

## Bilanzierung der Umesterung von Naturölen zu Biodiesel

František Skopal und Karel Komers

Pardubice, Lehrstuhl für physikalische Chemie, Chemisch-technologische Fakultät, Universität

Eingegangen am 23. Dezember 1994 bzw. 30. Juni 1995

### Balance of Transesterification of Natural Oils to Biodiesel

**Abstract.** Theoretic relations were derived, which are necessary for the calculation of the optimal course of transesterification of plant oils and animal fats to form ecological products such as biodiesel fuel or lubricants. Advantag-

es of one- and two-step transesterification courses are discussed. The relations derived were practically used for the model system rape oil–methanol–potassium hydroxide.

Eine Möglichkeit der Bearbeitung von Pflanzenölen und Tierfetten ist ihre Umesterung mit Hilfe eines geeigneten Alkohols in Gegenwart eines basischen oder sauren Katalysators. Die Hauptprodukte sind die entsprechenden Alkylester der Fettsäuren und Glycerin. Das Estergemisch dient – je nach der Alkoholsorte und weiterer Bearbeitung – entweder als ökologisch und ökonomisch vorteilhaftes Schmiermittel oder als Treibstoff für Dieselmotoren (Biodiesel). Für Biodiesel sind in Europa die häufigsten Ausgangsstoffe Rapsöl, Methanol und KOH. Diese Arbeit zeigt die Möglichkeit der theoretischen Berechnung der optimalen Bedingungen für diese Reaktion.

### Beschreibung der Versuche

Nehmen wir an, daß die reversible Umesterung zwischen Öl (O) und Alkohol (A), bei welcher Ester (E) und Glycerin (G) entstehen,



mit zwei flüssigen Phasen, E-Phase (1) und G-Phase (2) abläuft, wobei in der Phase (2) das Öl fehlt. Weil in der Reaktion (1) die Molanzahl nicht geändert wird, kann ihre Gleichgewichtskonstante  $K_R$  in der Phase (1) bei idealen Bedingungen die Form (2) haben. Die Variablen  $n_j^{(1)}$  sind die Gleichgewichtsmolmengen der Reaktionskomponenten  $J = O, A, E$  und  $G$  in der Phase (1) und in der ersten Stufe der Umesterung. Für die Gesamt molmengen der einzelnen Komponenten  $n_{O1}, n_{A1}, n_{E1}, n_{G1}$  gelten die Beziehungen (3), wobei  $n_{Oc}$  und  $n_{Ac1}$  die Anfangsmolmengen der Reaktanten O und A (in der 1. Stufe) sind.

$$K_R = \frac{n_{G1}^{(1)} \cdot n_{E1}^{(1)^3}}{n_{O1}^{(1)} \cdot n_{A1}^{(1)^3} \quad (2)$$

$$n_{Oc} - n_{O1} = \frac{n_{Ac1} - n_{A1}}{3} = \frac{n_{E1}}{3} = n_{G1} \quad (3)$$

Nach der Einstellung des Phasen- und chemischen Gleichgewichtes können die Bilanzgleichungen (4) für die einzelnen Reaktionskomponenten formuliert werden;  $n_{j1}^{(2)}$  sind die Gleichgewichtsmolmengen der Komponenten  $J = A, E$  und  $G$  in der Phase (2).

$$n_{O1} = n_{O1}^{(1)} \quad (4)$$

$$n_{A1} = n_{A1}^{(1)} + n_{A1}^{(2)}$$

$$n_{E1} = n_{E1}^{(1)} + n_{E1}^{(2)}$$

$$n_{G1} = n_{G1}^{(1)} + n_{G1}^{(2)}$$

$$\alpha_J = \frac{n_{j1}^{(1)}}{V_1^{(2)}} \bigg/ \frac{n_{j1}^{(1)}}{V_1^{(1)}} = \frac{n_{j1}^{(2)}}{n_{j1}^{(1)}} \cdot \frac{1}{v_1} \quad (5)$$

$$v_1 = \frac{V_1^{(2)}}{V_1^{(1)}} \quad (5a)$$

Für die einzelnen Verteilungskoeffizienten  $\alpha_J$  gilt (5);  $J$  bedeutet die Komponente A, E oder G;  $V_1^{(1)}, V_2^{(2)}$  sind die Volumina der Phasen (1) und (2) im Gleichgewicht, und (5a) ist das relative Volumina-Verhältnis der Phasen (1) und (2).

$V_1^{(1)}$  enthält überwiegend E, kleine Mengen von A, O und Katalysator K.  $V_1^{(2)}$  ist ein Gemisch von G, E, A und K ohne O.

Wir bezeichnen  $x_1$  als den Umsatz und  $e_1$  als das Ausgangsmolverhältnis der Reaktion (1) mit den Definitionen

$$x_1 = \frac{n_{Oc} - n_{O1}}{n_{Oc}} \quad e_1 = \frac{n_{Ac1}}{3n_{Oc}} \quad (6), (7)$$

Die Bilanzgleichungen (4) können mit Hilfe der Beziehungen (3)–(7) in die Formen (8) umgewandelt werden. Setzt man (8) in (2) ein, erhält man (9).

$$n_{O1}^{(1)} = n_{Oc}(1 - x_1) \quad (8)$$

$$n_{A1}^{(1)} = 3n_{Oc} \frac{e_1 - x_1}{1 + \alpha_A v_1}$$

$$n_{E1}^{(1)} = 3n_{Oc} \frac{x_1}{1 + \alpha_E v_1}$$

$$n_{G1}^{(1)} = n_{Oc} \frac{x_1}{1 + \alpha_G v_1}$$

$$K_R = \left( \frac{1 + \alpha_A v_1}{1 + \alpha_E v_1} \right)^3 \frac{1}{1 + \alpha_G v_1} \cdot \frac{x_1^4}{(1 - x_1)(e_1 - x_1)^3} \quad (9)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann der unbekannte Umsatz der Reaktion  $x_1$  berechnet werden. Allerdings müssen nicht nur alle thermodynamischen Parameter, sondern auch der experimentell bestimmte Wert  $v_1$  für das ausgewählte  $e_1$  bekannt sein.

Für den Fall, daß die Reaktion (1) ohne Entstehung der Phase (2) durchlaufen würde (d.h. alle Verteilungskoeffizienten  $\alpha_J = 0$ ), gilt für  $e_1$  und  $x_0$  nach (9) der Ausdruck:

$$K_R = \frac{x_0^4}{(1 - x_0)(e_1 - x_0)^3} \quad (9a)$$

Durch Vergleich (9) mit (9a) kann der Einfluß des Phasengleichgewichtes auf den Reaktionsumsatz beurteilt werden. Wenn nämlich die Bedingung (10) erfüllt wird, dann ist der Umsatz  $x_1$  der Reaktion (1) mit zwei Phasen größer als der Umsatz  $x_0$  mit nur einer Phase.

$$\left( \frac{1 + \alpha_E v_1}{1 + \alpha_A v_1} \right)^3 \cdot (1 + \alpha_G v_1) > 1 \quad (10)$$

Die Volumenbilanzen der Reaktion (1) bieten noch weitere Informationen. Angenommen, die partiellen molaren Volumina für die einzelnen Reaktionskomponenten sind in beiden Phasen gleich den molaren Volumina. Dann sind die Phasenvolumina  $V_1^{(1)}$  und  $V_1^{(2)}$  durch einfache Summation der Volumina der einzelnen Komponenten gegeben. Das Volumen der J-ten Komponente  $V_J$  wird durch die Beziehung

$V_J = m_J / \rho_J$  gegeben, wobei  $m_J$  die Masse und  $\rho_J$  die Dichte der J-ten Komponente ist. Weil  $m_J = n_J \cdot M_J$  ( $M_J$  ist die Molmasse der J-ten Komponente), kann man für das relative Volumina-Verhältnis  $v_1$  Gl. (11) schreiben, wobei  $V_{mJ}$  das molare Volumen der J-ten Komponente ist. Durch Einsetzen der Ausdrücke (8) in (11) mit Hilfe von (5) bekommen wir schließlich Gl. (12).

$$v_1 = \frac{\sum_J \frac{n_J^{(1)} \cdot M_J}{\rho_J}}{\sum_J \frac{n_J^{(2)} \cdot M_J}{\rho_J}} = \frac{\sum_J n_J^{(2)} \cdot V_{mJ}}{\sum_J n_J^{(1)} \cdot V_{mJ}} \quad (11)$$

Die Gleichungen (9) und (12) stellen das System mit zwei beliebigen unbekanntem Größen dar. Der wichtigste Fall für die Umesterung ist die Berechnung von  $x_1$  und  $v_1$  für das beliebig gewählte  $e_1$ . Durch Lösung von (9) und (12) erhält man die Abhängigkeiten der Abbildung 1.

Je größer das gewählte Ausgangsmolverhältnis  $e_1$ , desto größer ist auch  $x_1$  ( $x_1$  nähert sich asymptotisch an 1) und  $v_1$ . Bei optimalem  $e_1$  ist  $x_1$  am größten (größte Ausbeute von E) und gleichzeitig  $v_1$  am kleinsten. Als geeignete Kriterien können z.B. die Abhängigkeit  $x_1(e_1)$  und  $v_1(e_1)$  dienen. Durch zweimalige Ableitung dieser Abhängigkeiten (die aus der Gleichungen (9) und (12) gewonnen sind) bekommen wir die Ausdrücke  $dx_1/de_1$ ,  $d^2x_1/de_1^2$  und  $dv_1/de_1$ ,  $d^2v_1/de_1^2$  für verschiedene  $e_1$ -Werte. Der optimale  $e_1$ -Wert wird dann gleichzeitig durch die größte  $dx_1/de_1$ -Änderung und durch die kleinste  $dv_1/de_1$ -Änderung bestimmt.

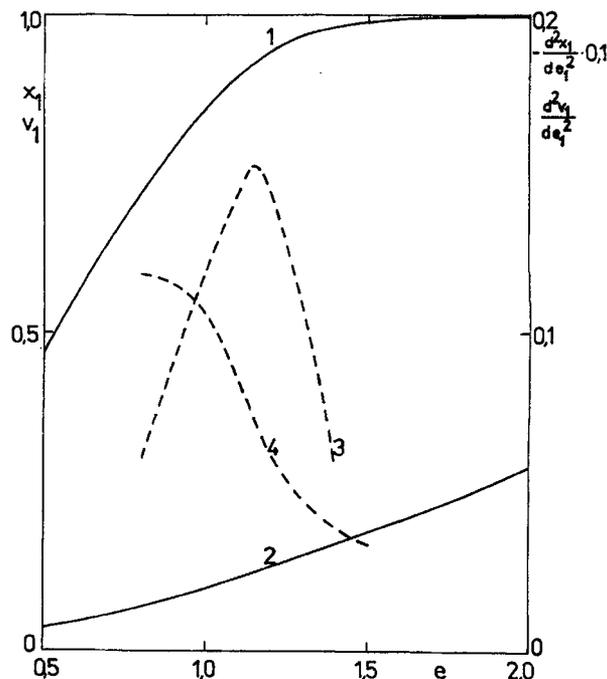


Abb. 1 EU: Kurven 1 und 2: Abhängigkeiten des Reaktionsumsatzes  $x_1$  und des relativen Volumens  $v_1$  vom Ausgangsmolverhältnis  $e_1$ . Berechnet durch Lösung des Systems der Gleichungen (9) und (12) mit Hilfe der Angaben in Tabelle 1. Kurven 3 und 4: Zweite Ableitungen  $x_1$  und  $v_1$  von  $e_1$ .

$$\frac{3M_A(\alpha_A - 1)(e_1 - x_1)}{\rho_A(1 + \alpha_A v_1)} + \frac{3M_E(\alpha_E - 1)x_1}{\rho_E(1 + \alpha_E v_1)} + \frac{M_G(\alpha_G - 1)x_1}{\rho_G(1 + \alpha_G v_1)} - \frac{M_o(1 - x_1)}{\rho_o} = 0 \quad (12)$$

$$V_1^{(1)} = V_o \left[ 1 - x_1 + \frac{3M_A \rho_o (e_1 - x_1)}{M_o \rho_A (1 + \alpha_A v_1)} + \frac{3M_E \rho_o x_1}{M_o \rho_E (1 + \alpha_E v_1)} + \frac{M_G \rho_o x_1}{M_o \rho_G (1 + \alpha_G v_1)} \right] \quad (13)$$

$$V_1^{(2)} = V_o \left[ \frac{3M_A \rho_o \alpha_A v_1 (e_1 - x_1)}{M_o \rho_A (1 + \alpha_A v_1)} + \frac{3M_E \rho_o \alpha_E v_1 x_1}{M_o \rho_E (1 + \alpha_E v_1)} + \frac{M_G \rho_o \alpha_G v_1 x_1}{M_o \rho_G (1 + \alpha_G v_1)} \right]$$

Die absoluten Volumina der einzelnen Phasen  $V_1^{(1)}$  und  $V_1^{(2)}$  können mit Hilfe von (10) und den bekannten Werten  $e_1$ ,  $x_1$  und  $v_1$  berechnet werden wobei  $V_o$  das Volumen des Öls ist, siehe Gl. (13).

Manche Arbeiten [1, 2] und technologischen Prozeduren beschreiben die zweistufige Umesterung (ZU, unterer Index 2). Nach der Einstellung des Gleichgewichtes für die erste Stufe (einstufige Umesterung EU, unterer Index 1) mit dem Ausgangsmolverhältnis  $e_1$  und dem Umsatz  $x_1$  wird die Phase (2) abgetrennt. Zur Phase (1) wird dann die Komponente A in der Molmenge  $n_{Ac2}$  zugegeben, die dem Ausgangsmolverhältnis  $e_2$  proportional ist. Die Reaktion gelangt in ein neues Gleichgewicht mit dem Reaktionsumsatz  $x_2$ . Für dieses neue Gleichgewicht gelten die Beziehungen (14), die den Gleichungen (4) für die EU analog sind.

$$n_{O2} = n_{O2}^{(1)} \quad (14)$$

$$n_{A2} = n_{A2}^{(1)} + n_{A2}^{(2)}$$

$$n_{E1}^{(1)} + n_{E2} = n_{E2}^{(1)} + n_{E2}^{(2)}$$

$$n_{G1}^{(1)} + n_{G2} = n_{G2}^{(1)} + n_{G2}^{(2)}$$

Definiert man (15) und (16), können die Beziehungen (14) mit Hilfe von (5) in die Formen (17) umgewandelt werden. Durch Einsetzen der Ausdrücke (17) in die Gleichung (2) erhält man (18). Wenn es während der Reaktion (1) zu keinen erneuten Volumenänderungen kommt, erhalten wir durch Einsetzen von (17) in (11) mit Hilfe von (5) die Beziehung (19). Die Lösung der Gleichungssysteme (18) und (19) ergibt  $x_2$  und  $v_2$  für beliebig gewählte  $e_2$ .

$$x_2 = \frac{n_{O2} - n_{O1}}{n_{Oc}} \quad e_2 = \frac{n_{Ac2}}{3n_{Oc}} \quad (15), (16)$$

$$n_{O2}^{(1)} = n_{Oc}(1 - x_1 - x_2) \quad (17)$$

$$n_{A2}^{(1)} = 3n_{Oc} \frac{e_2 - x_2 + (e_1 - x_1)/(1 + \alpha_A v_1)}{1 + \alpha_A v_2}$$

$$n_{E2}^{(1)} = 3n_{Oc} \frac{x_2 + x_1/(1 + \alpha_E v_1)}{1 + \alpha_E v_2}$$

$$n_{G2}^{(1)} = n_{Oc} \frac{x_2 + x_1/(1 + \alpha_G v_1)}{1 + \alpha_G v_2}$$

Die Lösung der Systeme (9) und (12), eventuell (18) und (19) macht es möglich, die Effektivität der EU oder ZU zu beurteilen und das optimale Verfahren vorzuschlagen. Das erste Kriterium liegt im Vergleich von  $x_1$ ,  $x_2$  und  $v_1$ ,  $v_2$  bei gleichem Ausgangsmolverhältnis. Bezeichnen wir den Gesamtumsatz der Umesterung mit X und das Gesamtmolverhältnis mit E, gilt für die s-te Stufe der Umesterung Gl. (20).

Bei der EU werden mit Hilfe von (9) und (12) für die gewählte Bedingung  $e_1 \equiv E_1$  die Werte  $x_1 = X_1$  und  $v_1$  berechnet. Bei der ZU werden aus (9) und (12) für die gewähl-

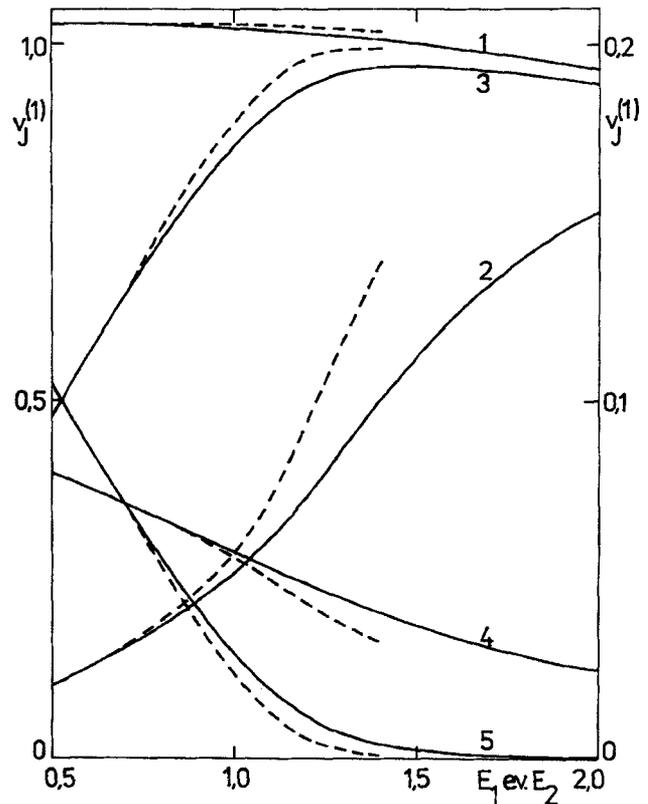


Abb. 2 Abhängigkeiten der relativen Volumina in der Phase (1) von dem Gesamtmolverhältnis  $E_1$  (EU) und  $E_2$  (ZU, Kurven -----). Kurve 1: Relative Volumina  $v_1^{(1)}$  und  $v_2^{(1)}$ , Kurven 2 bis 5: Relative Volumina von Methanol, Ester, Glycerin und Öl. Berechnet durch Lösung der Gleichung (13) mit Hilfe der Daten aus Tabelle 1.

$$K_R = \left[ \frac{1 + \alpha_A v_2}{1 + \alpha_E v_2} \right]^3 \cdot \frac{1}{1 + \alpha_G v_2} \cdot \frac{[x_2 + x_1 / (1 + \alpha_G v_1)] [x_2 + x_1 / (1 + \alpha_E v_1)]^3}{[1 - x_1 - x_2] [e_2 - x_2 + (e_1 - x_1) / (1 + \alpha_A) v_1]^3} \quad (18)$$

$$\frac{3M_A [e_2 - x_2 + (e_1 - x_1) / (1 + \alpha_A v_1)] (\alpha_A - 1)}{\rho_A (1 + \alpha_A v_2)} + \frac{3M_E [x_2 + x_1 / (1 + \alpha_E v_1)] (\alpha_E - 1)}{\rho_E (1 + \alpha_E v_2)} + \quad (19)$$

$$\frac{M_G [x_2 + x_1 / (1 + \alpha_G v_1)] (\alpha_G - 1)}{\rho (1 + \alpha_G v_1)} - \frac{M_o (1 - x_1 - x_2)}{\rho_o} = 0$$

**Tab. 1** Eintrittsdaten für die Berechnungen

Substanz	M [g/mol]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$V_m$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\alpha_j$	$K_R$
Rapsöl	879,1	0,914	961,82	0	4000
Methanol	32,04	0,791	40,51	25	
Methylester	294,4	0,875	336,45	0,35	
Glyzerin	92,1	1,261	74,04	100	

$$X_s = \sum_{j=1}^s x_j \quad E_s = \sum_{j=1}^s e_j \quad (20 \text{ a,b})$$

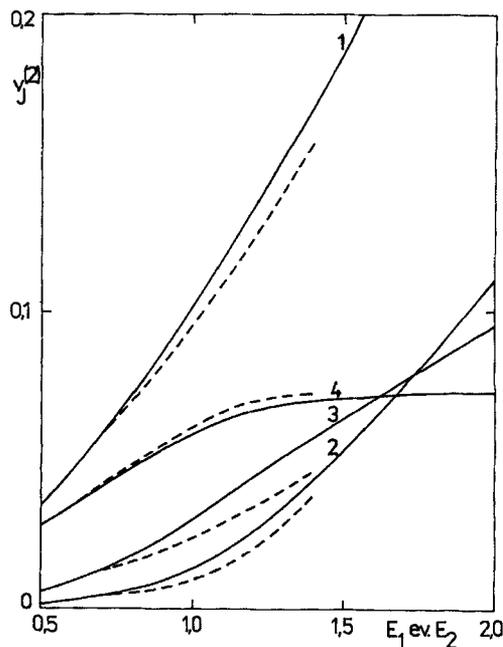
te Bedingung  $e_1 < E_1$  die Werte  $x_2$  und  $v_2$  berechnet. Die Gleichungen (18) und (19) geben für diese Werte und  $e_2 = E_2 - e_1$  die Werte  $x_2$  und  $v_2$ . Dann können die Gesamtumsätze  $X_1$  und  $X_2 = x_1 + x_2$  unter der Bedingung  $E_1 \equiv E_2$  (d.h. dieselben totalen Mengen von A und O in beiden Umesterungsarten) verglichen werden. Als zweites Kriterium kann der Vergleich von  $v_1$  aus EU und  $v_2$  aus ZU dienen. Die Wahl der Kriterien hängt von den technischen und ökonomischen Forderungen an die Durchführung der Umesterung ab.

## Ergebnisse und Diskussion

Die konkreten Berechnungen der Bilanzen auf Grund der abgeleiteten Gleichungen für EU und ZU wurden für die Umesterung von Rapsöl O mit Methanol A und KOH als Katalysator durchgeführt. Die nötigen Daten sind teilweise aus den in [3] angegebenen Tabellen oder aus unseren Experimenten gewonnen und sind in der Tabelle 1 enthalten. Diese Daten sind von den Reaktionsbedingungen abhängig. Sie gelten für eine

Temperatur von 20 °C und für eine KOH-Menge von 1,5% des Gewichtes des Rapsöls.

Für das Gleichgewicht der Reaktion (1) wurden zuerst – unter der rein theoretischen Voraussetzung, daß keine Glycerinphase (2) entsteht – aus (9a) die  $x_0$ -Werte in Abhängigkeit von  $e_1$  berechnet und in Tabelle 2 aufgenommen. Sie sollen als illustrative theoretische Werte zum Vergleich mit den realen Systemen dienen, die weiter beschrieben sind.



**Abb. 3** Abhängigkeiten der relativen Volumina in der Phase (2) von dem Gesamtmolverhältnis  $E_1$  (EU) und  $E$  (ZU, Kurven -----). für den Reaktionsumsatz  $x_1 = 0,7$ . Kurve 1: Relative Volumina  $v_1^{(2)}$  und  $v_2^{(2)}$ , Kurven 2, 3, 4: Relative Volumina von Methanol, Ester und Glyzerin. Berechnet durch Lösung der Gleichung (13) mit Hilfe der Daten aus Tabelle 1.

**Tab. 2** Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes  $x_0$  vom Ausgangsmolverhältnis  $e_1$  ohne Bildung der Phase (2)

$e_1$	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
$x_0$	0,6497	0,7349	0,8156	0,8883	0,9787	0,9962	0,9988	0,9995

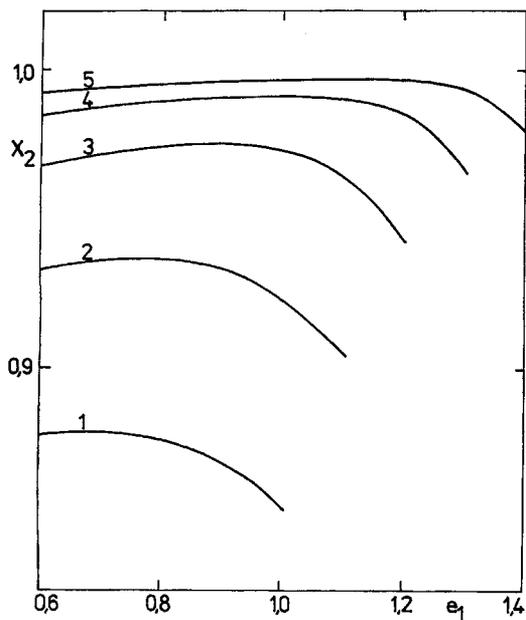
**Einstufige Umesterung (EU)**

Die Lösung der Gleichungen (9) und (12) für die EU, d.h. die  $x_1(e_1)$ - und  $v_1(e_1)$ - Abhängigkeiten, wurde für  $e_1 \equiv E_1 = 0,2-2,0$  und Daten aus Tabelle 1 durchgeführt. Für die bessere Bestimmung des optimalen Ausgangsmolverhältnisses wurden noch die  $dx_1/de_1$ - und  $dv_1/de_1$ -Werte mit Hilfe der in [4] angegebenen numerischen Ableitung berechnet. Aus der Analyse dieser Ableitungen (Abb. 1) wurde der Wert  $e_1 = 1,14$  gewonnen, bei dem es zur größten Zunahme von  $x_1$  kommt. Gleichzeitig wird auch die Zunahme von  $v_1$  in beiden Phasen am kleinsten.

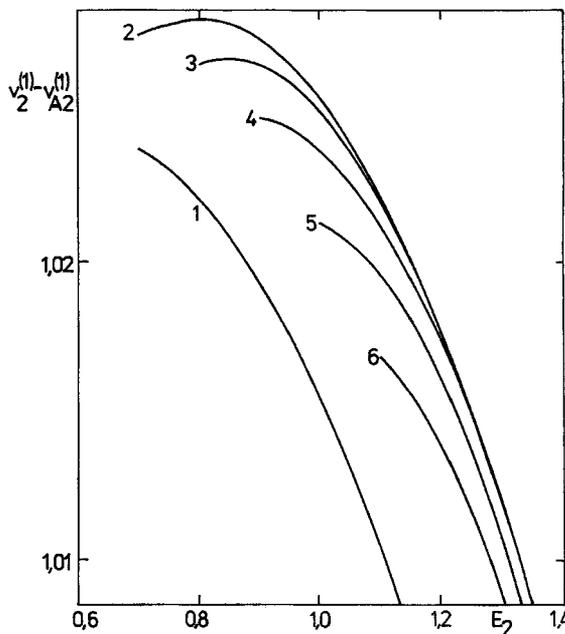
$$v_{ji}^{(j)} = \frac{V_{ji}^{(j)}}{V_o} \quad v_i^{(j)} = \frac{V_i^{(j)}}{V_o} \quad (21 \text{ a,b})$$

Bezeichnen wir allgemein die relativen Volumina von einzelnen Komponenten ( $J = O, A, E, G$ ) in einzelnen Phasen ( $j$ ) für eine beliebige Umesterungsstufe ( $i$ ) mit dem Symbol  $v_{ji}^{(i)}$  und das relative Volumen der  $j$ -Phase der  $i$ -Stufe mit dem Symbol  $v_i^{(i)}$ , dann gilt 21a,b).

Diese Werte wurden für  $i=1$  mit Hilfe von (11) und (13) berechnet und für die Phasen (1) und (2) in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Für die gegebenen Reaktionsbedingungen wurde sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten für die Äquivalen-



**Abb. 4** Abhängigkeiten des Reaktionsumsatzes  $X_2$  (ZU) vom Ausgangsmolverhältnis  $e_1$  für verschiedene Gesamtmolverhältnisse  $E$ . Kurven 1 bis 5 für  $E_2 = 1,0; 1,1; 1,2; 1,3$  und  $1,4$ . Berechnet durch Lösung der Gleichungen (18), (19) und (20) mit Hilfe der Daten in Tabelle 1.



**Abb. 5** Abhängigkeiten der relativen Volumina der Phase (1) ohne Methanol vom Gesamtmolverhältnis der beiden Reaktionsarten (EU und ZU). Kurve 1: EU, Kurven 2 bis 6: ZU für  $e_1 = 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$ . Berechnet durch Lösung der Gleichungen (18), (19) und (20) mit Hilfe der Daten aus Tabelle 1.

zen 1,0 bis 1,8 erhalten. Aus der Abb. 2 folgt, daß die Kurve 3, d.h. die Abhängigkeit  $v_{E1}^{(1)}(e_1)$ , ein Maximum und die Kurve 2, d.h.  $v_{A1}^{(1)}(e_1)$ , einen Wendepunkt haben. Aus den numerischen Ableitungen dieser Kurven wurden die  $e$ -Werte für das Maximum  $e_{1 \text{ max}} = 1,48$  und für den Wendepunkt  $e_{1 \text{ wdp}} = 1,29$  erhalten. Aus der Abb. 3 folgt, daß die relativen Volumina  $v_{A1}^{(2)}$  und  $v_{E1}^{(2)}$  für  $e_1 > 1,2$  praktisch linear von  $e_1$  abhängig sind und gleichzeitig auch  $v_{G1}^{(2)}$  praktisch konstant ist. Deswegen werden für  $e_1 > 1,2$  die Verluste an Methylester E aus der Phase (1), d.h. an dem verlangten Produkt der Umesterung) größer. Die Lösung des Systems (9) und (12) wurde noch mit anderen Werten der Verteilungskoeffizienten  $\alpha_j$  wiederholt und aus den Ergebnissen ihr großer Einfluß auf das Endgleichgewicht der Umesterung festgestellt.

**Zweistufige Umesterung (ZU)**

Für jedes gewählte Ausgangsmolverhältnis  $e_1$  und dazu entsprechenden, aus (9) und (12) gewonnenen  $x_1$ - und  $v_1$ - Werten wurde das System der Gleichungen (18) und (19) für gewählte  $e_2$  gelöst. Dann wurden die Werte  $v_2, x_2$  und die daraus folgenden Gesamtumsätze  $X_2$  und Ausgangsmolmengen  $E_2$  berechnet. In allen Fällen war  $X_2 > X_1$ , was bedeutet, daß unter diesem Gesichtspunkt ZU vorteilhafter als EU ist. Es ist wieder

möglich, den größten  $X_2$ -Zuwachs bei kleinstem  $v_2$ -Zuwachs zu finden. Daraus folgen die Kompromiß-Molverhältnisse  $E_2$  für verschiedene  $e_1$ -Werte. Die in solcher Weise bestimmten  $E_2$ -Werte liegen im Intervall von 1,1 bis 1,2.

Nützlich ist auch die Analyse der Abhängigkeiten  $X_2(e_1)$  für konstante  $E_2$ -Werte, s. Abb. 4. Diese Kurven laufen durch ein Maximum, und ihre Bestimmung kann als weiteres Kriterium für die Wahl der Bedingungen der Reaktion (1) dienen. Zum Beispiel für  $E_2 = 1,2$  ist  $e_{1 \max} = 0,9$ .

Ähnlich wie bei der EU können bei der ZU alle möglichen relativen Volumina von einzelnen Komponenten berechnet werden. Als Orientierungspunkt in dieser Zahlenmenge müssen die Wünsche und Möglichkeiten des Produzenten im Vordergrund stehen. Aus der ausführlicheren Analyse unserer Ergebnisse folgt für die ZU die optimale Wahl  $e_1 = 0,7$  bis  $0,9$  und  $E_2 = 1,1$  bis  $1,3$ . Bei der ZU wird nach der Trennung der Phase (2) das ursprüngliche Reaktionsgleichgewicht gestört und ein neues gebildet. Für  $e_2 = 0$  entstehen praktisch keine Änderungen der verfolgten Größen. Es bildet sich zwar eine neue Phase (2), aber nach der Theorie (die durch das Experiment bestätigt wurde) ist deren Menge unmeßbar klein.

In Abb. 5 sind die Abhängigkeiten ( $v_2^{(1)} - v_{A2}^{(1)}$ ) versus  $E_2$  für verschiedene  $e_1$  für ZU und für einen Vergleich auch für EU dargestellt. Auf den ersten Blick kann man die größeren Ausbeuten von E bei der ZU sehen.

In den Abb. 2 und 3 sind zum Vergleich die relativen Volumina in beiden Phasen bei der ZU für  $e_1 = 0,7$  in Abhängigkeit von  $E_2$  gestrichelt gezeichnet. Aus Abb. 2 folgt die Verbesserung des Reaktionsergebnisses, weil  $v_2^{(1)} > v_1^{(1)}$ ,  $v_{E2}^{(1)} > v_{E1}^{(1)}$ ,  $v_{O2}^{(1)} > v_{O1}^{(1)}$  und  $v_{G2}^{(1)} > v_{G1}^{(1)}$  ist. Allerdings wächst dabei ein unerwünschter Anteil von Methanol A in der Phase (1), weil  $v_{A2}^{(1)} > v_{A1}^{(1)}$  ist. Aus Abb. 3 folgt der Vorteil der ZU eindeutig in allen gegebenen Parametern, weil  $v_2^{(2)} < v_1^{(2)}$ ,  $v_{A2}^{(2)} < v_{A1}^{(2)}$ ,  $v_{E2}^{(2)} < v_{E1}^{(2)}$  und  $v_{G2}^{(2)} > v_{G1}^{(2)}$  ist.

Die Ergebnisse machen die objektive Entscheidung über der Art der konkreten Technologie möglich. Verhältnismäßig allgemeine und ausführliche Beziehungen erlauben verschiedene Auswertungen, allerdings nicht ohne Computer.

Alle Ergebnisse gelten für das thermodynamische (Phasen- und chemische) Gleichgewicht. Diese Arbeit befaßt sich nicht mit der Kinetik der Reaktion. Der konkrete Endstand der Reaktion kann sich natürlich vom theoretischen Gleichgewicht unterscheiden. Deswegen muß das gewählte Verfahren immer experimentell bestätigt werden. Die angeführten Ergebnisse für das System Rapsöl-Methanol-KOH zeigen in vieler Hinsicht die Vorteile der ZU. Durch den Vergleich mit den Ergebnissen für die EU kann der Produzent seine Tech-

nologie optimieren. Dabei sollte er auch die nichtchemischen Parameter (ökonomische, ökologische, zeitliche, räumliche usw.) berücksichtigen.

Die Parameteränderung der Reaktion (Gleichgewichtskonstante, Temperatur, Verteilungskoeffizienten, Ausgangsverhältnis der Komponenten, Katalysatormenge usw.) kann die Ergebnisse der Berechnungen und damit auch die Schlußfolgerungen bedeutend beeinflussen. Auf Grund der Forderungen, z.B. der Staatsnorm für Biodiesel, können die geeigneten Eingangsparameter gewählt werden.

### Liste der verwendeten Symbole

$\alpha_j$	Verteilungskoeffizient der J-ten Reaktionskomponente
EU	Einstufige Umesterung
$e_i$	Teil-Ausgangsmolverhältnis der i-ten Stufe der Umesterung
$E_i$	Gesamtmolverhältnis der i-ten Stufe der Umesterung
$K_R$	Gleichgewichtskonstante der Umesterung
$m_j^{(i)}$	Masse der j-ten Phase der i-ten Stufe
$M_j$	Molmasse der J-ten Reaktionskomponente
$n_{ji}^{(i)}$	Molmenge der J-ten Reaktionskomponente in der j-ten Phase der i-ten Stufe
$\rho_j$	Dichte der J-ten Reaktionskomponente
s	Zahl der Stufen der Umesterung
$v_i$	Relatives Volumen der i-ten Stufe
$V_i^{(i)}$	Volumen der j-ten Phase in der i-ten Stufe
$V_{ji}^{(i)}$	Volumen der J-ten Komponente in der j-ten Phase der i-ten Stufe
$V_{mj}$	Molares Volumen der J-ten Reaktionskomponente
$V_O$	Volumen der Reaktionskomponente O
$x_j$	Teil-Umfang der Umesterung in der i-ten Stufe
$X_i$	Gesamtumfang der Umesterung in der i-ten Stufe
ZU	Zweistufige Umesterung

### Literatur

- [1] Österreichisches Patent 386222 B (1986), M. Mittelbach, F. Anebreae, H. Junek; Chem. Abstr. **109** (1988) 9374b
- [2] BRD Patent DE 3727981 C2 (1987), M. Mittelbach, H. Junek; Chem. Abstr. **109** (1988), 9374b
- [3] K. Daučík, Chemische Labortabellen, Alfa, Bratislava 1984
- [4] J. Olehla, Basic bei Microcomputern, Nadas, Praha 1988

Korrespondenzanschrift:

Doz. Dr. František Skopal, Lehrstuhl für physikalische Chemie, Chemisch-technologische Fakultät der Universität Pardubice, Nam. Čs. legii 565, 532 10 Pardubice, Tschechische Republik