

Herstellung



von Biodiesel

Biodiesel kann mittels verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Andreotti-Verfahren

Vorgereinigtes (raffiniertes) Rapsöl verwenden, Biodiesel nicht waschen, sondern nur sauer behandeln.

Vorteile:

Geringe Investitionskosten, einfaches Verfahren und Ausrüstungen, kein Abwasser, keine Abfälle, sehr geringe Wasserwerte im Biodiesel, sehr geringer Aufwand in der Behandlung des Biodiesel nach der Reaktion, hohe Ausbeute möglich.

Pharmaglycerinherstellung möglich.

Nachteile:

Nur raffinierte Öle einsetzbar, Methanol und Katalysator müssen hohe Qualität haben, sind deshalb teurer. Glyceringehalt im Biodiesel ist erhöht.

Connemann-Verfahren

Vorgereinigtes (raffiniertes) Rapsöl verwenden, und den Biodiesel mit Hilfe von einer Vielzahl von Zentrifugen waschen und reinigen

Vorteile:

Hohe Qualität des Biodiesels. Stabile Prozessführung möglich, ausgereiftes Verfahren. Herstellung von Pharmaglycerin möglich

Nachteile:

Hohe Investitionskosten (Einsatz von 4 Zentrifugen), Abwasserreinigung erforderlich, Öl muss vorher gereinigt werden. Methanol und Katalysator müssen hohe Qualität haben, sind deshalb teurer und die Ausbeute niedrig.

Agrartechnik-Verfahren

Rohes Pflanzenöl und Altpflanzenöle bis 3 % Fettsäure im Batchverfahren verarbeiten können ohne Einsatz vieler aufwendiger Spezialmaschinen. Die Biodieselreinigung erfolgt in Behältern.

Vorteile:

Breite Rohstoffpalette (Pflanzenöl, Altöl, tierische Fette, Fettsäure), hohe Qualität des Biodiesels und Glycerins, geringe energetische Aufwendungen, sehr flexible Prozessführung durch das Batch-Verfahren, geringe Investitionskosten, Pharmaglycerin möglich, Methanol und Katalysator müssen nicht hohe Qualität haben, hohe Ausbeuten möglich, hoher Automatisierungsgrad, Rückgewinnung der Anorganik (kohlenstofffreie Verbindungen) in Form von Salz, das als Düngemittel verkauft werden kann, ausgereiftes Verfahren mit den meisten Referenzen,

Nachteile:

Einstellung der Anlage erfordert gut ausgebildetes Personal

BDI-Verfahren

Rohes Pflanzenöl, bzw. Fette und Öle mit Fettsäureanteilen bis 10 % einsetzen und am Ende den Biodiesel reinigen, z.B.destillativ.

Vorteile:

Sehr flexibel vom Öleinsatz (Verarbeitung von Rohöl, Altöl möglich), hohe Qualität des Biodiesel

Nachteile:

Hohe Investitionskosten, kompliziertes Verfahren, Bedienung nur mit sehr gut ausgebildetem Personal möglich, hohes Abfall- und Abwasseraufkommen, Handling von Glycerin ist kompliziert. Es besteht noch keine Anlage, die Pharmaglycerin herstellt.
Hohe Ausbeute

Alle Verfahren sind in der Lage Din 14214-gerechten Biodiesel zu produzieren.

Alle diese Verfahren haben eines gemeinsam, der Prozess von Öl zu Biodiesel läuft unter Normaldruck ab.

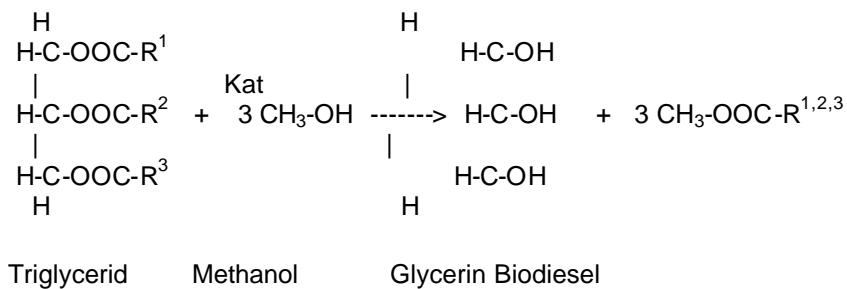
Zukünftig wird die Beschaffung von Rohstoffen zu günstigen Preisen für die Biodieselproduktion entscheidend sein. Diejenigen, die eine möglichst breite Palette an Rohstoffen einsetzen können, werden Wettbewerbsvorteile erzielen.

Herstellung von Biodiesel aus pflanzlichen Ölen

Es spielt praktisch keine Rolle, aus welchen pflanzlichen Ölen oder tierischen Fetten Biodiesel hergestellt wird, die Verfahren sind praktisch identisch, einzig das Titrieren (Bestimmung der Menge des Methanols und des Katalysators) der Öle oder Fette ist unterschiedlich. Biodiesel kann entweder aus gebrauchtem Frittieröl oder natürlich auch aus jedem anderem pflanzlichem Öl oder tierischem Fett (z.B. Schweineschmalz) hergestellt werden.

Als Rohstoff für Biodiesel stellt sich unter mitteleuropäischen Verhältnissen Raps (*Brassica napus oleifera*) als die geeignete Pflanze mit einem Ölgehalt in den Samen von 40 bis 45 % dar. In der Ölmühle wird aus der Rapssaat Öl (Rüböl) gewonnen. Als Nebenprodukt geht Rapsschrot in die Futtermittelindustrie. Die im Raps vorliegenden Öl- und Fettmoleküle (zu fast 95 % C18-Ketten) haben stets den gleichen Aufbau. Das Glycerinmolekül ist auf diese Weise mit drei langen Fettsäure-Ketten verbunden.

In der Umesterungsanlage (Reaktor) tauschen bei einer einfachen chemischen Reaktion drei Fettsäuren in Gegenwart eines Katalysators ihren Platz am dreiwertigen Glycerin mit einwertigem Methanol. So entstehen drei einzelne Fettsäuremethylester-Moleküle und ein Glycerin-Molekül. Die allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von Biodiesel lautet:



Herstellung von Biodiesel

Der Treibstoff Biodiesel ist in seinen Eigenschaften dem normalen Diesel sehr ähnlich, wird aber nicht aus Erdöl, sondern aus pflanzlichen oder tierischen Fetten hergestellt. Die bekanntesten Pflanzenöle dafür sind: Raps-, Soja-, Sonnenblumen- und Palmöl. Auch gebrauchte Öle und tierische Fette können für die Erzeugung von Biodiesel verwendet werden. Um aus diesen Ölen und Fetten Biodiesel herzustellen zu können, werden Sie einem chemischen Prozess unterzogen. Dieses Verfahren wird Umesterung genannt, dabei wird das im Öl vorhandene Glycerin durch Methanol ersetzt, Natrium- oder Kaliumhydroxid dient dabei als Katalysator. Das Ergebnis wird Methylester, in anderen Worten Biodiesel, genannt. Wird nur Rapsöl verwendet, wird es Raps-Methylester (RME) genannt. Als Rückstand aus der Umesterung entsteht ein weiterer wertvoller Rohstoff, das Glycerin. Dies kann vielfältig verwendet werden, z.B. für die Herstellung von Seife, Schmiermittel, Kosmetika oder kann auch als Cosubstrat in Biogasanlagen verwertet werden oder auch als Futtermittelzusatz,

Wer kann Biodiesel herstellen

Die Herstellung von Biodiesel ist ein relativ einfacher Prozess. Im Prinzip kann sich heute jedermann seinen Biodiesel selbst erzeugen und sich unabhängig von fossilem Diesel machen.

Im Folgenden werden wir einen einfachen und praktikablen Weg zeigen, wie mit dem Biodiesel-Verfahren gute Biodieselqualität erzeugt werden kann. Da sich die verwendeten Öle in ihrer Zusammensetzung und Qualität unterscheiden, ist Erfahrung und Kenntnis dieses Prozesses wichtig.

Wie wird Biodiesel hergestellt

Biodiesel entsteht durch eine chemische Reaktion, der Umesterung, in der das im Öl gebundene Glycerin in Gegenwart eines Katalysators in ein Alkohol umgewandelt wird. In dem Biodiesel-Verfahren verwenden wir NaOH (Natriumhydroxid) oder KOH (Kaliumhydroxid) als Katalysator.

Die drei Zutaten

1. Öl

Der Hauptbestandteil für die Produktion von Biodiesel ist entweder pflanzliches Öl oder tierisches Fett.

Für die Produktion grösserer Mengen von Biodiesel werden die hier wachsenden ölhaltigen Pflanzen verwendet. Durch dieses Vorgehen werden jedoch Menschen und Tieren wichtige Nahrungspflanzen entnommen, dass zum Teil eine Verknappung auftreten kann.

Die Qualität des Öls bestimmt auch einen Teil der Qualität des Biodiesels. Je sauberer und frischer das Öl ist, desto einfacher ist es, gute Biodieselqualität herzustellen. Bei gebrauchten Ölen muss die Titrierung genauer vorgenommen werden, damit gute Biodieselqualität erzeugt werden kann. Die Farbe, Transparenz und der Geruch sind wichtige Kriterien. Helle, klare und durchsichtige Öle eignen sich am besten. Trüb-dunkles und unangenehm riechendes Öl ist weniger geeignet. Daher sollte bei geringwertigem Rohstoff zunächst eine kleinere Menge verarbeitet werden. Bei gutem Testverlauf kann jetzt mit der Produktion begonnen werden.

Zu viel Wasser im Öl stört den Prozess der Umesterung. Wird ausserdem noch zu viel Katalysator eingesetzt, so kann sich eine Art Gel bilden, und somit ist dieses Öl nicht mehr für Biodiesel verwendbar. Damit der Wassergehalt im Öl bestimmt werden kann, gibt es teure Labormessgeräte. Mittels eines kleinen Tests kann der Wasseranteil im Öl auch bestimmt werden. Ein halber Liter Öl wird auf 50 Grad Celsius erwärmt. Beginnt bei dieser Temperatur eine Blasenbildung und entstehen zischende/knackende Geräusche, so ist der Wassergehalt zu hoch. Treten diese Erscheinungen auch bei 60 Grad noch nicht auf, somit ist der Wasseranteil im Öl sehr gering.

2. Alkohol

Der zweite Bestandteil ist Alkohol. In der Regel wird Methanol zur Aufbereitung von gebrauchten pflanzlichen Ölen und tierischen Fetten verwendet. Wird ausschliesslich frisches Öl von der Ölmühle verwendet, kann ebenfalls Ethanol verwendet werden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Methanol wesentlich gefährlicher ist als Ethanol. Das Einatmen und Haut- und Augenkontakt sind zu vermeiden. Entsprechende Schutzkleidungen wie Handschuhe sowie Augenschutz sind zu tragen. Im weiteren muss darauf geachtet werden, dass der Arbeitsraum gut durchlüftet ist.

Sicherheitshinweis:

Methanol sowie auch Ethanol sind Gefahrstoffe und feuergefährlich. Methanol ist geruchsneutral. Die kantonale Feuerpolizei gibt Hinweise betreffend Lagerung ab. Methanol ist hygroscopisch und nimmt in Kontakt mit Luft Feuchtigkeit auf. Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatz-Konzentration) liegt bei 27 mg/m³. Keine offenen Flammen in der Nähe von Methanol.

3. Katalysator

Der dritte Bestandteil ist der Katalysator. Man kann sowohl Kaliumhydroxid (KOH) als auch Natriumhydroxid (NaOH) verwenden. Wird KOH verwendet, verhält sich das gewonnene Glycerin weniger toxisch. In diesem Fall kann das Glycerin in einen Kunstdünger verwandelt werden. KOH löst sich ausserdem vollständiger als NaOH. Der Vorteil von NaOH ist die preiswertere Verfügbarkeit und die einfachere Handhabung. Bei NaOH ist ein Reinheitsgrad von mindestens 96 Prozent oder mehr einzuhalten. KOH wird meistens mit einer Reinheit von 92% verwendet, doch auch bei 85% arbeitet KOH als Katalysator noch zufrieden stellend.

Sicherheitshinweis:

Die Katalysatoren NaOH und KOH sind ätzend und gelten ebenfalls als Gefahrgut. Diese Chemikalien sind trocken zu lagern. Geöffnete Säcke sind gut verschlossen zu halten und trocken zu lagern. Beide Stoffe sind hygroscopisch und werden bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit unbrauchbar.

Titration

Bei der Titration macht man sich die Eigenschaft zunutze, dass Säuren (Katalysator) und Basen (Öl) sich gegenseitig neutralisieren. Das wichtigste Arbeitsgerät bei einer Titration ist die Bürette (kalibrierte Glasröhre mit Skala und eingeschliffenem Hahn am unteren Ende). Diese wird mit einer Masslösung (Titrierlösung), bzw. einer Säure oder einer Lauge gefüllt, von der die genaue Konzentration bekannt ist.

Bevor Biodiesel hergestellt werden kann, muss mittels der Titration die Menge von Methanol und Katalysator eruiert werden. Es ist jedoch bekannt, dass ungefähr 200 – 220 ml Methanol pro Liter Öl verwendet werden muss. Die Zugabe des Katalysators NaOH ist variabel. Bei frischem Pflanzenöl wird 5 Gramm NaOH pro Liter Öl verwendet, um einen vollständigen Austausch des Glycerins zu erreichen. Bei gebrauchtem Öl wird mehr Katalysator für die Neutralisation der freien Fettsäuren benötigt.

Damit eine Titration vorgenommen werden kann, benötigt es folgendes:

- 10 ml Isopropylalkohol 99 %
- 45 Grad warmes Öl
- Phenolphthaleine-Lösung (0,2 – 0,4 %)
- Katalysator NaOH oder KOH
- destilliertes Wasser
- einige Glasbehälter
- einige Einwegspritzen zur Dosierung
- Thermometer
- 1 Liter Messbecher
- Waage mit einer Auflösung von 0.1 oder besser mit 0.01 Gramm

Vorbereitungen für die Titration

Es wird ein Gramm des Katalysators in einem Liter destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird als Titrat bezeichnet. NaOH löst sich nur sehr langsam. Vom destillierten Wasser wird eine kleine Menge (ca. 50 ml) entnommen und mit einem Gramm NaOH vermischt, anschliessend gut gerührt und geschüttelt, bis sich alle festen Bestandteile des NaOH vollständig gelöst haben. Die Teilmenge wird vollständig in den Liter destilliertes Wasser zurückgegeben. Diese Lösung kann nun in den nächsten Wochen für die Titration verwendet werden.

Dies sollte sehr genau vorgenommen werden. Zur Vermeidung von Fehlern kann auch der Ansatz mit 3 Litern destilliertem Wasser und 3 Gramm NaOH erfolgen. Ein Einwaagefehler von 0,2 Gramm wirkt sich hier wesentlich geringer aus als bei einem Liter. Das NaOH reagiert stark hygroscopisch. Die Verpackung ist sofort nach Entnahme zu schliessen, da sonst das NaOH nicht mehr verwendbar ist..

Arbeitsschritte der Titration

1. 10 ml Isopropylalkohol mit einer 10 ml Einwegspritze in ein Becherglas füllen. Die angesaugte Luft in der Spritze entfernen und genau dosieren.
2. Erwärmung des Öls auf 45 Grad. 1 ml Öl (2 ml Spritze) entnehmen und gut mit dem Isopropylalkohol vermischen. Es stellt sich eine gelbliche Färbung ein.
3. 2-3 Tropfen der pH-Indikator-Lösung (Phenolphthaleine) hinzugeben.

Vorsichtig wird jetzt die wässrige Lösung mit dem Katalysator eingegeben. Dabei wird die Flüssigkeit im Becherglas leicht kreisend bewegt. Die Farbe ändert sich zu leicht rosa, wechselt aber wieder nach gelb. Die Länge des Farbumschlags ist entscheidend. Bei 30 Sekunden Farbstabilität ist der pH-Wert 8,5 erreicht. Notieren Sie die Menge (ml) der titrierten Katalysatorlösung

Es empfiehlt sich, diese Titration ein- oder zweimal zu wiederholen. Wenn ein pH-Messgerät zur Verfügung steht, kann auf die pH-Indikatorlösung verzichtet werden. Sobald der pH-Wert von 8,5 erreicht ist, wurde genug NaOH hinzugegeben und die Titration ist beendet.

Die Titration kann wie folgt ausgewertet werden:

- | | |
|---------------|--|
| 0 - 3 ml | sehr gute Ölqualität |
| 3 - 6 ml | mittlere Qualität, für Biodiesel geeignet |
| 6 ml und mehr | geringere Qualität, Biodiesel mit eingeschränktem Einsatzbereich |

Testen der eigener Biodiesel-Qualität an einer 1 Liter - Probe

Unabhängig vom Titrier-Ergebnis empfiehlt sich zunächst einen Test mit einem Liter Öl vorab durchzuführen. Sollte bei der Analyse ein Fehler unterlaufen sein, kann jetzt noch eine Korrektur erfolgen.

Nehmen wir an, dass bei der Analyse 4 ml Titrat verwendet wurden.

Man nimmt ein klares, durchsichtiges Gefäss (circa 1.5 Liter), das verschliessbar ist (Getränkeflasche mit Schraubverschluss). Es wird ungefähr 220 ml Methanol und 9 Gramm NaOH (fünf Gramm für neues Öl und 4 Gramm aus der Analyse) eingefüllt. Das Glas verschliessen und gut schütteln bis das NaOH gelöst ist

Den Liter Öl auf 45 Grad erwärmen. Das warme Öl wird langsam und vorsichtig in das Gefäss mit der Methanol/NaOH Lösung gegeben. Dieses Gemisch mit allen Bestandteilen wird während 10 bis 15 Minuten gerührt und anschliessend stehen gelassen. Innerhalb einer Stunde vollzieht sich die Trennung von Biodiesel und Glycerin. Das schwerere Glycerin (Dichte 1,2) setzt sich am Boden ab, der Biodiesel (Dichte 0,9) schwimmt oben auf.

Auswertung: Gut oder schlecht

Ist der Test erfolgreich verlaufen, ist eine deutliche Trennlinie zwischen den zwei Flüssigkeiten ersichtlich. Das abgesetzte Glycerin sollte ungefähr 10 Prozent des Gesamtvolumens einnehmen.

Bei zu geringerer Glycerinmenge wurde zu wenig Katalysator verwendet. Dann kann der Versuch mit 0,5 oder 1 Gramm mehr NaOH erneut durchgeführt werden.

Wird die Trennlinie nicht scharf ausgebildet, sondern eine seifige Zwischenschicht gebildet, so wurde zu viel Katalysator verwendet und der Versuch kann mit weniger NaOH wiederholt werden.

Bilden sich Klumpen im Biodiesel, lag vermutlich ein Fehler in der Titration vor. Hier ist es angebracht den kompletten Versuch einschliesslich der Titration zu wiederholen. Stellt sich keine Verbesserung ein, sollte das Öl besser nicht für die Erzeugung von Biodiesel verwendet werden.

Die Farbe des Biodiesels hängt von der Art des eingesetzten Öles ab. In der Regel sieht Biodiesel leicht gelblich aus. Der Diesel kann sowohl klar als auch etwas trüb aussehen.

Warnung: Methanol, die Methanol/Katalysator-Mischung (Methoxide) und NaOH sind sehr gefährliche Chemikalien. Lesen Sie vor der Nutzung immer die Sicherheitshinweise auf den Verpackungen! Führen Sie die Arbeiten immer in gut gelüfteten Räumen durch! Tragen Sie beim Umgang mit diesen Chemikalien immer die richtige Schutzkleidung mit Handschuhen, Gesichtsmaske und Augenschutz!

Waschen des Biodiesels

Das Waschen ist sehr wichtig für die Verbesserung der Qualität des Biodiesels. Der produzierte Biodiesel ist noch alkalisch und es können ebenfalls noch ungelöste NaOH Partikel vorhanden sein. Durch das Waschen des Biodiesels werden weitere seifige Rückstände, feste Partikel, andere Verunreinigungen und vor allem den Überschuss an Methanol entnommen und erreichen einen pH-neutralen Biodiesel (pH 7). Wird das Methanol nicht genügend entfernt aus dem Biodiesel, kann es zu einer früheren Zündung (vor dem oberen Totpunkt im Zylinder) kommen und damit die Motorleistung reduzieren. Beschädigungen des Einspritzsystems sind nicht bekannt.

Trocknen des Biodiesels

Ein kleiner Wasseranteil verbleibt weiterhin im Biodiesel. Dieses Wasser verursacht eine leichte Trübung. Der einfachste Weg dieses Wasser auf natürliche Weise zu trocken besteht darin, den Biodiesel offen an der Luft für 2 bis 3 Tage stehen zu lassen. Der Biodiesel wird von Tag zu Tag klarer. Die Trocknung kann durch Sonnen-Erwärmung oder Aufheizung auf 45 Grad beschleunigt werden.

Der Biodiesel ist fertig

Verwendung kann pur oder in beliebigem Mischungsverhältnis mit fossilem Diesel erfolgen. Im Winter bei frostigen Temperaturen wird Biodiesel dickflüssiger als fossiler Diesel. Dann sollte 20 – 30 Prozent fossiler Diesel zugemischt werden.

Wird ein Motor zum ersten Mal auf Biodiesel umgestellt, so ist zu beachten, dass Biodiesel den Tank reinigt. Die im Tank vorhandenen Partikel werden aufgewirbelt und gelangen mit dem Treibstoff in den Verbrennungsraum. Wird ein leer gefahrener Tank zum ersten Mal mit einer geringen Menge Biodiesel gefüllt, kann es zur Verstopfung kommen. Starten Sie deshalb mit 20 % Biodiesel-Zumischung! Danach können Sie die Zugabe kontinuierlich steigern.