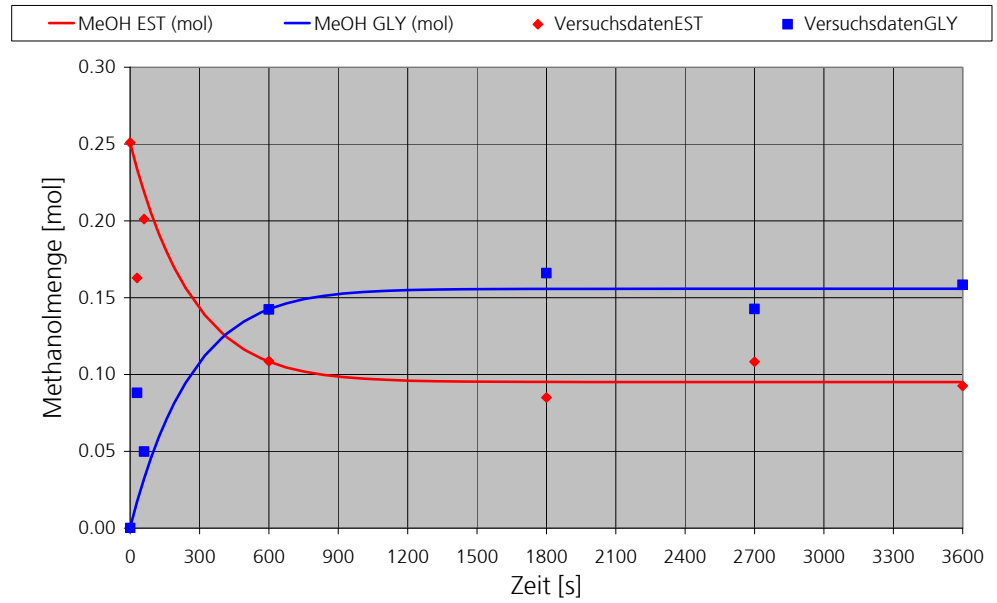
$n = 100 \text{ rpm}$

$m_{\text{MeOH}} = 9 \text{ g}$

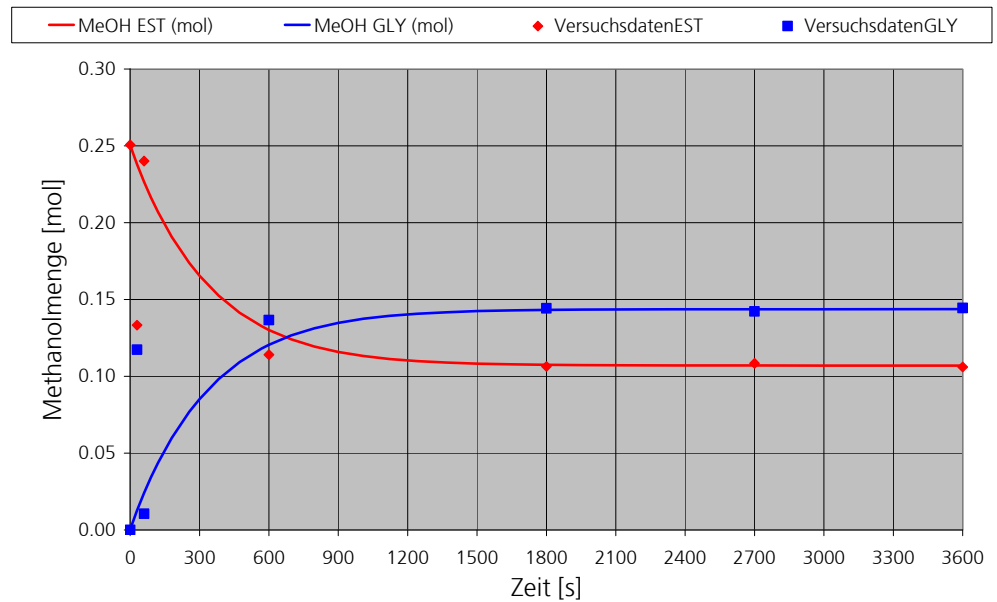


**Bild 11**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase  
 $T = 65^\circ\text{C}$   
 $n = 200 \text{ rpm}$   
 $m_{\text{MeOH}} = 9 \text{ g}$

**Bild 12**

Stofftransport von Methanol zwischen Ester- und Glycerinphase  
 $T = 65^\circ\text{C}$   
 $n = 300 \text{ rpm}$   
 $m_{\text{MeOH}} = 9 \text{ g}$



## 4.4 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion und gegebenenfalls mit chemisch-physikalischen Vorgängen wie Diffusion oder Stofftransport. Sie ermöglicht ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus und erleichtert die Auslegung großtechnischer Prozesse. Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist abhängig von äußeren Einflussfaktoren wie der Konzentration der Reaktanten, dem Druck, der Temperatur und der Art und Konzentration des Katalysators. In homogenen Systemen ist die Geschwindigkeit der Reaktion lediglich von der Kinetik bestimmt, für heterogene Reaktionssysteme sind außerdem noch die Einflüsse von Diffusion, Stofftransport oder Adsorption zu berücksichtigen.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsabhängig ist, verändert sie sich mit fortschreitender Reaktionszeit; hohe Konzentrationen der Reaktanten bedeuten hohe Reaktionsgeschwindigkeiten.

Für reversible Gleichgewichtsreaktionen wird zwischen dem Zeitgesetz für die Hinreaktion  $v_1$  (Bildung) und Rückreaktion  $v_{-1}$  (Zerfall) unterschieden. Ist das chemische Gleichgewicht erreicht, sind die beiden Geschwindigkeiten gleich groß. Der Quotient aus den Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Zerfall entspricht der Gleichgewichtskonstanten  $K$  des Massenwirkungsgesetzes.

Neben der Konzentration der Komponenten ist die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Temperatur abhängig. Bei nahezu allen Reaktionen nimmt die Geschwindigkeit mit steigender Temperatur zu, bereits eine Erhöhung der Temperatur um 10 K führt nach der van't-Hoff'schen Regel zu einer Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit. Der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Temperatur  $T$  wird durch das Arrhenius-Gesetz beschrieben:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (20)$$

$E_A$  ist dabei die Aktivierungsenergie und  $R$  die Gaskonstante.  $A$  stellt einen für die jeweilige Reaktion charakteristischen Faktor dar, der sich aus der Kollisionsfrequenz und einem sterischen Anteil, der abhängig von der Struktur der Reaktanten ist, zusammensetzt.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hängt exponentiell von der Temperatur  $T$  ab. Bereits kleine Änderungen der Temperatur resultieren in großen Änderungen der Reaktionskonstante  $k$  und somit der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei niedrigen Temperaturen ist dieser Effekt noch deutlicher ausgeprägt als bei höheren. Die benötigte Aktivierungsenergie hat insbesondere im Bereich hoher Aktivierungsenergien einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, hier führen ebenfalls bereits kleine Temperaturänderungen zu großen Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit. Reaktionen mit niedrigen Aktivierungsenergien sind wesentlich weniger temperaturabhängig. [Atki06, Denb71, Leve62, Wedl04]

Die Geschwindigkeit der Umesterungsreaktion wird durch das Phasenverhalten, die chemische Kinetik und die Kombination der einzelnen Reaktionsschritte beeinflusst. Die Reaktion wird damit sowohl durch chemische (kinetische) als auch durch physikalische Effekte beeinflusst. Die

Kinetik der basisch katalysierten Umesterungsreaktion kann entweder empirisch oder deterministisch bestimmt werden.

Empirische Ansätze beruhen ausschließlich auf der Korrelation experimenteller Daten [Free86, Send04, Tess05]. Deterministische oder physikalisch-chemisch begründete Ansätze basieren auf dem Mechanismus der basisch katalysierten Reaktion und entwickeln ein kinetisches Modell unter Beachtung möglicher Vor- und Rückreaktionen und der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes [Kome02, Vice05, Vice06]. Vor- und Rückreaktionen der Alkoholyse sind jeweils Reaktionen zweiter Ordnung. Verschiedene Autoren berücksichtigen in ihren Arbeiten zusätzlich Nebenreaktionen (z. B. die Verseifung), die zu einem deutlich komplexeren kinetischen Modell führen [Free86, Kome02].

Zur Verfolgung des Reaktionsfortschritts werden in definierten zeitlichen Abständen Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und ihre Zusammensetzung wird analysiert. Die Vorhersagegenauigkeit dieser Ansätze ist begrenzt, da sie die Heterogenität des Reaktionssystems vernachlässigen und somit lediglich den Einfluss kinetischer Effekte berücksichtigen [Kome02, Vice05, Vice06]. Limitierende Faktoren der Modelle sind dabei besonders Stofftransportwiderstände und die Verteilung der Reaktanten zwischen der Alkylester- und der Glycerinphase. Der Einfluss von Stofftransport und Verteilung wurde bislang nur über empirische Effektivitätsfaktoren berücksichtigt [Tess05, Turn05].

Die Intensivierung des Stofftransports durch effektives Vermischen kann den Einfluss limitierender Transportprozesse vermindern.

Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs einer Reaktion oder der Reaktionskinetik verbessert das Verständnis für den Reaktionsmechanismus und erleichtert die Auslegung technischer Prozesse. Für Umsetzungen mit mehreren sukzessiven Teilreaktionen liefert sie außerdem Aufschluss darüber, welche Teilreaktion die langsamste ist, also die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt. Die Interpretation der Teilreaktionen ist über die zeitliche Konzentrationsverfolgung (Probenahme) möglich.

Die Untersuchungen erfolgen in einem 500 ml-Rührreaktor, der experimentelle Aufbau entspricht dabei dem in Abschnitt (Bild 6) beschriebenen.

Nach Vorlage der Edukte (Öl und Alkohol) wird das Gemisch unter Rückfluss temperiert und nach Zugabe des Katalysators (Guanidincarbonat bzw. dem Referenzkatalysator Natriummethylat) nach definierten Zeitabschnitten beprobt (Probenvolumen 5 ml). Innerhalb der ersten 15 Reaktionsminuten werden die Zeitabstände zwischen den Probenahmen klein gewählt, um eine möglichst detaillierte Aufnahme des anfänglichen Konzentrationsverlaufs zu erhalten. Die Reaktion wird zum Messzeitpunkt durch direktes Kühlen der entnommenen Proben mit Eiswasser gestoppt. Nach der Entfernung des überschüssigen Methanols mit einem Vakuum-Rotationsverdampfer wird die Zusammensetzung der Alkylesterphase analysiert.

Die chemische Analyse der Proben erfolgt mittels Gaschromatographie. Zur Bestimmung des Methylestergehalts wird die Esterphase nach DIN EN 14103<sup>3</sup> [Din03a] analysiert. Das darin beschriebene Prüfverfahren ist für Methylester mit einer Kettenlänge von C<sub>14</sub> bis C<sub>24</sub> anwendbar. Der prozentuale Fettsäuremethylestergehalt wird dabei gaschromatographisch mittels eines internen Standards (Methylheptadecanoat) bestimmt.

Die Bestimmung des freien und Gesamtglycerins sowie der Mono-, Di-, Triglyceride und des Glycerins erfolgt gemäß DIN EN 14105<sup>4</sup> [Din03b]. Das Glycerin sowie die Mono-, Diglyceride werden in die besser flüchtigen silylierten Derivate durch Zugabe von N-Methyl-N-Trimethylsilyltrifluoracetamid (MSTFA) in Gegenwart von Pyridin umgesetzt. Die Analyse der silylierten Derivate erfolgt mittels Gaschromatographie über zwei interne Standards (1,2,4-Butantriol für die Bestimmung von freiem Glycerin; 1,2,3-Tricaproylglycerin (Tricaprin) für die Bestimmung der Glyceride (Mono-, Di- und Tri-)).

Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen und die eingesetzten Mengen der einzelnen Komponenten ist in Tabelle 7 zu finden.

Da es sich bei dem vorliegenden Gemisch um ein zweiphasiges System mit einer hydrophilen und einer lipophilen Phase handelt, muss bei der Beprobung eine gleichmäßige Entnahme aus beiden Phasen gewährleistet werden. Ausreichendes Rühren (Drehzahl 300-400 U/min) gewährleistet eine gute Durchmischung der Phasen und damit eine repräsentative Probenahme. Die Wiederholbarkeit der Probenahme wurde im Vorfeld untersucht und konnte bestätigt werden.

In den Bild 13 bis Bild 16 sind simulierte und experimentelle Daten gemäß der in Tabelle 7 aufgeführten Versuchsbedingungen dargestellt. Die aus einer Parameteranpassung gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Versuchsbedingungen

Versuchsbezeichnung	T °C	Öl, MeOH g	Katalysator
R1.1	50	900, 225	Na-Methylat
R1.2	65	900, 225	Na-Methylat
R2.1	50	900, 225	Guanidincarbonat
R2.2	65	900, 225	Guanidincarbonat

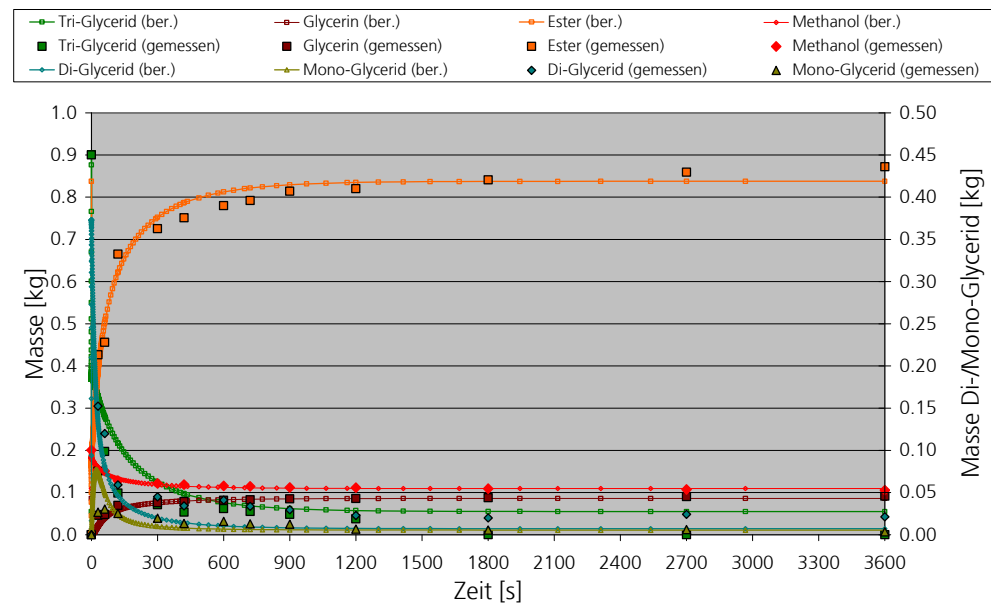
<sup>3</sup> DIN EN 14103: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Estergehaltes und des Gehalts an Linolsäure-Methylester

<sup>4</sup> DIN EN 14105: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Gehaltes an freiem und Gesamtglycerin und an Mono-, Di- und Triglyceriden (Referenzmethode)

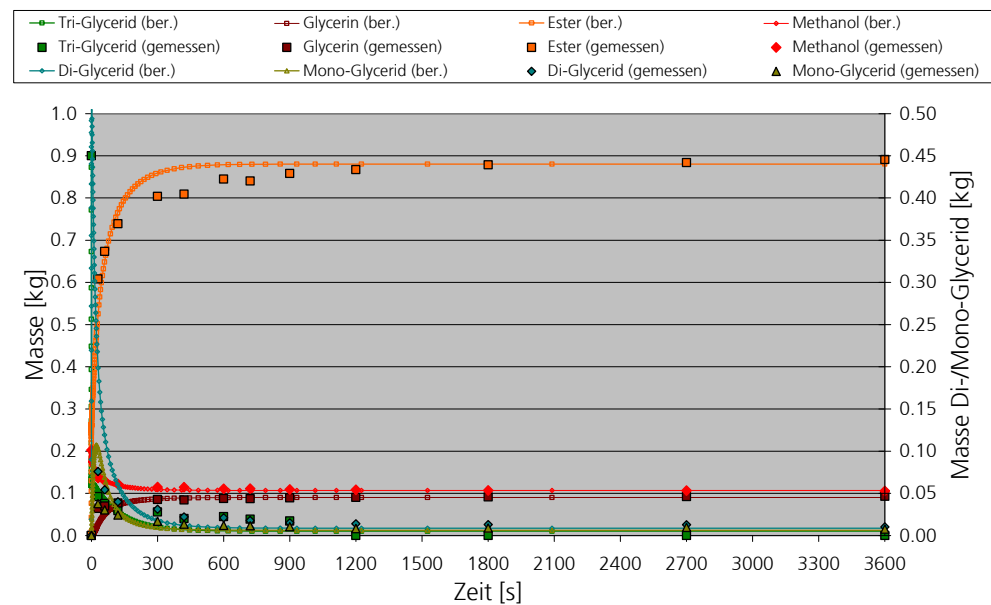
**Tabelle 8:** Angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in  $[m^3 mol^{-1} s^{-1}]$

Versuchsbez.	$k_1$	$k_{1'}$	$k_2$	$k_{2'}$	$k_3$	$k_{3'}$
R1.1	0.7 e-1	0.4 e-1	1.0 e-5	9.0 e-6	1.0 e-5	2.0 e-7
R1.2	1.2 e-1	1.6 e-1	1.0 e-5	9.0 e-6	1.0 e-5	2.0 e-7
R2.1	1.1 e-7	1.0 e-7	2.1 e-7	9.0 e-7	1.1 e-6	1.0 e-8
R2.2	2.4 e-7	1.0 e-7	4.0 e-7	9.0 e-7	1.1 e-6	1.0 e-8

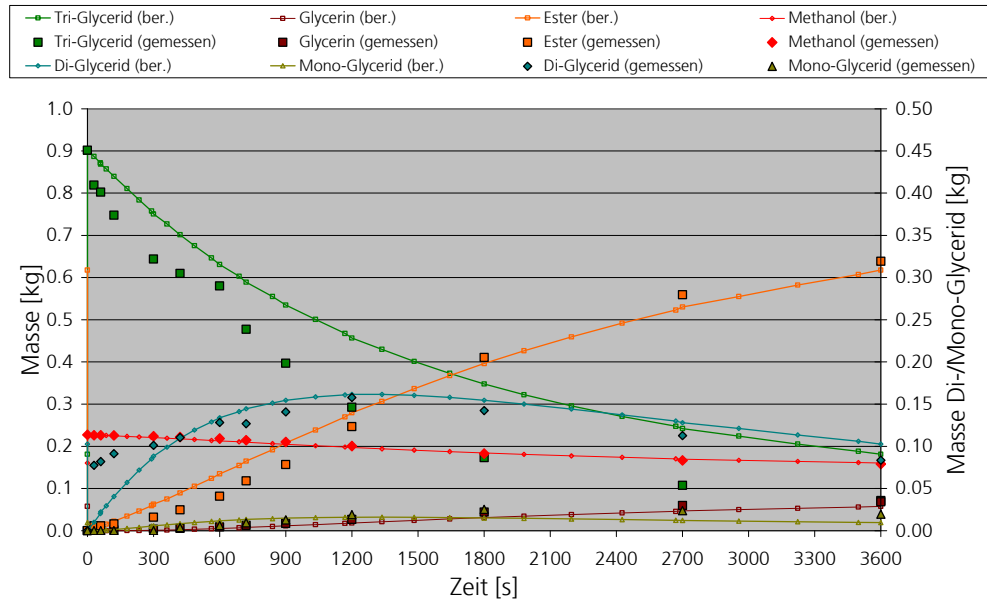
**Bild 13**  
Versuch R1.1  
Na-Methylat  
T = 50°C



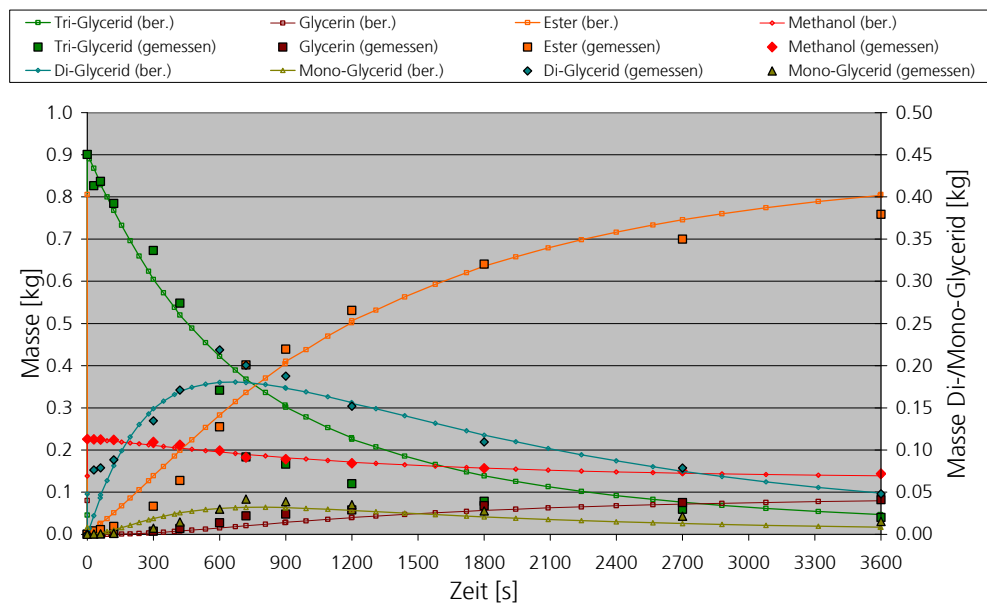
**Bild 14**  
Versuch R1.2  
Na-Methylat  
T = 65°C



**Bild 15**  
 Versuch R2.1  
 Guanidincarbonat  
 T = 50°C



**Bild 16**  
 Versuch R2.1  
 Guanidincarbonat  
 T = 65°C



## 4.5 Implementierung und Validierung

Das Stoffbilanzsystem lässt sich aus den unter 4.1 aufgeführten Modellgleichungen konstruieren. Mit der willkürlichen Wahl  $p = \text{»nicht-polare Phase (npol)«}$  und  $p' = \text{»polare Phase (pol)«}$  ergeben sich jeweils für eine Komponente  $i$  die folgenden zwei Stoffbilanzgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{i,npol}}{dt} = & +x_{i,npol}^{in} \cdot \frac{\dot{M}_{npol}^{in}}{\tilde{M}_{npol}^{in}} \\ & - x_{i,npol} \cdot \frac{M_{npol} \cdot (\dot{M}_{npol}^{in} + \dot{M}_{pol}^{in})}{(M_{npol} + M_{pol}) \cdot \tilde{M}_{npol}} \\ & - (K_{i,pol} \cdot a) \cdot (V_{npol} + V_{pol}) \cdot \left( \frac{\gamma_{i,npol} \cdot \nu_{npol}}{\gamma_{i,pol} \cdot \nu_{pol}} \cdot c_{i,npol} - c_{i,pol} \right) \\ & + V_{npol} \cdot (v_{i,r=1} \cdot \dot{R}_1 + v_{i,r=2} \cdot \dot{R}_2 + v_{i,r=3} \cdot \dot{R}_3) \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{i,pol}}{dt} = & +x_{i,pol}^{in} \cdot \frac{\dot{M}_{pol}^{in}}{\tilde{M}_{pol}^{in}} \\ & - x_{i,pol} \cdot \frac{M_{pol} \cdot (\dot{M}_{npol}^{in} + \dot{M}_{pol}^{in})}{(M_{npol} + M_{pol}) \cdot \tilde{M}_{pol}} \\ & + (K_{i,pol} \cdot a) \cdot (V_{npol} + V_{pol}) \cdot \left( \frac{\gamma_{i,npol} \cdot \nu_{npol}}{\gamma_{i,pol} \cdot \nu_{pol}} \cdot c_{i,npol} - c_{i,pol} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

Die in den Gleichungen enthaltenen intensiven Zustandsgrößen  $x_i$  und  $c_i$  lassen sich aus den Bilanzgrößen  $N_i$  ableiten,

$$x_{i,p} = \frac{N_{i,p}}{\sum N_{i,p}}, \quad c_{i,p} = \frac{N_{i,p}}{V_p} \quad \text{mit} \quad V_p = \sum N_{i,p} \cdot \sum x_{i,p} \cdot \nu_{i,p}. \quad (23)$$

Da die im Rahmen des Projektes im Labor durchgeführten Reaktionen stets unter (quasi) isothermen und isobaren Bedingungen ablaufen, wird auf eine Energie- und Impulsbilanz verzichtet.

Generell sind reaktionstechnische Systeme orts- und zeitabhängig sowie durch Diffusionsvorgänge geprägt, was in der mathematischen Beschreibung zu nicht-linearen partiellen Differentialgleichungssystemen führt. Das hier formulierte Modellgleichungssystem impliziert aufgrund der gewählten Zellenstruktur bereits eine Ortsdiskretisierung des Bilanzraums. Es besteht somit aus einem System gewöhnlicher zeitabhängiger Differentialgleichungen (DE-System).

Für die effiziente numerische Integration eines DE-Systems ist eine automatische Steuerung der Zeitschrittweite hinsichtlich der Stabilität bzw. Konvergenz des Verfahrens von besonderer Bedeutung. Die Zeitschrittweite ist in der Größenordnung der kleinsten Zeitkonstanten zu wählen, was insbesondere bei der Modellierung chemischer Reaktionen problematisch ist, da sich im Bilanzraum manche Spezies schnell und andere langsam verändern. Ein solches System wird als »steif« bezeichnet. Als Maß für die Steifheit des



wird allgemein das Verhältnis der Realanteile der Eigenwerte des Differentialgleichungssystems herangezogen [Diet92].

Oftmals sind zusätzliche (implizite) algebraische Gleichungen mit in das Modellgleichungssystem aufzunehmen, z. B. Neben- oder Schließbedingungen. Das DE-System geht dann in ein differential-algebraisches System (DAE-System) über. Dieses kann in der quasilinear-impliziten Form geschrieben werden als

$$B(t,y) \cdot y' = f(t,y). \quad (24)$$

Dabei sind  $y$ ,  $y'$  und  $F$  Vektoren und  $t$  die Zeit. Die Matrix  $B$  ist in vielen praktischen Fällen dünn besetzt und in der Regel singular. Eine Typeneinteilung der impliziten Systeme und einen kurzen Überblick über DAE Systeme findet man in [Stoe00] und [Bren96].

Zur numerischen Lösung von DAE-Systemen stehen verschiedene Software-Pakete zur Verfügung. Im Projekt wurde aufgrund seiner Eignung und bestehender Erfahrungen das Solver-Paket Limex des Konrad-Zuse-Zentrums benutzt, dessen Quellcode für Forschungs- und Entwicklungsarbeiten frei zugänglich ist. In Limex ist ein Extrapolationsverfahren zur automatischen Schrittweitensteuerung in effizienter Weise mit der semi-impliziten Euler-Diskretisierung verbunden. Das führt zu einem insgesamt sehr robusten Lösungsverfahren, das auch für steife Systeme geeignet ist.

Da es sich bei dem verwendeten Solver um einen Fortran77-Source-Code handelt, wurde das gesamte Rechenmodell ebenfalls in Fortran implementiert (ANSI-Fortran90-Standard).

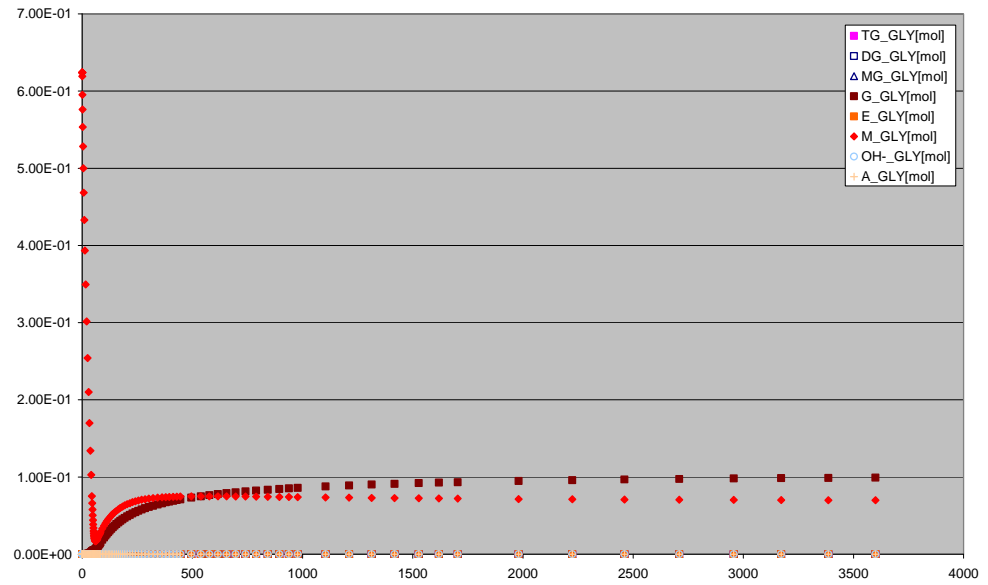
Die Implementierung umfasst auch verschiedene Algorithmen zur nicht-linearen Regression (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Als Option lassen sich mit diesen Verfahren und in Kombination mit der Modellimplementierung Modellparameter an Messdaten anpassen, bspw. Stoffdurchgangs- oder Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten.

Zur Verifizierung des mathematischen Modells wurde ein in der Literatur [Vice05] beschriebenes zweiphasiges Reaktionssystem berechnet und mit den entsprechend veröffentlichten Daten verglichen. In Tabelle 9 sind die verwendeten publizierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengefasst. Bild 17 und Bild 18 zeigen die berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe unter Annahme der in Abschnitt ermittelten Stoffdurchgangskoeffizienten. Die aus beiden Phasen gemittelten Konzentrationswerte sind für drei Komponenten in Bild 19 dargestellt und mit den verfügbaren publizierten Daten verglichen. Demnach gelingt die Abbildung von Literaturdaten mit der entwickelten Modellformulierung gut.

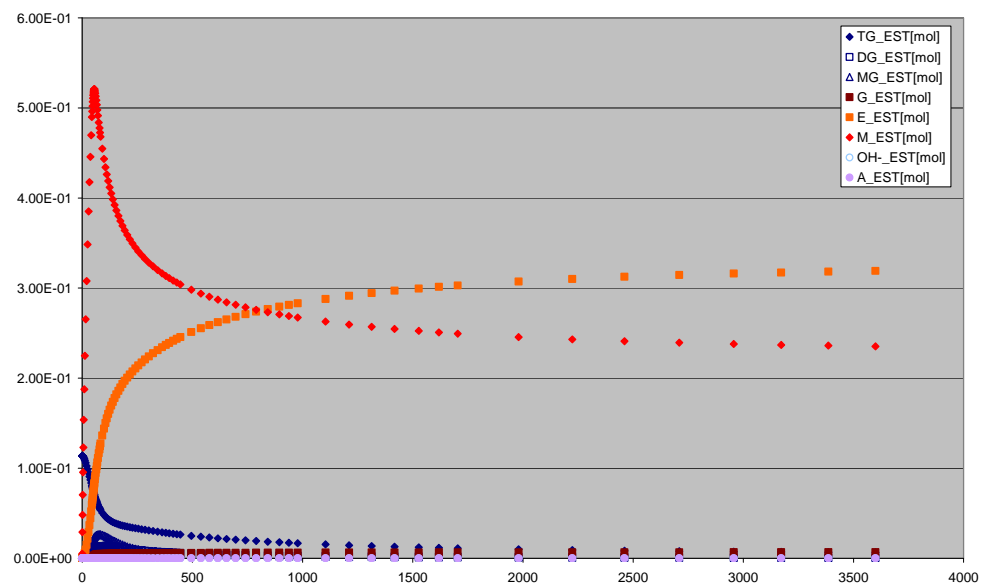
**Tabelle 9:** Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten nach [Vice05]

$[m^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}]$	$k_1$	$k_{1'}$	$k_2$	$k_{2'}$	$k_3$	$K_{3'}$
[Vice05, Fig. 7]	3.33 e-06	1.63 e-05	2.78 e-05	3.63 e-05	4.50 e-06	1.83 e-07

**Bild 17**  
Simulation polare Phase

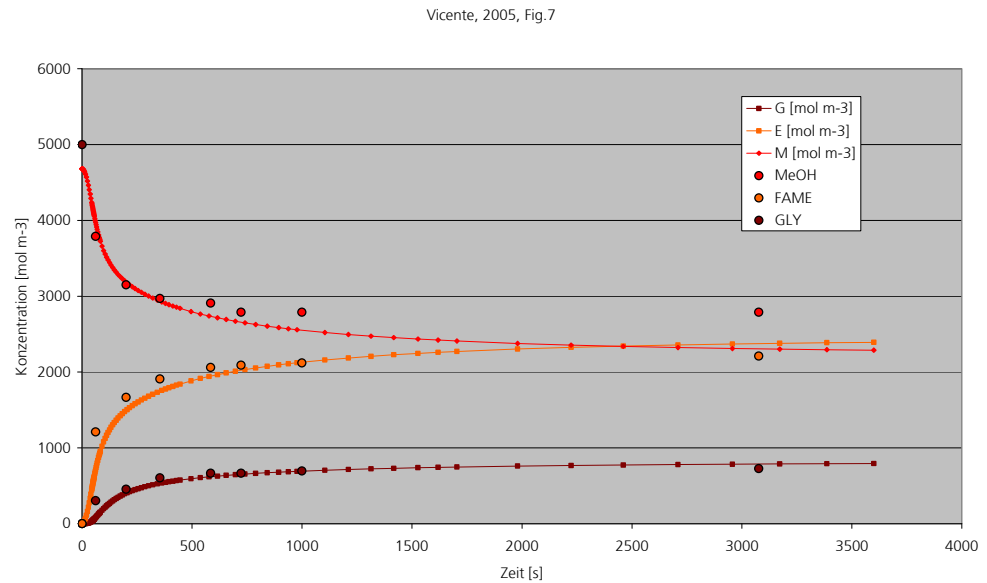


**Bild 18**  
Simulation unpolare Phase



**Bild 19**

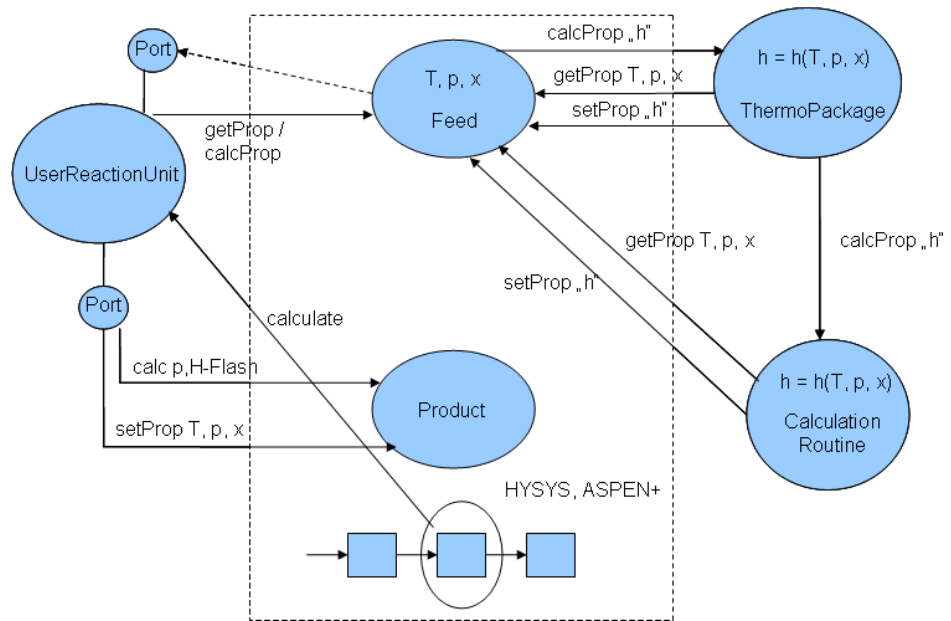
Vergleich der über  
beiden Phasen  
gemittelten Daten mit  
Literaturwerten



Das als Anfangswertproblem eines DAE-Systems formulierte und implementierte Modell liefert mit dem zeitabhängigen Verlauf der Bilanzgrößen mehr Information, als für ein stationär arbeitendes Prozesssimulationsprogramm erforderlich ist. Da der Lösungsalgorithmus sehr effizient und zeitsparend arbeitet, wird die entwickelte Implementierung genutzt und mit einer CAPE-OPEN-Schnittstelle versehen. Die Simulationszeit ist so lang zu wählen, dass bis in den stationären Zustand »hinein gerechnet« wird. Die CAPE-OPEN-Schnittstelle ist eine C++-Implementierung, die gemäß »CO Thermo 0.90 Spec, 2001« entwickelt wurde. CAPE-OPEN ist ein einheitlicher, offener und kostenloser Multiplattform-Standard zur Verknüpfung von Softwarekomponenten speziell zur Simulation von chemischen Prozessen. Weitere Information hierzu findet sich unter [www.colan.org](http://www.colan.org).

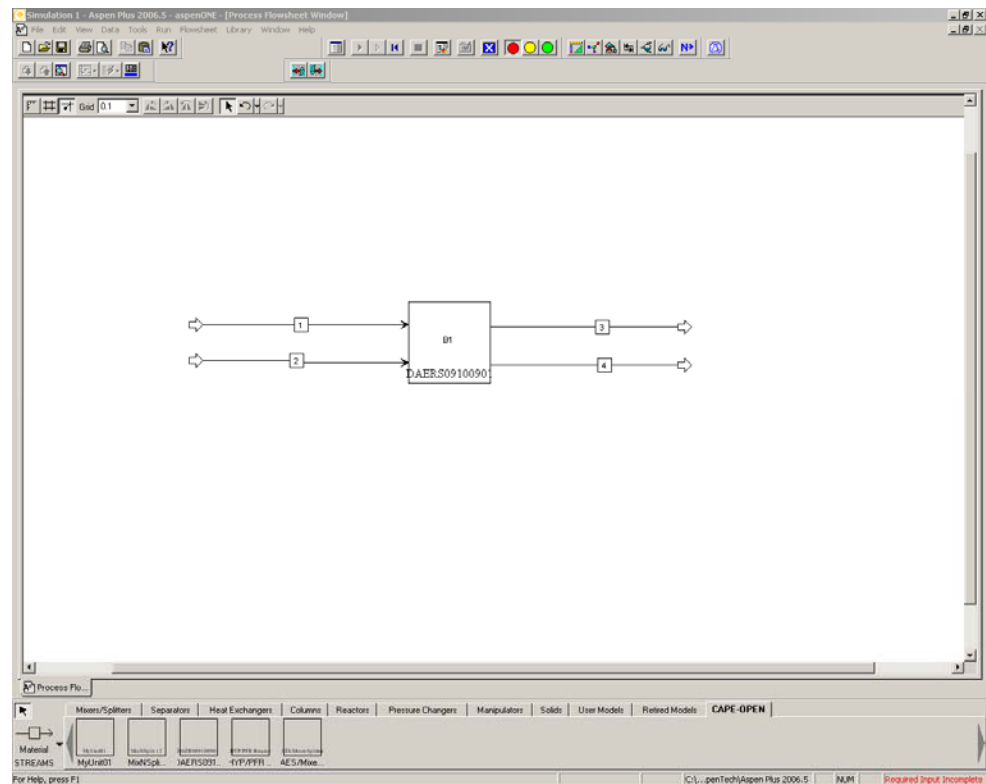
Bild 20 zeigt beispielhaft die Verknüpfung einer Simulationssoftware (bspw. ASPEN+ oder HYSYS) mit einer externen, in der Peripherie angeordneten Modelleinheit, einer Berechnungsroutine bzw. einem ThermoPackage unter Verwendung von CAPE-OPEN-Schnittstellen.

**Bild 20**  
Verknüpfung einer CAPE-OPEN-Schnittstelle



Die im Rahmen dieses Projektes entwickelte Schnittstelle ist zwar flexibel, jedoch prototypisch und speziell an dieses Projekt angepasst. Sie ist mit einer determinierten Stoffkomponentenliste ausgestattet, entsprechend Tabelle 4. Das im Prozesssimulationsprogramm sichtbare Modul ist mit vier Stoffströmen zu verbinden, jeweils ein Molenstrom für die unpolare und polare Phase in Ein- und Austritt. Die molare Zusammensetzung der Eintrittsströme ist vorzugeben.

**Bild 21**  
Einbindung der CAPE-OPEN-Schnittstelle in das Prozesssimulationsprogramm Aspen Plus



Zur Vorbereitung der Implementierung des oben beschriebenen Reaktormodells wird zunächst der Herstellungsprozess von Biodiesel mit Hilfe eines Prozesssimulationsprogramms abgebildet. Zum Einsatz kommt das Programm ASPEN PLUS in der Version 6.5. Als Reaktormodell für den Veresterungsreaktors wird für diese Voruntersuchungen ein Reaktor mit vorgegebenem Umsatz (RSTOIC Modell) eingesetzt. Die Modellierung des Reaktors erfolgt durch die Festlegung des Umsatzes der Hauptreaktion der Biodieselherstellung, d.h. der Umsetzung von Öl/ Fett mit Methanol zu Biodiesel und Glycerin. Das Reaktormodell arbeitet mit einfachen Massen- und Enthalpiebilanzen. Stofftransportvorgänge und kinetische Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten werden dabei nicht berücksichtigt.

In zahlreichen Modellrechnungen werden unterschiedliche Aufarbeitungsstrategien der aus dem Reaktor austretenden Produkte untersucht. Neben dem Erreichen der geforderten Reinheit der Produkte Glycerin und Biodiesel, stellt die Rückführung von überschüssigem Methanol in den Prozess einen weiteren wichtigen Aspekt der Modellrechnungen dar. Um eine möglichst große Flexibilität des Aufarbeitungsprozesses zu gewährleisten, werden unterschiedliche Umsatzgrade im Veresterungsreaktor und Änderungen in der Zusammensetzung der Reaktanten angenommen und deren Einfluss auf die Produktqualitäten und die Auslegungsdaten der Apparate untersucht.

Eine geeignete Verfahrensvariante, die die vorgegebenen Ziele der Modellierung:

- Erfüllen der geforderten Produktspezifikationen
- Minimierung der Verluste an Reaktanten
- Optimierung des Verbrauchs von Betriebsmitteln

erreicht, wird als Basis für die im Folgenden beschriebene Implementierung des für die Herstellung von Biodiesel entwickelten Reaktormodells eingesetzt

Das in FORTRAN entwickelte Reaktormodell wird in eine Simulationsumgebung implementiert. Das Modell liefert einen zeitabhängigen Verlauf der Bilanzgrößen. Mit Hilfe einer CAPE-OPEN-Schnittstelle wird das Reaktormodell an die Simulationsoberfläche angebunden. Als Prozesssimulationsprogramm für die Einbindung des entwickelten Reaktormodells wurde Aspen Plus in der Version 6.5 verwendet.

Während der Simulation greift Aspen Plus über die CAPE-OPEN-Schnittstelle auf die Unterprogramme zu, die den Veresterungsreaktor abbilden. Die Unterprogramme werden in einem bestimmten Verzeichnis auf der Festplatte des Computers abgelegt. Dabei muss für diese prototypische Entwicklung eine feste Verzeichnisstruktur eingehalten werden. Durch einen geeigneten Eintrag in der Registrierung des Computers werden die Unterprogramme (dll) des Reaktormodells angemeldet. Diese Registrierung erfolgt auf der Befehlsebene des Betriebssystems des Computers. Die Befehle zur Registrierung sind spezifisch für jedes Betriebssystem.

Um in allen Aspen Plus Anwendungen zur Verfügung zu stehen, muss für das entwickelte Reaktormodell ein sogenanntes „CAPE OPEN UNITOPERATION MODELL“ in der Benutzeroberfläche eingerichtet werden. Mit diesem

Werkzeug kann das Reaktormodell in jede beliebige Prozesssimulation eingebunden werden.

Die in AP2 modellierten Phasengleichgewichte dienen als Randbedingung für Beschreibung der Stofftransportvorgänge während der Reaktion und als Basis der Simulation des Gesamtprozesses zur Herstellung von Biodiesel.

Der Prozess wird für die Verarbeitung von 1050 kg/h Öl mit einer Restfeuchte von 200ppm Wasser ausgelegt. In der folgenden Tabelle 10 sind die bei der Simulation berücksichtigten Einzelkomponenten zusammengestellt. Die Oleine und Methyloleat stehen als Pseudokomponenten stellvertretend für die bei der Biodieselherstellung auftretenden Edukte, Zwischenprodukte und Endprodukte.

**Tabelle 10:** Betrachtete Komponenten im Rahmen der Modellimplementierung

Komponente	Summenformel
Triolein	$C_{57}H_{104}O_6$
Diolein	$C_{39}H_{72}O_5$
Monoolein	$C_{21}H_{40}O_4$
Glycerin	$C_3H_8O_3$
Methyloleat	$C_{21}H_{40}O_4$
Methanol	$CH_4O$
Wasser	$H_2O$

Bei der Definition der Komponenten in Aspen Plus ist darauf zu achten, dass sowohl im Simulationsprogramm als auch im CAPE-OPEN- Modell die gleichen Komponenten verwendet und in der gleichen Reihenfolge eingetragen werden.

### Veresterungsreaktion

Das eingebundene Reaktormodell (in FORTRAN) bildet die Veresterungsreaktion bei einer Temperatur von 60 °C und einem Druck von 1 bar ab. In der Simulationsumgebung werden dem Reaktor zwei Stoffströme (OIL3 und MIX3) zugeführt. Durch eine Auslegungsspezifikation wird sichergestellt, dass im Zulauf zum Reaktor ein molares Verhältnis von 6:1 zwischen Methanol und Triolein eingehalten wird. Es wurden Simulationsrechnungen für unterschiedliche Reaktorvolumina von 1 m<sup>3</sup>, 5 m<sup>3</sup>, 10 m<sup>3</sup> und 20 m<sup>3</sup> durchgeführt. Unterschiedliche Reaktorvolumina führen bei gleicher Zulaufmenge zu unterschiedlichen Verweilzeiten im Reaktor und damit zu unterschiedlichen Umsätzen der Edukte. Mit den unterschiedlichen Reaktorvolumina werden Umsätze zwischen ca. 82,4% und 99,6 % bezogen auf das eingesetzte Öl erreicht.

### Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Die Randbedingungen der einzelnen der Reaktion nachfolgenden Reinigungsschritte und der Produktaufbereitung werden in Anlehnung an Literaturdaten und an Informationen von Biodieselherstellern ausgewählt.

Zusätzlich werden die unterschiedlichen Trennoperationen so dimensioniert, dass eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte für einen Umsatzbereich des Reaktors von ca.80 % bis über 99 % möglich ist.

Im Folgenden wird die Simulation des Herstellungsprozesses von Biodiesel exemplarisch an Hand eines Gesamtfließbildes beschrieben. Das Reaktorvolumen des Veresterungsreaktors beträgt im Beispiel 10 m<sup>3</sup> mit einem Umsatz von 99,1 % bezogen auf das eingesetzte Öl.

Die Prozentangaben in der weiteren Beschreibung beziehen sich -falls nicht anders angemerkt- auf Massenanteile.

In der Abbildung auf der nächsten Seite wird exemplarisch ein Gesamtfließbild des Biodieselherstellungsprozesses für ein Reaktorvolumen von 10m<sup>3</sup> gezeigt. Das Öl wird auf Reaktionstemperatur aufgeheizt (HX1) und in den Reaktor (PUMP2) gepumpt. Zusätzlich wird Methanol über den Vorheizer (PREHEAT1) dem Reaktor zugeführt. Der Stoffstrom MIX3 besteht aus frischem Methanol (122,5 kg/h mit einem Wasseranteil von 500 ppm) und aus dem Aufarbeitungsprozess zurückgeführtem Methanol. Den Reaktor verlassen zwei Stoffströme. EST charakterisiert die esterreiche und GLY die Glycerinreiche Phase nach der Veresterungsreaktion. Da sich die beiden Ströme nicht im Phasengleichgewicht befinden, werden sie dem Phasentrenner GLYDECAN zugeführt und bei 60 °C und 1 bar getrennt. In den folgenden Prozessschritten erfolgt die Aufreinigung des Methylesters und des Glycerins.





## **Methanolrückgewinnung**

Die Kolonne zur Methanolrückgewinnung MEOHKOL1 hat 5 theoretische Stufen und wird mit einem Rücklaufverhältnis von 1,5 betrieben. Der Zulauf erfolgt oberhalb Stufe 2, wobei Stufe 1 dem Kopf der Kolonne mit Kondensator und Stufe 5 dem Sumpf der Kolonne mit Sumpfheizung entspricht. Die Kolonne wird bei erniedrigtem Druck von 200 mbar betrieben, um die Siedetemperatur im Sumpf der Kolonne moderat zu halten. Dies hat zur Folge, dass Mitteldruckdampf mit einer Temperatur von ca. 200 °C zur Sumpfheizung eingesetzt werden kann. Am Kopf der Kolonne sollen 95% des nicht umgesetzten Methanols zurück gewonnen werden. Das Kopfprodukt der Kolonne besteht aus ca. 98,4 % Methanol, 1,5 % Wasser und Spuren der restlichen im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten. Das Kopfprodukt wird nach Drückerhöhung in der Pumpe PUMP5 und Aufwärmung in den Reaktor zurück geführt. Am Sumpf der Kolonne enthält der Stoffstrom EST1 ca. 98,7 % Methylester, 0,8 % nicht umgesetztes Öl, 0,2 % Methanol und geringe Mengen Mono- und Diolein und Glycerin (500 ppm).

## **Wasserwäsche**

Das Sumpfprodukt aus der Methanolrückgewinnungskolonne wird nach Druckerhöhung (PUMP3) auf 1,1 bar und Kühlung (HX2) auf 60 °C in einer Kolonne mit 5 theoretischen Stufen im Gegenstrom mit Wasser gewaschen. Durch diesen Prozess werden Reste von Glycerin aus dem Methylester (Biodiesel) entfernt. Bei Einsatz von 50 kg/h Wasser verbleibt das Glycerin vollständig in der wässrigen Phase, die die Kolonne am Sumpf verlässt. Der Stoffstrom AQU1 enthält neben Wasser und Glycerin auch 3,3 % Methanol. Die restlichen im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten wie Öl und Methylester sind nur in Spuren vorhanden. Das Kopfprodukt (FAME) des Wäschers enthält ca. 98,5 % Methylester, 1,1 % Öl und Partialglyceride, 0,4 % Wasser und Spuren von Methanol. Die Zusammensetzung des Methylesters erfüllt bis auf den Wassergehalt die entsprechende DIN Norm. Da der Wassergehalt in den Produkten sehr stark vom Restwassergehalt der Edukte (Öl/Fett, Methanol) und von der bei der Wasserwäsche verwendeten Wassermenge abhängt, ist evtl. ein zusätzlicher Trocknungsschritt vorzusehen.

## **Glycerinaufreinigung**

Zur Reinigung des Glycerins, das als Nebenprodukt bei der Biodieselherstellung anfällt, eignet sich eine Rektifikationskolonne (MEOHCOL2) mit 7 theoretischen Stufen und einem Rücklaufverhältnis von 2. Die Kolonne wird als Abtriebskolonne betrieben. Der Zulauf erfolgt oberhalb der 2. Stufe. Der Trennapparat wird wie die Kolonne zur Rückgewinnung von Methanol bei vermindertem Druck von 200 mbar betrieben. Bei diesem Druck beträgt die Sumpftemperatur der Kolonne ca. 255 °C. D.h. es wird Hochdruckdampf zur Beheizung benötigt. Die hohe Sumpftemperatur wird auch durch die hohen Anforderungen verursacht, die an die Reinheit des Glycerins gestellt werden. Das im Sumpf abgezogene Glycerin enthält im vorgestellten Fall nur noch 50 ppm Methanol. Werden höhere Verunreinigungen des Glycerins mit Methanol toleriert, sinkt die Temperatur im Sumpf von Kolonne MEOHCOL2. Nach Abpumpen und Kühlung (HX3) wird gereinigtes Glycerin erhalten. Der Produktstrom GLYCEROL besteht aus 99,9% Glycerin und ist somit für eine weitere stoffliche Verwertung geeignet. Ein Teil des Stoffstromes MEOHREC3, der die Kolonne am Kopf verlässt und aus 99,3 % Methanol, 0,7 % Wasser

und Spuren der restlichen Reaktanden besteht, wird nach Druckerhöhung (PUMP4) und Erwärmung in den Reaktor zurückgeführt. Ca. 10 % dieses Stromes werden aus dem Prozess ausgeschleust, um eine Anreicherung von Wasser im Kreislauf zu vermeiden. Wasser wird durch den Restwassergehalt der Edukte (Öl und Methanol) in den Prozess eingeschleppt.

### Betriebsmittel

Für den oben beschriebenen Prozess kann mit Hilfe von Aspen Plus eine erste Abschätzung der erforderlichen Betriebsmittel erfolgen. Unter der Annahme, dass Kühlwasser mit einer Temperatur von 15 °C, Heizedampf mit 120 °C, 200 °C und 300°C und elektrische Energie zur Verfügung stehen, können die Verbrauchszahlen der Hauptausrüstungsgegenstände überschlägig ermittelt werden.

**Tabelle 11:** Übersicht Betriebsmittel

Betriebsmittel	Elektrische Energie	Heizedampf 120 °C	Heizedampf 200 °C	Heizedampf 300 °C	Kühlwasser 15 °C
Gestehungskosten	0,0883 €/kWh	18 €/t	20 €/t	30€/t	0,08 €/t
Verbrauch kg/h	-	48,4	154,9	284,6	15760
Verbrauch kW	0,06	26,7	75,0	100,0	183,0
Kosten €/h	0,006	0,87	3,10	8,54	1,26

## 5 Fazit und Ausblick

Das Ziel des Forschungsprojektes war die Entwicklung eines experimentell validierten mathematischen Modells zur Beschreibung dynamischer Stofftransportprozesse unter simultaner Berücksichtigung chemischer Reaktionen in Stoffgemischen, die ein flüssig-flüssig-Phasensystem ausbilden. Die Entwicklung des reaktionstechnischen Modells erfolgte anwendungsorientiert am Beispiel der Umesterungsreaktion zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus nativen Fetten und Ölen.

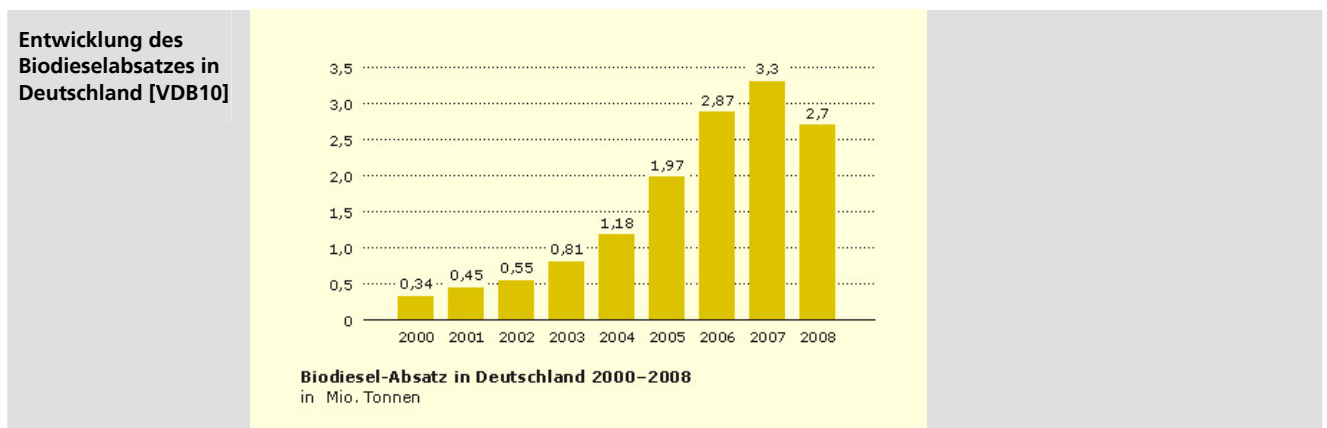
Als Projektergebnis kann festgehalten werden:

- Basierend auf Literaturdaten, Laborexperimenten sowie der dazugehörigen Analytik konnte ein mathematisches Modell zur gleichzeitigen Beschreibung von mikro- und makrokinetischen Einflüssen bei der Umesterung von Fetten und Ölen mit Methanol entwickelt werden. Dieses Modell lässt sich unabhängig von einer Simulationsumgebung anwenden und validieren. Durch den direkten Vergleich zweier Verfahrensvarianten konnte eine Übertragbarkeit innerhalb gleicher Reaktionsgruppen gezeigt werden.
- Das entwickelte Modell wurde dann über eine flexible Schnittstelle (CAPE-OPEN Standard) in eine vorhandene Simulationsumgebung eingebunden. Die Entwicklung der Schnittstelle erfolgte dabei prototypisch und ist beliebig erweiterbar (hinsichtlich Port- und Komponentenanzahl). Zur Reduktion der Komplexität des Gesamtsystems ist derzeit die Kommunikation zwischen Modell und Simulationsumgebung nur in eine Richtung möglich. Um komplexere Iterationsschritte zu ermöglichen sowie zur Verbesserung der Interaktion von mathematischem Modell und Umgebung kann über eine vergleichbare Schnittstelle auch ein Thermopackage eingebunden werden.
- Im Rahmen des Projektes wurde methodisches Wissen am Beispiel der Umesterung von Fetten und Ölen mit einem Alkohol entwickelt. Diese so genannte Umesterung gehört zu einer Gruppe von Reaktionen, bei denen ein Ester in einen anderen Ester überführt wird. Auf Grund des methodischen Ansatzes ist ein „Reaktionstechnischer Baukasten“ entstanden, welcher sich auch auf andere Um- und Veresterungsreaktionen übertragen lässt, wie bspw. Schmiermittel, Kosmetik oder Nahrungsmittel. Der Baukasten umfasst dabei experimentelle, analytische sowie modelltechnische Werkzeuge zur Behandlung komplexer Reaktionssysteme, die insgesamt eine technische und wirtschaftliche Einschätzung eines Herstellungsprozesses erlauben. Die Modellentwicklung ist fallspezifisch und erfordert stets eine Anpassung an das vorliegende reaktionstechnische System, bspw. bezüglich der Basisdaten.

## 6 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

### 6.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

Bisher liegt in den USA und in Brasilien ein Schwerpunkt auf der Erzeugung von Bioethanol als alternative Kraftstoffquelle [sch06], in Deutschland hat aufgrund der installierten Produktionskapazitäten und der aufgebauten logistischen Infrastruktur jedoch Biodiesel eine besondere Bedeutung. Deutschland ist europaweit der größte Biodieselhersteller mit einer Produktionsmenge von etwa 2,5 Millionen Tonnen im Jahr 2009 [EBB11]. Die vorhandene Anlagenkapazität zur Herstellung von Biodiesel hat sich in den letzten fünf Jahren verdoppelt und beträgt im Jahr 2010 ca. 5 Millionen Tonnen [EBB11]. Aufgrund veränderter gesetzlicher Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe in Deutschland und dem damit verbundenen Einbruch des B100-Marktes ist die Auslastung deutscher Biodieselanlagen in den letzten Jahren deutlich zurückgegangen. Von etwa 49 existierenden Biodieselproduktionsanlagen in Deutschland mit Produktionskapazitäten zwischen 1.500 t und 250.000 t Biodiesel pro Jahr sind derzeit nur noch 25 Anlagen in Betrieb [VDB11].



Daneben existieren in Brasilien, Malaysia, Indonesien und den USA große Programme zum Ausbau der dortigen Biodieselpkapazitäten. Zunehmende Steuerlast und steigende Rohstoffkosten sowie internationale Konkurrenz gefährden die Wettbewerbsfähigkeit des alternativen Kraftstoffes und damit der deutschen Biodieselindustrie weiter.

Folglich sind Innovations- und Prozessintensivierungspotenziale der Biodieselproduktion frühzeitig aufzuzeigen und zu entwickeln.

Um Biodiesel zukünftig wettbewerbsfähig zu machen, ist es notwendig den verfahrenstechnischen Aufwand für die Aufarbeitung durch reinere Produkte zu minimieren, die Reaktion zu beschleunigen und die Ausbeute zu verbessern. Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens angestrebten Ergebnisse ermöglichen ein besseres Prozessverständnis und somit die Möglichkeit einer effizienteren und wirtschaftlicheren Rohstoffnutzung. Dies ist insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen zur Optimierung ihrer Anlagen oder zur Umrüstung auf das neue innovative Herstellungsverfahren von Interesse.

Der entwickelte Modellansatz ist auf andere technisch bedeutsame Prozesse mit flüssig-flüssig Reaktionssystemen, wie bspw. die Polymerisation aus

Lösungen oder die Herstellungen von Emulgatoren übertragbar. Die angestrebten Forschungsergebnisse könnten auch in diesen Branchen einen Beitrag zur Effizienzsteigerung leisten.

## 6.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens können insbesondere von kleinen und mittelständischen Unternehmen wirtschaftlich verwertet werden, deren Produktionsprozesse sich durch einen hohen Grad an Komplexität aufgrund von dynamischen Phasenverhalten auszeichnen.

Durch die Reduzierung realer Prozesse auf charakteristische Kennzahlen, die sich mit Hilfe von Simulationsprogrammen darstellen und vorhersagen lassen, ist es möglich Schlüsselgrößen in Prozessen zu erkennen und zu quantifizieren. Ein Vergleich der Schlüsselparameter verschiedener Verfahrensvarianten erlaubt ein Benchmarking innerhalb eines Prozesses oder einer Technologie, so dass die optimale technologische Lösung generiert werden kann, die gleichzeitig auch ökonomische und somit wettbewerbliche Vorteile liefert. Dies ermöglicht neben der Effizienzsteigerung auch eine Erhöhung der Prozesssicherheit durch ein verbessertes Prozessverständnis.

Für die Branche der Biotreibstoffproduktion werden spezielle Resultate erzielt. Das verbesserte Verständnis für das vorliegende mehrphasige Reaktionssystem erlaubt eine effizientere Prozessauslegung und -steuerung sowohl in bereits bestehenden Anlagen als auch bei einer Umstellung auf neue katalytische Verfahren.

Die Herstellungskosten von Biodiesel liegen derzeit bei ca. 0,60 Euro pro Liter [fnr06]. Bei einem momentanen Produktionsvolumen von ca. 2,5 Millionen Tonnen entspricht dies einem Jahresumsatz von ca. 1,7 Milliarden Euro. Unter Berücksichtigung der zunehmenden Steuerlast, steigender Rohstoffkosten sowie internationaler Konkurrenz könnten bereits bei einer Einsparung von 0,5 Cent pro Liter durch die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens erzielten Ergebnisse, in der deutschen Biodieselherstellung jährlich ca. 10 Millionen Euro eingespart werden.

Die angestrebten Ergebnisse können somit zu einer Steigerung der Leistungsfähigkeit der Unternehmen verschiedener Branchen führen und ermöglichen insbesondere kleinen und mittelständischen Unternehmen ihre Marktposition zu festigen oder sogar auszubauen.

Durch die Teilnahme zweier kmU aus dem Bereich der Fettverarbeitung und der Additivmittelherstellung sowie einem Biodieselanlagenbauer am Projektbegleitenden Ausschuss konnten direkt Anforderungen und Anregungen verschiedener Produktionszweige abgerufen und berücksichtigt werden. Zusätzlich konnten die Projektergebnisse durch die Mitgliedschaft von Fraunhofer UMSICHT im Technischen Ausschuss der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM) einem großen Kreis der deutschen Biodieselindustrie vorgestellt werden.

## 7 Veröffentlichungen

### Literatur:

- Grevé, A.: **Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Fettsäurealkylestern einwertiger Alkohole unter Verwendung spezieller organischer Basen**  
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2009

### Vorträge:

- Grän-Heedfeld, J.: **Biodiesel-Prozess in der Simulation - Experimente und Modelle**  
Sitzung des Technischen Ausschusses der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V., Berlin, Deutschland, 08.03.2011
- Grevé, A.: **New Nitrogen-Based Catalysts for Transesterification of Vegetable Oils**  
4<sup>th</sup> International Conference for Biodiesel Manufacturers, Association for Quality Management of Biodiesel reg. Ass., Berlin, Deutschland, 31.05-01.06.2010
- Grevé, A.: **Nitrogen-Based Catalysts for Transesterification of Vegetable Oils**  
AGQM-HEC Meeting: The Future of Biodiesel in Europe, Brüssel, Belgien, 27.-28.09.2010

## 8 Literaturverzeichnis

- [Andr08] Andreatti et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 5157-5164, 2008
- [ASPE06] ASPEN PLUS Version 6.5 Handbuch, 2006
- [Atki06] Atkins, P.W. et al.: *Physikalische Chemie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2006
- [Barr78a] Barrow, G. M.: *Physikalische Chemie, Teil III: Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik*, 3. Auflage, Bohmann-Verlag, Wien, 1978
- [Barr10b] Barreau et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 5800-5807, 2010
- [Bolt02] Boltersdorf, U.: *Zur Modellierung und Simulation gerührter Ein- und Mehrphasenreaktoren mit Zellennetzmodellen*, Dissertation, Universität Dortmund, 2002
- [Bren96] K.E. Brenan, S.L. Campbell, L.R. Petzold: *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations*, Classics in Applied Mathematics 14, SIAM, 1996
- [Cer05] Cerce, T., Peter, S., Weidner, E.: *Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44(25), 9535-9541, 2005
- [Chiu05] Chiu, C.-W. et al.: *Distribution of Methanol and Catalyst between Biodiesel and Glycerin Phase*, *AIChE Journal* 51(4), 1274-1278, 2005
- [Denb71] Denbigh, K.: *The Principles of Chemical Equilibrium*, 3. Auflage, Cambridge University Press, London, 1971
- [Diet92] Dietrich, E.; Sorescu, G.; Eigenberger, G.: *Numerische Methoden zur Simulation verfahrenstechnischer Prozesse*, *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) 2, 136-147
- [Din03a] DIN EN 14103: *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Ester-Gehaltes und des Gehaltes an Linolen-säure-Methylester*, Deutsche Fassung, Beuth Verlag, 2003
- [Din03b] DIN EN 14105: *Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Gehaltes an freiem und Gesamtglycerin und Mono-, Di- und Triglyceriden (Referenzmethode)*, Deutsche Fassung, Beuth Verlag, 2003
- [EBB11] European Biodiesel Board: *Statistics - The EU Biodiesel industry*, Stand Februar 2011
- [Free86] Freedman, B. et al.: *Transesterification kinetics of soybean oil*, *JAOCS* 63(10), 1375-1380, 1986
- [Gill97] Gilles, E. D.: *Netzwerktheorie verfahrenstechnischer Prozesse*, *Chemie Ingenieur Technik* (69), VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997

- [Gmeh87] Gmehling, Weidlich, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1372, 1987
- [Grän99] Grän-Heedfeld, J.: Beitrag zur Modellierung von Airliftschlaufenreaktoren unter besonderer Berücksichtigung der Gasrezirkulation, Dissertation, Universität Dortmund, 1999
- [Gre06] Grevé, A.: Untersuchungen eines stickstoffhaltigen Katalysators zur Veresterung fettsäurehaltiger Öle. Diplomarbeit am Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse, Ruhr-Universität Bochum, 2006
- [Haas06] M.J. Haas et al., *J. Bioresource Technology*, 97, 671-678, 2006
- [Iupa96] IUPAC: Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie (deutsche Fassung), IUPAC, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 1996
- [Kome95] Komers et al., *J. Prakt. Chem.*, 337, 328-331, 1995
- [Kome02] Komers, K. et al.: Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 728-737, 2002
- [Leve62] Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., United States of America, 1962
- [Mers80] Mersmann, A.: *Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden*, Springer Verlag Berlin [u.a.], 1980
- [Mers80] Mersmann, A. et al.: Dispergieren im flüssigen Zweiphasensystem, *Chem. Ing. Tech.* 52(8), 621 – 628, 1980
- [Negi06a] Negi Devender, "Base Catalyzed Glycerolysis of Fatty Acid Methyl Esters", Dissertation, Technische Universität Berlin, 2006
- [Negi06b] Negi et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3693-3696, 2006
- [Nour97] Nouredini, H. et al.: Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *JAACS* 74(11), 1457–1563, 1997
- [Pet06a] Peter, S., Weidner, E.: Verfahren zur Umesterung von Fetten und Ölen biologischen Ursprungs mittels Alkoholyse unter Verwendung spezieller Kohlensäuresalze. Offenlegungsschrift DE 102004044660 A1, 2006
- [Pet06b] Peter, S., Weidner, E.: Methanolysis of triglycerides by organic basic catalysts. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, in press
- [Scha08] Schaaf, T.: Herstellung von Biodiesel mit neuartigen, flüssigen Katalysatoren, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008
- [Schu89a] Schubert, H. et al.: Prinzipien der Herstellung und Stabilität von Emulsionen, *Chem. Ing. Tech.* 61(9), 701-711, 1989
- [Schu07b] Schulze, K.: Stoffaustausch und Fluidodynamik am bewegten Einzeltropfen unter dem Einfluss von Marangonikonvektion, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2007



- [Schw96] Schwuger, M.J.: Lehrbuch der Grenzflächenchemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996
- [Send04] Sendzikiene, E. et al.: Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel, Eur. J. Lipid Sci. Technol., Vol. 106, p. 831-836, 2004
- [Sim03] SimCARE Software-Werkzeug zur Erstellung und Umsetzung von Simulationsmodellen für eine nachhaltige Prozesstechnik, BMBF-Forschungsprojekt, 2003
- [Stoe00] Stoer; Bulirsch: *Numerische Mathematik 2*, .4. Auflage, Springer Lehrbuch 2000
- [Tess05] Tesser, R. et al.: Kinetics of Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Triglycerides, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 7978-7982, 2005
- [Turn05] Turner, T. L.: Modelling and Simulation of Reaction Kinetics for Biodiesel Production, Master Thesis, North Carolina State University, Raleigh, 2005
- [VDB10] Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V.: Biodiesel-Marktdaten, Stand März 2011
- [VDB11] Baumann, E.: persönliche Mitteilung, März 2011
- [Vice05] Vicente, G. et al.: Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis, Ind. Eng. Chem. Res. 44, 5447-5454, 2005
- [Vice06] Vicente, G. et al.: Kinetics of brassica carinata oil methanolysis, Energy & Fuels 20, 1722–1726, 2006
- [Wedl04] Wedler, G.: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 5. Auflage, Wiley VDH Verlag, Weinheim, 2004
- [Woth06] Wothe, D.: Messen des Stofftransports durch die Phasengrenze zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten, Dissertation, Universität Hannover, 2006
- [Zhan02] Y. Zhang, "Design and economic assessment of biodiesel production from waste cooking oil", Theses, Dept. of Chemical Engineering, University of Ottawa, 2002
- [Zhan03] Y. Zhang et al., J. Bioresource Technology, 89, 1-16, 2003
- [Zhou06] Zhou et al., J. Chem. Eng. Data, 51, 1130-1135, 2006
- [Zlok99] Zlokarnik, M.: Rührtechnik – Theorie und Praxis, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1999