



GREASOLINE® - Treibstoffe in Erdölqualität aus Altfetten

Manuskript zum Vortrag auf dem 7. VNU-Fachausschusstreffen Agrar- und Ernährungswissenschaft am 15. März 2005 in Dorsten

Claudio Cinquemani, Jochen Jakob, Andreas Weber und Volker Heil
(Vortragender)

**Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik
UMSICHT, Oberhausen**

**Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy
Technology UMSICHT in Oberhausen, Germany**

Osterfelder Straße 3
D-46047 Oberhausen

Tel. +49 2 08 / 85 98 - 0

Fax +49 2 08 / 85 98 - 12 90

E-Mail: info@umsicht.fraunhofer.de

Internet: <http://www.umsicht.fraunhofer.de>

Ansprechpartner:
Dr.-Ing. Volker Heil

Tel.: 02 08/85 98–11 63

E-Mail: info@umsicht.fraunhofer.de

Oberhausen, September 2004

Folie 1 GREASOLINE® - Treibstoffe in Erdölqualität aus Altfetten

Folie 2 Inhalt

- Altfette / Altöle
- Biokraftstoffe aus Altfetten
- Exkurs: chemische Grundlagen
- Das GREASOLINE-Verfahren
- Versuchsergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

Folie 3 Altfette / Altöle 1

Zunächst zu den Einsatzstoffen. Hier sind als Erstes die Brat- und Frittier- Altfette (»Used Frying Oils« - »UFO«) aus Gastronomie, Haushalten und Lebensmittelindustrie zu nennen. Weiterhin fallen bedeutende Mengen Schlachtabfall-/ Tierkörperfette, Speiserestfette sowie aus Fettabscheidern rückgewonnene Fette an. Die drei letztgenannten Öle und Fette sind niedriger Qualität, Brat- und Frittier- Altfette hingegen qualitativ sehr hochwertig. Von diesen »UFO« könnten in der Bundesrepublik bis 280 000 t und europaweit 3 100 000 t jährlich gesammelt werden.

Folie 4 Altfette / Altöle 2

Brat- und Frittier- Altfette wurden lange Zeit als Tierfutterzusatz genutzt; dies wurde 2001 in der EU aufgrund von BSE und anderen Zuchtierseuchen verboten. Da Altfette zu wertvoll für die thermische Nutzung (Sondermüllverbrennung) sind, wird seitdem vor allem die Konversion in Biokraftstoffe vorangetrieben. Hier herrscht jedoch noch deutlicher Entwicklungsbedarf.

Folie 5 Biokraftstoffe aus UFO 1

Bei der Konvertierung in Biokraftstoffe ist zunächst die Nutzung der Brat- und Frittierfette als Altfett-Natur-Diesel zu nennen. Dieser ist jedoch auf beheizte Stationärmotoren und spezielle Bifuel-Kfz begrenzt.

Bei der Konvertierung in Altfettmethylester entsteht ein Kraftstoff, der chemisch in etwa Biodiesel entspricht, die Biodieselnormen jedoch nicht erfüllt, was zu Akzeptanz- und Gewährleistungsproblemen führt.

Diese beiden Verfahren sind technisch eingeführt.

Folie 6 **Biokraftstoffe aus UFO 2**

Teilweise noch in Entwicklung sind die Verfahren der beiden fortschrittlichsten Klassen.

Die Konvertierung in normgerechtes Altfett-Biodiesel erzeugt einen Kraftstoff nach der Biodieselnorm pr EN 14 214. Hierbei entsteht Fettsäuremethylester, der physikalisch etwa Dieselkraftstoff entspricht, jedoch chemisch anders aufgebaut ist. Dies führt wiederum zu Akzeptanzproblemen. Des Weiteren entstehen große Mengen an Glycerin als Coprodukt, für welches nur ein begrenzter Absatzmarkt vorhanden ist.

Schließlich ist noch die Konvertierung von Altfett in Benzin- und Dieselkomponenten zu nennen. Diese geschieht unter Luftabschluss als katalytische Pyrolyse ab 350 °C mit diversen Katalysatoren. Die Wahl des Katalysators macht in erster Linie die einzelnen Verfahren aus.

Zu dieser Verfahrensklasse gehört das GREASOLINE®-Verfahren, welches ich Ihnen in diesem Vortrag vorstellen möchte.

Zunächst möchte ich zum besseren Verständnis jedoch einige chemische Grundlagen erläutern.

Folie 7 **Chemische Grundlagen: Fette**

Öle und Fette sind – wie hier farblich dargestellt – aus vier verschiedenen Bauelementen zusammengesetzt. Das Gerüst bildet ein Glycerinmolekül, an das unter Wasserabspaltung drei langkettige organische Säuren, sogenannte gesättigte (schwarz, lila) oder ungesättigte (rot) Fettsäuren gebunden sind. Zusätzlich zu diesen »Triglyceriden« finden sich in Fetten noch »Fettbegleitstoffe« wie freie Fettsäuren und Sterine.

Achtung: Erdöl ist kein Öl in diesem Sinne, es ist chemisch anders aufgebaut!

Folie 8 **Chemische Grundlagen: Reaktionen 1**

Oberhalb etwa 300 °C zersetzen sich Fette und Öle unter Wassereinlagerung in Glycerin und die drei Fettsäuren.

Folie 9 **Chemische Grundlagen: Reaktionen 2**

Glycerin reagiert bei diesen Temperaturen unter Wasserabspaltung weiter zu Akrolein, welches den typischen Geruch beim Braten ausmacht.

Akrolein wiederum lässt sich an Platin-Katalysatoren zu Propen umsetzen.

Folie 10 Chemische Grundlagen: Reaktionen 3

Die Fettsäuren wiederum spalten oberhalb von 250 °C Kohlendioxid ab und »dekarboxylieren« zu Alkanen (schwarz, lila) und Alkenen mit typischerweise 15 – 17 Kohlenstoffatomen.

Folie 11 Chemische Grundlagen: Reaktionen 4

Langkettige Alkane wiederum lassen sich durch »Tieftemperatur-Cracken« bei 430–500 °C und einem Druck von 20–50 bar (oder durch katalytische Verfahren) aufspalten. Es entsteht jeweils ein Alkan (rot) und ein Alken (lila) kürzerer Kettenlänge. Die Alkene (einschließlich des aus Glycerin gebildeten Propens) wiederum lassen sich katalytisch unter Wasserstoffzugabe zu Alkanen »hydrieren«. Es entstehen kurzkettige Alkane, wie sie als Bestandteile für die Benzinproduktion verwendet werden.

Folie 12 Chemische Grundlagen: Kraftstoffe

Diese Alkane sind je nach Kettenlänge bei bis zu 4 Kohlenstoffatomen (»C1« - »C4«) gasförmig, darüber (ab C5) flüssig, später dann pastös. Zur Erinnerung: die Alkane C15–C17 sind aus der Fettsäurezerersetzung zu erwarten.

Die flüssigen Alkane bilden den Hauptbestandteil erdölbasierter Kraftstoffe: C6-C10 in Benzin (62 %), C11–C12 in Petroleum / Kerosin, und C13–C17 in Diesel (72 %).

Folie 13 Verfahrensidee

Altfette und -öle lassen sich also – nach entsprechender Vorreinigung – mit den dargestellten Reaktionen 1–4 zu Alkanen für Treibstoffe umsetzen. Dieses Vorgehen wäre allerdings sehr aufwändig.

Die Frage ist nun: gibt es eine einfacheren Weg? Ein solcher ist gegeben als Umsetzung bei 450–550 °C unter Normaldruck an Aktivkohle. Dies ist die Grundlage des hier dargestellten GREASOLINE®-Verfahrens.

Folie 14 Der GREASOLINE-Prozess

Dieses Verfahren lässt sich vereinfacht wie folgt veranschaulichen. Gereinigte Altfette und -öle werden unter Inertgas bei den genannten Bedingungen mit Aktivkohle in Kontakt gebracht. Die notwendige Temperatur wird durch Heizgasfeuerung erzielt.

In dem Reaktor werden die Fette und Öle gespalten und nachfolgend einer Hydrierung (Umwandlung der Alkene in Alkane) und Produkttrennung unterzogen. Gasförmige Brenngase und ggf. auch Inertgase werden als Betriebsmittel zurückgeführt, wodurch insbesondere der Heizgasverbrauch minimiert oder auch ganz ersetzt werden kann. Unvermeidliche Reststoffe werden abgetrennt

und Alkane als Bestandteile von Kraftstoffen mit Erdölqualität werden gewonnen.

Folie 15 Versuchsergebnisse, UFO 1

Nachfolgend sollen Ergebnisse von Laborversuchen unter Einsatz von gebrauchtem Frittierfett gezeigt werden.

Dargestellt sind zunächst die Produktanteile, welche hinter dem Reaktor in einem Lösemittel aufgefangen wurden. Aufgetragen ist die Masse der Produktklasse über der Kettenlänge für Versuchstemperaturen von 450 und 550 °C sowie für einen Kontrollversuch ohne Katalysator. Die Kettenlängen für Benzin, Petroleum/Kerosin und Diesel sowie die der direkten Fettsäureprodukte sind wieder markiert. Ohne Zersetzungsreaktionen würde sich das dargestellte Bild einer weißen Diagrammfläche ergeben.

Bei einer Versuchstemperatur von bis zu 450 °C zeigt sich ein starker Anstieg der Produktkonzentration mit abnehmender Kettenlänge von C14 bis C7. C15 und C17 sind stark vertreten; offensichtlich wird nur ein Teil der direkten Fettsäureprodukte zersetzt.

Bei 550 °C ist der Anteil der C15- und C17-Produkte deutlich zugunsten von C8-C10 abgesenkt. Es lässt sich also über die Temperatur steuern, ob vermehrt Diesel- oder Benzinkomponenten erzeugt werden.

Ohne Katalysator schließlich ist nur eine um den Faktor 10 geringere Umsetzung zu beobachten.

Folie 16 Versuchsergebnisse, UFO 2

In der folgenden Grafik ist die Zusammensetzung in der Produktgasphase (ohne Stickstoff und Sauerstoff) aufgetragen. Bei 450 °C Reaktionstemperatur entsteht zunächst neben CO und CO₂ vor allem Propen, wahrscheinlich als Abbauprodukt des Glycerins. Eine Erhöhung der Temperatur auf 550 °C ohne weitere Fettzugabe führt zum Absinken der Entstehung von CO₂, CO und Propen – offensichtlich sind die Fettsäuren und das Glycerin verbraucht. Dafür entstehen vermehrt kürzerkettige Kohlenwasserstoffe als Crackprodukte der aus den Fettsäuren entstandenen C15- und C17-Körper.

Folie 17 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaften des vorgestellten Verfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Benzin-/Dieselbestandteile entstehen,
- Glycerin wird prozessintern umgesetzt, und
- das Verhältnis der entstehenden Benzin- und Dieselbestandteile zueinander ist über die Reaktionstemperatur steuerbar.

Die nächsten Schritte werden

- die weitere Untersuchung des katalytischen Prozesses sowie
- die Prozessrealisierung im Technikumsmaßstab

darstellen.

Ich bedanke mich ganz herzlich für Ihre Aufmerksamkeit und stehe zur Beantwortung Ihrer Fragen gerne zur Verfügung.