

0. Einleitung

Die Campa Biodiesel GmbH & Co. KG. in Ochsenfurt, welche Antragsteller war, wurde 1998 als Produktionsunternehmen zur Herstellung von Rapsmethylester gegründet und zählte zu den Pionierunternehmen der Biokraftstoffbranche. Die Versuche im technischen Maßstab wurden alle an deren Produktionsanlage für Biodiesel durchgeführt.

Biodiesel lässt sich praktisch aus allen pflanzlichen Ölen und tierischen Fetten gewinnen. Während sich unter europäischen Verhältnissen Raps als ertragsreichste Ölpflanze darstellt, spielen in anderen Weltregionen Soja - oder Palmöl die herausragende Rolle.

Chemisch gesehen ist Biodiesel ein Fettsäuremethylester (FAME). Er entsteht durch einen Umesterungsprozess, wie er in Abbildung 0.1 dargestellt ist.

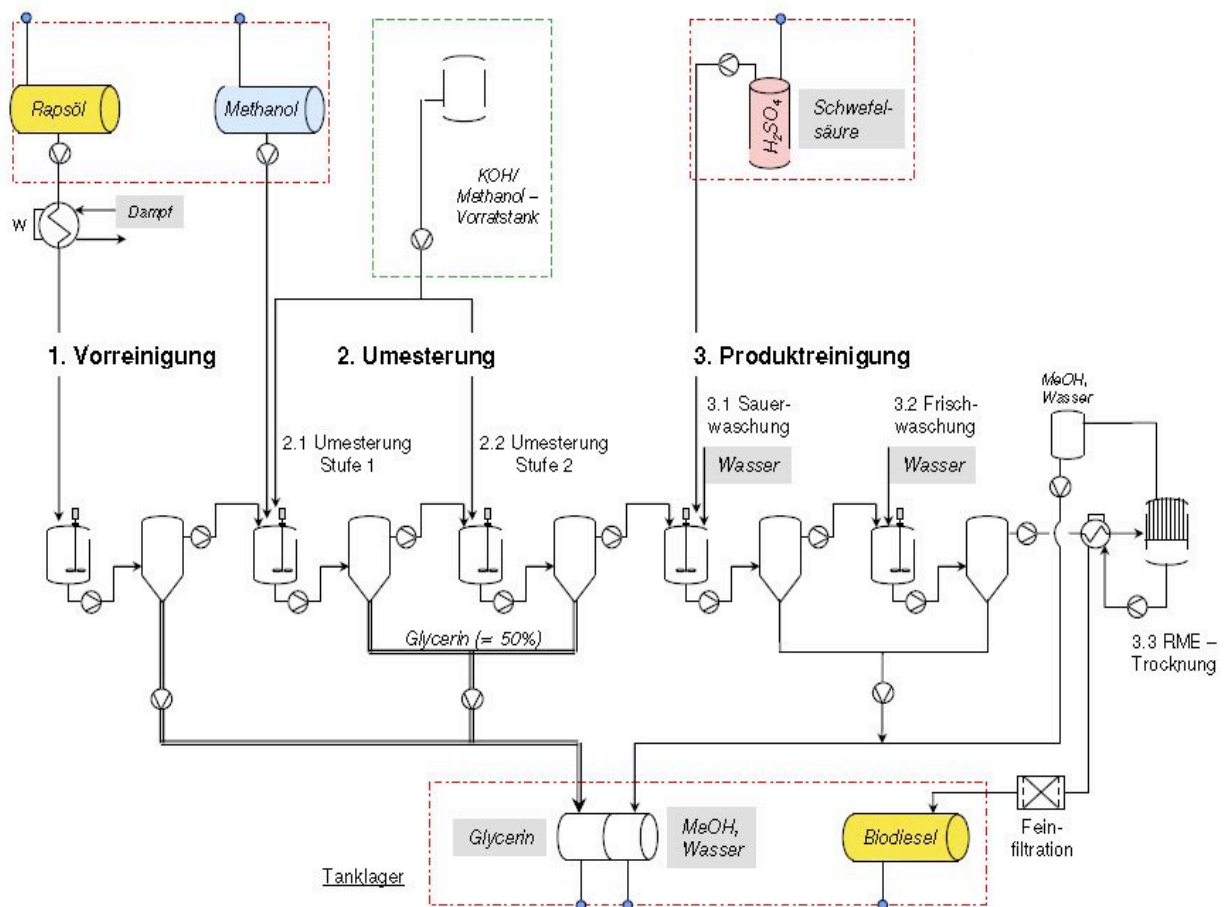


Abb. 0.1: Fließbild der bestehenden Anlage zur Biodieselproduktion

Bei der Umesterung von Pflanzenöl zu Biodiesel werden die drei Rohstoffe Pflanzenöl, Methanol und Katalysator in einem Reaktor gemischt. Lässt man basenkatalysiert einen Alkohol auf einen Ester einwirken (in diesem Fall dem Triglyzerid), so tritt Umesterung unter Bildung einer Gleichgewichtsmischung der Edukt- und Produkt-ester ein. Im Reaktor entsteht ein Gemisch aus Fettsäuremethylestern und Glycerin. Diese zwei Phasen trennen sich voneinander aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte und Polarität.

In der Praxis der Biodieselproduktion muss eine Vielzahl von Faktoren berücksichtigt werden. Da es sich bei Pflanzenöl um ein Naturprodukt handelt, treten teilweise drastische Qualitätsunterschiede auf, die durch ständige Anpassungen der Anlagenparameter ausgeglichen werden müssen.

Bei zu hohen Phosphorgehalten wirken die Phosphatide als Emulgatoren zwischen Biodiesel- und Glycerinphase, was die Phasentrennung behindert und zu hohen Glycerin- und Seifengehalten im Biodiesel führt. Freie Fettsäuren im Öl reagieren unter Anwesenheit von Wasser zu Kaliumseifen und wirken somit als Katalysatorfänger. Dadurch wird bei gleichzeitiger Verschlechterung der Phasentrennung die Umesterung behindert. Deshalb wird das Öl zunächst mit alkalischem Rohglyzerin aus der Umesterung versetzt. Durch die im Glycerin enthaltenen Katalysatorreste werden die freien Fettsäuren verseift und setzen sich mit dem Glycerin ab. Die hohe Dichte des Glycerins fördert ebenfalls die Geschwindigkeit der Phasentrennung. Zudem ist Glycerin in Öl nahezu unlöslich. Die nun als Seifen vorliegenden freien Fettsäuren und die im Öl enthaltenen Phosphatide lassen sich durch diese Methode bis zu einer Konzentration von 50 ppm Phosphor und 0,1 % freie Fettsäuren entfernen. Das Glycerin kann nach erfolgter Phasentrennung abgepumpt werden und das aufschwimmende Öl mit gesenktem Phosphorgehalt und geringem Anteil an freien Fettsäuren wird in der Umesterung eingesetzt (Patent der AT-Agrar-Technik GmbH EP 1 183 225 B1).

In der Produktionsanlage in Ochsenfurt wird eine 25 %ige Lösung von KOH in Methanol verwendet. Da durch den Lösevorgang des KOH in Methanol ca. 10 % Wasser entsteht, besteht die Gefahr der Verseifung. Dem wird durch milde Reaktionsbedingungen von max. 40⁰ C entgegengewirkt. Um die optimale Umesterungsreaktion zu erreichen, wird durch einen Methanolüberschuss das Gleichgewicht zu-

sätzlich in Richtung FAME und Glycerin verschoben.

Unter diesen Bedingungen beträgt die notwendige Reaktionszeit weniger als eine Stunde. Der in der Norm DIN EN 14214 festgesetzte Grenzwert für Triglyzeride beträgt 0,2 Gew%. Dieser Wert kann mit einer einfachen Umesterung kaum erreicht werden. Darum wird nach der Reaktionszeit und einer gewissen Absetzzeit, die je nach Ölqualität schwanken kann, das sedimentierte Glycerin abgezogen und durch erneute Zugabe von ca. 0,4 Gew% KOH/MeOH ein weiterer Umesterungsschritt durchgeführt.

Beim zweiten Umesterungsschritt entsteht im Reaktionsgemisch nur noch wenig Glycerin. Es sind jedoch noch größere Mengen an Methanol, Wasser, Katalysatorresten und Seifen vorhanden. Um diese unerwünschten Stoffe zu entfernen, wird nach beendeter Reaktion wasserfreies Glycerin in den Reaktor gepumpt und gerührt. Da sich die hydrophilen Reststoffe wesentlich besser im Glycerin lösen als im Biodiesel, können sie so mit dem Glycerin zusammen entfernt werden.

Das Glycerin aus dem gesamten Biodieselprozess wird in einem Behälter gesammelt. Da der Glyzeringehalt in diesem Sammelbehälter nur etwa 50 % beträgt, muss dieses Gemisch gemäß Abbildung 0.2 aufgearbeitet werden. Dies geschieht in den Schritten:

- Ansäuerung
- Dreiphasentrennung (Glycerin, Kaliumsulfat, Fettsäuren) über einen Dekanter
- Methanolrektifikation
- Trocknung

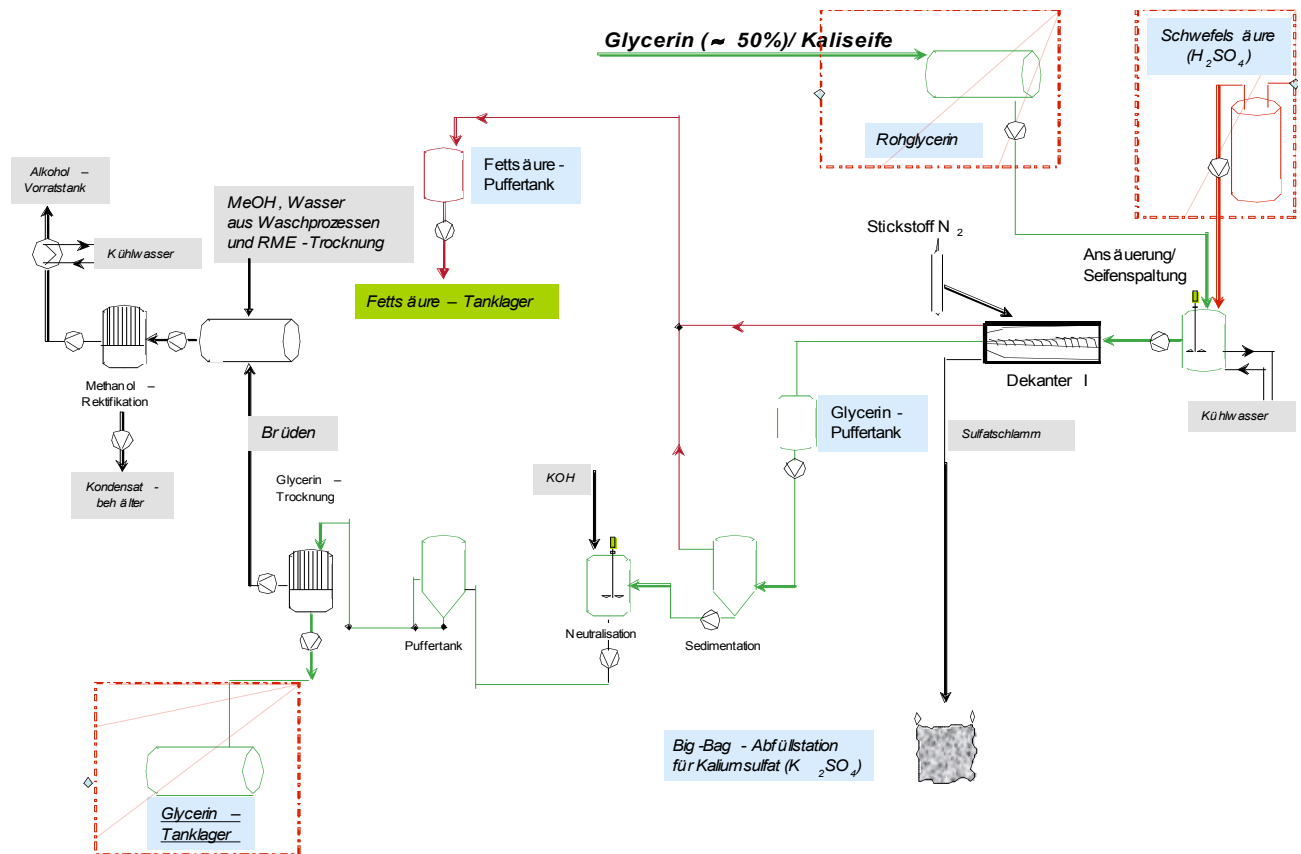


Abb. 0.2: Fließbild zur Glycerinaufbereitung

Die Biodiesel - Phase wird nach der Phasentrennung der Waschung zugeführt. Da im Biodiesel immer noch geringe Mengen an Methanol, Seifen und Katalysatorreste gelöst sind, wird er zunächst mit 0,3 - 0,7 Gew% wässriger Schwefelsäure (10 %ig) und ca. 5 % Wasser versetzt. Dadurch werden die Seifen gespalten und in freie Fettsäuren überführt, die zwar korrosiver sind als Seifen, jedoch beim Einsatz im Motor verbrennen und anders als Seifen nicht zum Versatz der Kraftstofffilter führen. Nach dem Abziehen des schwefelsauren Waschwassers wird noch mit 5 - 10 % Wasser neutralgewaschen. Nach diesem zweiten Waschschrift sind alle Verunreinigungen außer festen Partikeln, Wasser und teilweise Methanol in ausreichendem Maße entfernt, sodass das Produkt der DIN EN 14214 entspricht. Nach der Waschung und einem letzten Sedimentationsschritt wird der Biodiesel zunächst in einem Fallfilmverdampfer bei ca. 250 mbar und ca. 135⁰C und anschließender Flashverdampfung bei ca. 25 mbar und 135⁰C von Methanolresten und vor allem vom Wasser befreit, um zuletzt durch Separation vorhandene feste Bestandteile abzutrennen.

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, diese aufwendige Separationskette energetisch günstiger zu gestalten.

Insbesondere sollte der Fallfilmverdampfer möglichst vollständig durch ein – im Patent DE 10 2006 023 990 beschriebenes – neuartiges Membranverfahren ersetzt werden.

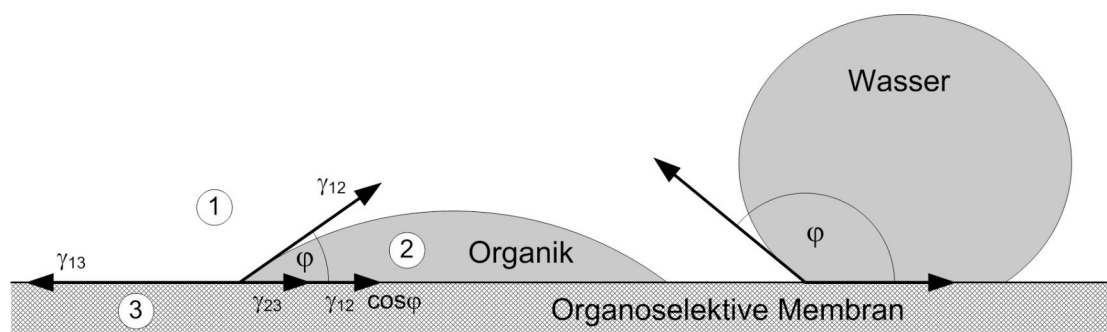


Abb. 0.3: Randwinkel einer benetzenden Flüssigkeit (Organik) und einer nicht benetzenden Flüssigkeit (Wasser) mit einem organoselektiven Werkstoff

Das Trennprinzip dieses Verfahrens basiert auf der Überlegung, dass eine Emulsion – in diesem Fall Wasser im Biodiesel – nahezu vollständig in Wasser und organische Phase getrennt werden kann, wenn man eine mikroporöse Membran an deren Oberfläche so modifiziert, dass die organische Phase auf ihr „spreitet“ ; d.h. ein Tropfen Biodiesel bildet im Idealfall auf dieser Membranoberfläche den Benetzungswinkel $\varphi = 0$ (siehe Abbildung 0.3).

Praktisch realisiert man das dadurch, dass man ein hydrophobes Membranmaterial über mehrere Stunden in der reinen organischen Phase - hier also in entwässertem Biodiesel – einlagert. In Laborversuchen konnte dies mit Erfolg realisiert werden. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sollte das vor Ort (d.h. bei der Firma Campa in Ochsenfurt) über mehrere Monate im Pilotmaßstab erprobt werden.

Zu diesem Zweck mussten verschiedene Membranmodule entwickelt und mit den oben beschriebenen Membranen bestückt werden (**Arbeitspaket 1**).

Diese Membranmodule sollten dann in eine hierfür modifizierte Versuchsanlage integriert werden (**Arbeitspaket 2**).

Die so modifizierte Versuchsanlage sollte bei der Firma Campa in Ochsenfurt im Bypass zur laufenden Biodieselproduktion betrieben werden (**Arbeitspaket 3**).

Aus den Ergebnissen sollte abgeleitet werden, wie sich die Anlage in den bestehenden Kreislauf integrieren lässt (**Arbeitspaket 4**).

Es sollte eine Energie- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung angestellt und für das Gesamtvorhaben ein Bericht erstellt werden (**Arbeitspaket 5**).

Arbeitspaket 1

1. Entwicklung und Bau eines Membranmoduls für Membranen mit spezifischer Selektivität für Biodiesel mit hoher Ausbeute

Ziel dieses Arbeitspakets waren Entwicklung und Bau von Membranmodulen, die im großtechnischen Maßstab ($>1.000 \text{ m}^2$ Membranfläche) niedrige Investitionskosten verursachen und mit möglichst geringem Energieaufwand betrieben werden können. Da im technischen Maßstab und unter realen Bedingungen (Verunreinigungen im Biodiesel, Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer, Langzeitstabilität der eingesetzten Membranmaterialien etc.) noch keine Erfahrungen vorlagen, wurden von der Firma Junghans in Zusammenarbeit mit der audita Unternehmensberatung GmbH drei verschiedene Module mit ansteigendem Aufwand bezüglich Fertigung und/oder Betrieb entwickelt, gebaut und dem Partner zur Verfügung gestellt.

Bei den Membranen handelte es sich entweder um Polypropylen-Hohlfasern mit einem Durchmesser von 0,6 mm und einem Porendurchmesser von 0,1 bis 0,2 μm oder um Keramik- Rohrmembranen mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Porenweite von 0,1 μm .

1.1 Modulkonzept: Polypropylen-Hohlfaser „Dead-End“

Der Polypropylenmodul mit einer Membranfläche von $4,8 \text{ m}^2$ ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Das Feedgemisch wird dem Modul radial zugeführt (1). Dieser wird im Dead-End- Modus betrieben. Das aus Edelstahl gefertigte Druckgehäuse (2) ist in Abbildung 1.2 als Foto dargestellt.

Darin befinden sich die Membranbündel (3) in Schlaufen. Die Enden der Membranbündel werden in einer Lochplatte (4) mittels O-Ring-Dichtungen fixiert (siehe Abbildung 1.3 und 1.4). Das Permeat verlässt den Modul im oberen Bereich durch die Hohlfaserenden (5) über Flansch (7). Das Retentat sammelt sich im konischen Ablauf des Moduls (6) und wird über ein Kugelventil als wässrige Phase abgezogen und verlässt schließlich den Modul über Flansch (8).

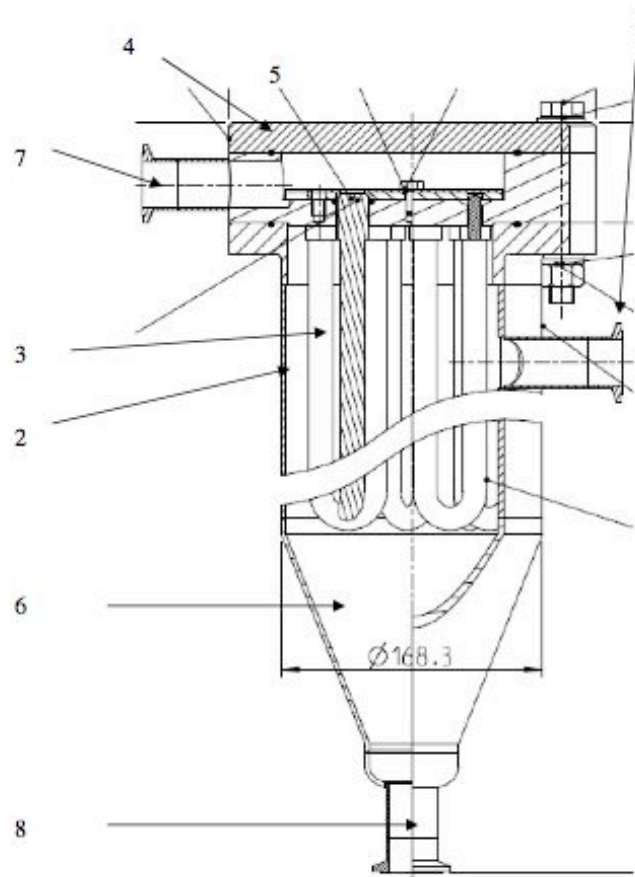


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Polypropylen-Hohlfaser-Moduls „Dead-End“



Abb. 1.2: Edelstahlgehäuse des Polypropylen-Hohlfaser-Moduls „Dead-End“



Abb. 1.3: Polypropylen-Membranbündel als Schlaufen in der Edelstahlplatte fixiert



Abb. 1.4: In der Lochplatte mittels O-Ring-Dichtung fixierte Membranbündel

Das Modulkonzept 1 überraschte nicht nur durch hohe Permeabilität und ausgezeichnetes Rückhaltevermögen, sondern durch eine exzellente Langzeitstabilität (siehe Arbeitspaket 3).

Das einzige Problem, das auftrat, war die Ansammlung von Luft unmittelbar unterhalb der Lochplatte, in der die Enden der Membranbündel fixiert sind. Der Einbau eines Entlüftungsventils an dieser Stelle vor Ort beseitigte das Problem.

1.2 Modulkonzept: Polypropylen-Hohlfaser für „Cross - Flow“ - Betrieb

Der zweite Membranmodul ist schematisch in Abbildung 1.5 dargestellt. Das Feedgemisch wird dem Modul axial zugeführt (1). Das Permeat tritt von innen nach außen durch die Hohlfaser (3) und verlässt das Edelstahlgehäuse (2) bei (4). Das Konzentrat verlässt als wässrige Phase den Modul bei (5).

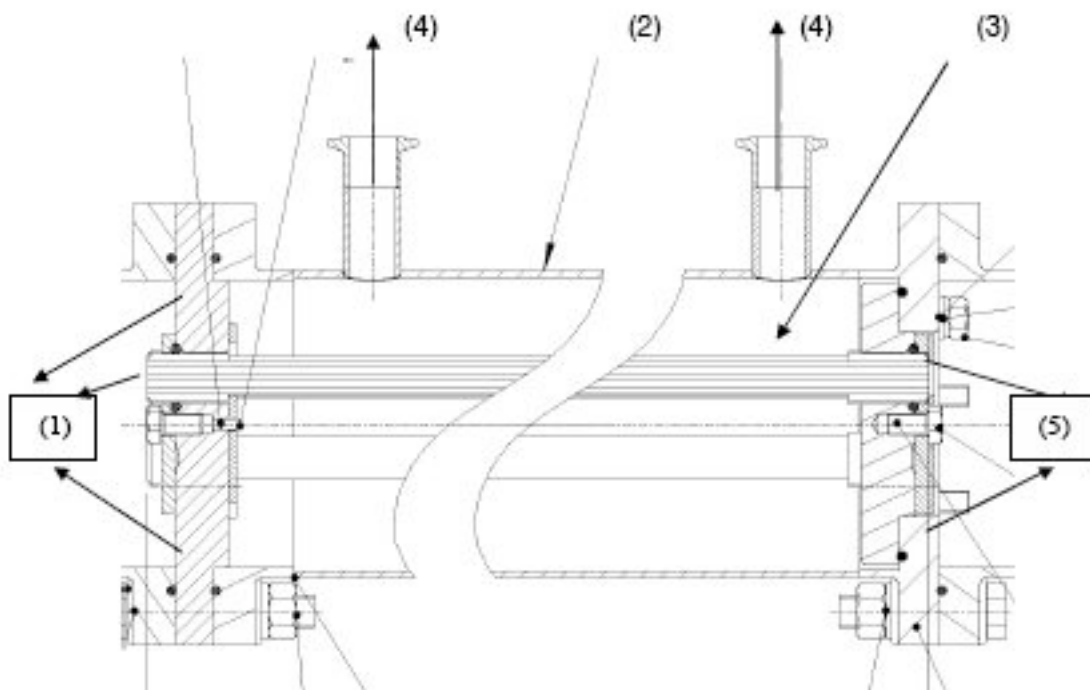


Abb. 1.5: Schnitt durch das Polypropylen-Hohlfaser-Modul „Cross-Flow“

Zu lösende technische Schwierigkeiten ergaben sich durch die mangelhafte Steifigkeit der Membranbündel. Dadurch war eine sehr aufwändige Stützkonstruktion (6) im Inneren des Moduls nötig. Während des Betriebes zeigte sich, dass das Modul auch entgegen der ursprünglichen Konstruktionsweise betrieben werden konnte. Das heißt Feed durch einen der Stutzen Nr. 4, Retentat durch den anderen und das Permeat wurde bei 1 und 5 gesammelt.

Eine fotografische Gesamtansicht des Cross – Flow -Moduls zeigt Abbildung 1.6



Abb. 1.6: Edelstahlgehäuse des Polypropylen-Moduls für Cross-Flow-Betrieb

1.3 Modulkonzept: Keramikrohre „Dead - End“

- alternativer Betrieb Cross Flow ist möglich –

Die aus Aluminiumoxid bestehende Keramikmembran (Abbildung 1.7) hat einen Rohrdurchmesser von 25 mm, eine Rohrlänge von 500 mm, bei einer Membranfläche von 0,1 m²



Abbildung 1.7: Keramik-Rohrmembranen

Arbeitspaket 2

2. Verfahrensentwicklungen und Planungen zur Integration der Versuchsanlage

Für die Pilotversuche bei der Firma Campa in Ochsenfurt sollte eine bei der Firma upt in Saarbrücken vorhandene Anlage umgebaut werden. Hierbei handelte es sich um eine für die integrierte Produktaufarbeitung an einem Biofermenter entwickelte teilautomatisierte Versuchsanlage im Technikumsmaßstab.



Abb. 2.1: Teilautomatisierte Versuchsanlage im Technikumsmaßstab für die Membranfiltration

Sie war für den Cross-Flow-Betrieb mit einer zwischen 300 l/h und 500 l/h einstellbaren Kapazität bei variabel einstellbaren Drücken ausgelegt. Für die Auslegung und den Umbau war die Firma audita verantwortlich.

Nach dem Umbau, bei dem der Bioreaktor durch den Vorlagebehälter der Firma Campa ersetzt wurde, sollte es möglich sein, alternativ einzeln oder parallel, die Module Dead-End oder Cross-Flow zu betreiben.

In Abbildung 2.2 ist die modifizierte Anlage abgebildet.

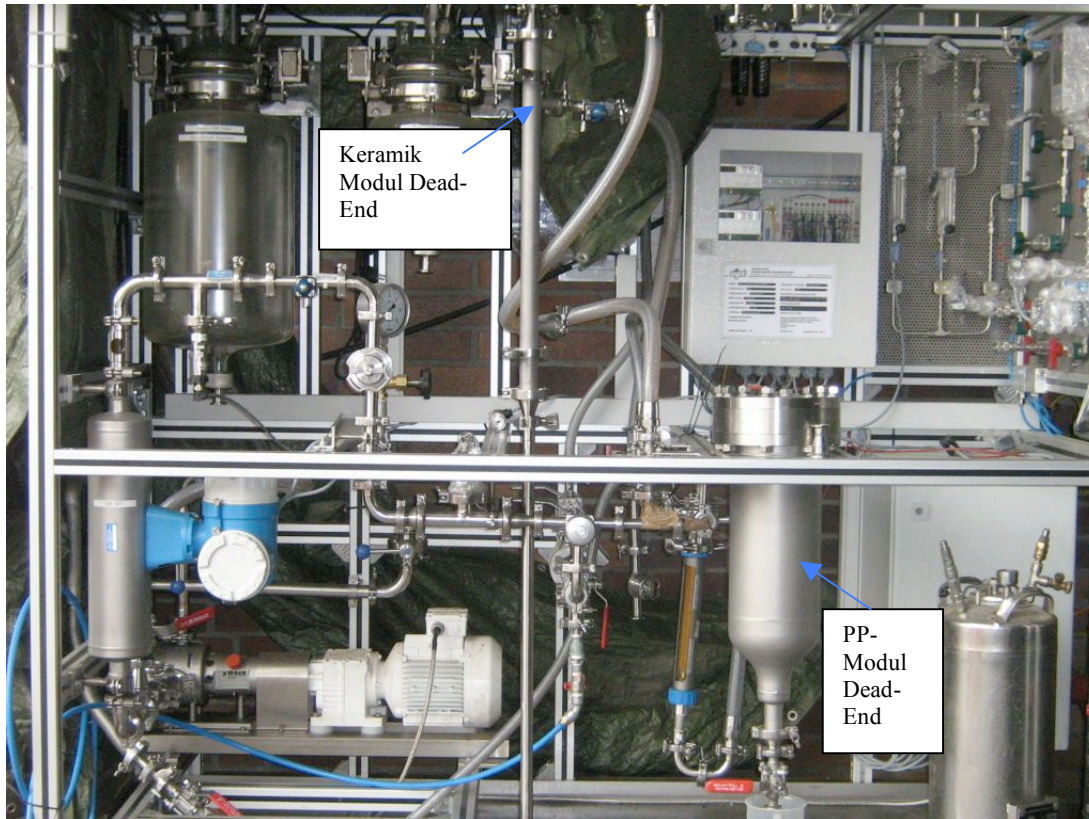


Abb. 2.2: Modifizierte Pilotanlage zur Filtration von Biodiesel

Diese Anlage wurde im Bypass an die Waschungsbehälter der Biodieselanlage Campa Biodiesel GmbH & Co KG angeschlossen.

Das Fließbild ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

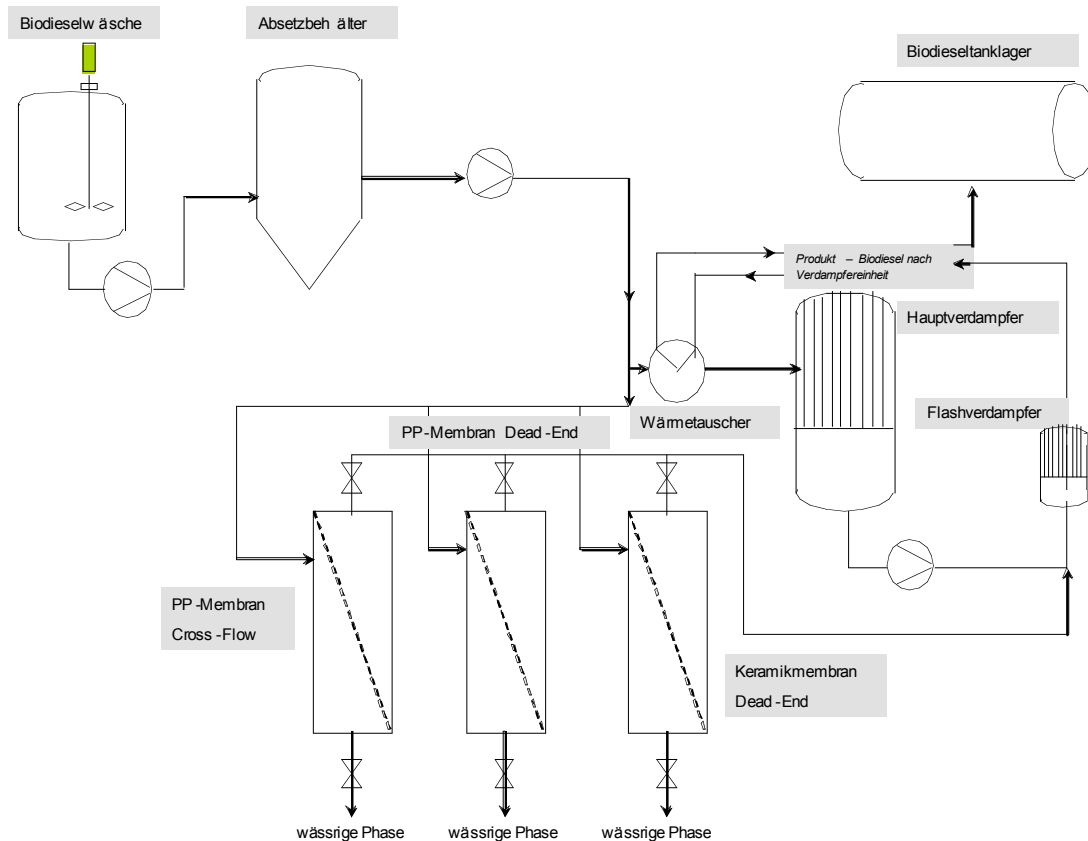


Abb. 2.3: Fließbild der Membranfilteranlage

Der gewaschene Biodiesel wurde in die Filtrationsanlage mit Hilfe einer Sinuspumpe der Firma MASO PROCESS PUMPEN GmbH gefördert. Das nach den Membranmodulen anfallende Permeat wurde anschließend in den Waschbehälter 1 zurückgeführt und somit der Biodieselanlage erneut zur Verfügung gestellt. Das als Retentat anfallende Wasser wurde in regelmäßigen Abständen durch ein Ventil unterhalb der Module abgezogen.

Die Filtrationsanlage konnte mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung von Beckhoff angesteuert werden. Dadurch gab es die Möglichkeit, zwischen einer Volumen- und einer Druckregelung zu variieren. Der dazu notwendige Druck- und Temperatursensor der Firma Spectron, sowie das Coriolis – Massedurchflusssystem der Firma Endress & Hauser befanden sich jeweils vor den Membranmodulen. Zusätzlich gab es einen Drucksensor hinter den Membranmodulen, um den Membrandruck zu bestimmen.

Nachdem ein defekter Computer ausgetauscht wurde und Störungen in der Signalverbindung zwischen Computer und Membrananlage behoben wurden, konnte die Anlage problemlos in Betrieb genommen werden.

Arbeitspaket 3

3. Pilotversuche im Bypassbetrieb einer laufenden Biodieselproduktion

Der gewaschene Biodiesel enthält durchschnittlich 0,6 – 2 % Wasser und bis zu 1 % Methanol. Laut DIN EN 14214 (siehe Tabelle 3.1) müssen für das Endprodukt Biodiesel folgende Grenzwerte eingehalten werden.

Eigenschaften	Prüfverfahren	Einheiten	Grenzwerte min/max	
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	ISO 3987	% (m/m)	-	0,02
Cetanzahl	EN ISO 5165	-	51,0	-
Dichte bei 15 °C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	kg/m ³	860	900
Diglycerid-Gehalt	EN 14105	% (m/m)	-	0,20
Ester-Gehalt	prEN 14103	% (m/m)	96,5	
Flammpunkt	prEN ISO 3679	°C	120	-
Gehalt an Alkali-Metallen (Na+K)	EN 14108, EN 14109	mg/kg	-	5,0
Gehalt an Erdalkali-Metallen (Ca+Mg)	prEN 14538	mg/kg	-	5,0
Gehalt an Fettsäure-Methylestern mit ≥ 4 Doppelbindungen	-	% (m/m)	-	1
Gehalt an freiem Glycerin	EN 14105, EN 14106	% (m/m)	-	0,020
Gehalt an Gesamt-Glycerin	EN 14105	% (m/m)	-	0,25
Gehalt an Linolensäure-Methylester	EN 14103	% (m/m)	-	12,0
Gesamtverschmutzung	EN 12662	mg/kg	-	24
Iodzahl	EN 14111	gr Iod/100 gr	-	120
Koksrückstand (von 10% Destillationsrückstand)	EN ISO 10370	% (m/m)	-	0,30
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	EN ISO 2160	Korrosionsgrad	1	
Methanol-Gehalt	EN 14110	% (m/m)	-	0,20
Monoglycerid-Gehalt	EN 14105	% (m/m)	-	0,80
Oxidationsstabilität, 110 °C	EN 14112	Stunden	6,0	-
Phosphor-Gehalt	EN 14107	mg/kg		10,0
Säurezahl	EN 14104	mg KOH/g	-	0,50
Schwefelgehalt	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884	mg/kg	-	10,0
Triglycerid-Gehalt	EN 14105	% (m/m)	-	0,20
Viskosität bei 40 °C	EN ISO 3104	mm ² /s	3,50	5,00
Wassergehalt	EN ISO 12937	mg/kg	-	500

Tabelle 3.1: Anforderungen und Testmethoden der DIN EN 14214

Ziel des Einsatzes der Membranfilteranlage ist es, die Verdampferkolonne zu ersetzen. Resultierend daraus, müsste die Filtrationsanlage den Wassergehalt von ca. 0,6 – 2 % auf Gehalte von maximal 0,18 % reduzieren. Weiterhin müsste der Methanolgehalt von durchschnittlich einem Prozent auf maximal 0,2 % reduziert werden, um einen Flammpunkt von mind. 120 °C zu gewährleisten. Damit wurden die ursprünglich an die zu entwickelnde Membrananlage gestellten Forderungen wesentlich erweitert. Sie sollte das emulgierte Wasser zu 100 % sowie einen möglichst großen Anteil des Methanols und der Feststoffe zurückhalten. Um ihre Leistungsfähigkeit bewerten zu können, mussten die Parameter Wassergehalt, Methanolgehalt und Flammpunkt bestimmt und kontrolliert werden.

3.1 Wasserlöslichkeit im Biodiesel

Als erstes wurde die Löslichkeit von Wasser in Biodiesel in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Da sich im Feed der Anlage neben Wasser auch ein geringer Anteil Methanol befindet, wurde der Versuch zur Wasserlöslichkeit unter Anwesenheit von 0,9 % Methanol wiederholt, um Methanol als eventuellen Löslichkeitsvermittler ausschließen zu können. In Abbildung 3.1 ist die Wasserlöslichkeit im Biodiesel dargestellt. Es ergibt sich die lineare Funktion:

$$y = 0,002x + 0,13$$

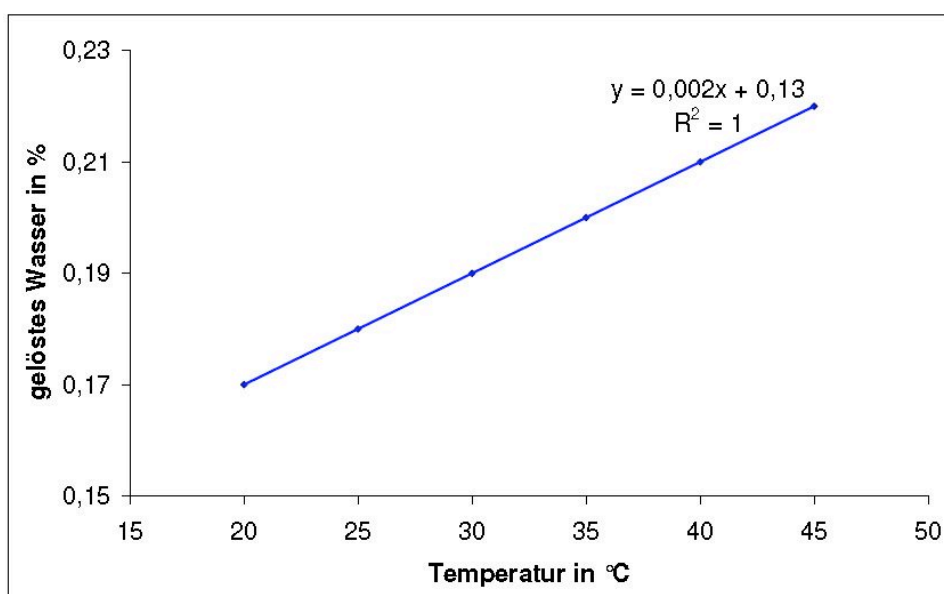


Abb. 3.1: Gelöstes Wasser im Biodiesel als Funktion der Temperatur

Somit wird die Temperatur bei der Wasserabtrennung zur Führungsgröße. Die Befürchtung, dass Methanol als Löslichkeitsvermittler agiert, konnte nicht bestätigt werden. Es wurden dieselben Werte in Anwesenheit von Methanol ermittelt.

3.2 Zeitzyklus zum Wasserabziehen

Mit diesen Ergebnissen konnte die Massenbilanz für die Membranmodule aufgestellt werden. Die Volumenströme mit den zugehörigen Konzentrationen eines Membranmoduls sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

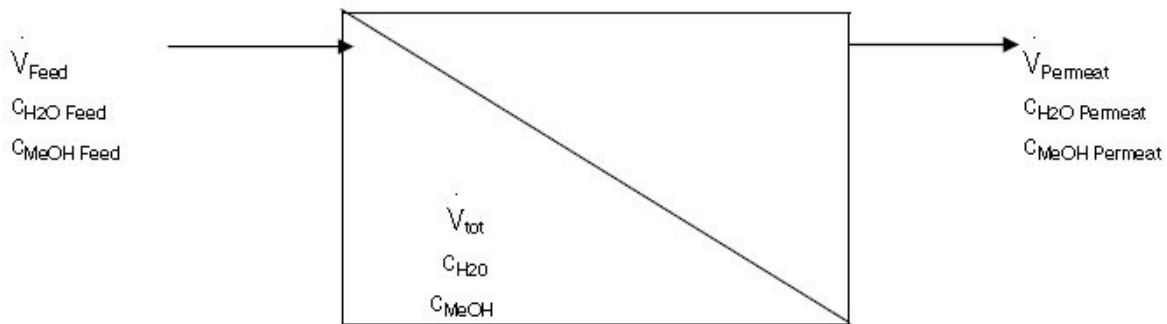


Abb. 3.2: Volumenströme im Membranmodul

Daraus ergibt sich folgende Massenbilanz ohne spezifische Aussagen über den Methanolgehalt:

Die zeitliche Änderung der Wasserkonzentration im Totvolumen = Masse des Wassers im Feedstrom - Masse des Wasser im Permeatstrom

$$V_{tot} \cdot \frac{dc_{H_2O}}{dt} = \dot{V}_{Feed} \cdot C_{H_2O,Feed} - \dot{V}_{Feed} \cdot C_{H_2O,Permeat}$$

Bei den beiden im Dead-End-Modus betriebenen Membranmodulen musste das abgetrennte Wasser aus den Modulen in bestimmten Zeitintervallen abgezogen werden. Wurde das Zeitintervall zu groß gewählt, sammelte sich im Modul soviel Wasser, dass ein Teil der Membran mit Wasser bedeckt war. Dieser Teil konnte dann nicht mehr aktiv am Trennprozess teilnehmen. Deshalb war es von großem Interesse genau zu wissen, wie groß das Zeitfenster zum Wasserabziehen war. Mit den ermit-

telten Ergebnissen zur Wasserlöslichkeit im Biodiesel und der Massenbilanz konnte das abzuziehende Wasser berechnet werden.

Dieses war abhängig:

- vom Feed-Wassergehalt
- von der Temperatur

Das gesamte abgetrennte Wasser, d.h. die Masse Wasser im Retentat, konnte nach folgender Formel berechnet werden:

$$\dot{m}_{H_2O\text{Retentat}} = \dot{V}_{Feed} \cdot (c_{H_2O\text{Feed}} - (0,002x + 0,13))$$

Um das jeweilige Zeitintervall zum Abziehen des Wassers zu ermitteln, mussten zunächst die Totvolumina der beiden Module berechnet werden. Für das Polypropylenmodul im Dead-End-Modus ergab sich ein Totvolumen von 6,9 Litern.

Daraus ergab sich ein Zeitintervall zum Wasserabziehen von:

$$\Delta t = \frac{0,21 \cdot 100\%}{\dot{V}_{Feed} \cdot (c_{H_2O\text{Feed}} - (0,002x + 0,13))}$$

Das Totvolumen des Keramikmembranmoduls betrug 0,25 Liter. Daraus ergab sich ein Zeitintervall zum Wasserabziehen von:

$$\Delta t = \frac{0,25 \cdot 100\%}{\dot{V}_{Feed} \cdot (c_{H_2O\text{Feed}} - (0,002x + 0,13))}$$

3.3 Polypropylenmembran im Dead-End-Betrieb

Die Membranfläche dieses Moduls betrug 4,9 m². In den Versuchen wurden folgende Parameter aufgezeichnet:

- Betriebsdauer in h
- Temperatur in °C

- Transmembrane Druckdifferenz in bar
- Wassergehalt in %
- Methanolgehalt in %
- Flammpunkt in °C
- Volumenstrom in l/h
- Fluss in l/m²h
- Permeabilität in l/m²hbar

Folgende zusammengestellte Ergebnisse konnten ermittelt werden.

Während der Anfahrphase und einem damit verbundenen Temperaturanstieg um 5 °C konnte ein logarithmischer Anstieg des Wassergehaltes beobachtet werden. Insgesamt blieb jedoch der ermittelte Wassergehalt im Permeat unterhalb der Grenze der Wasserlöslichkeit des Biodiesels. Damit konnte ein noch besseres Ergebnis erzielt werden als zu erwarten gewesen wäre. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 3.3 veranschaulicht.

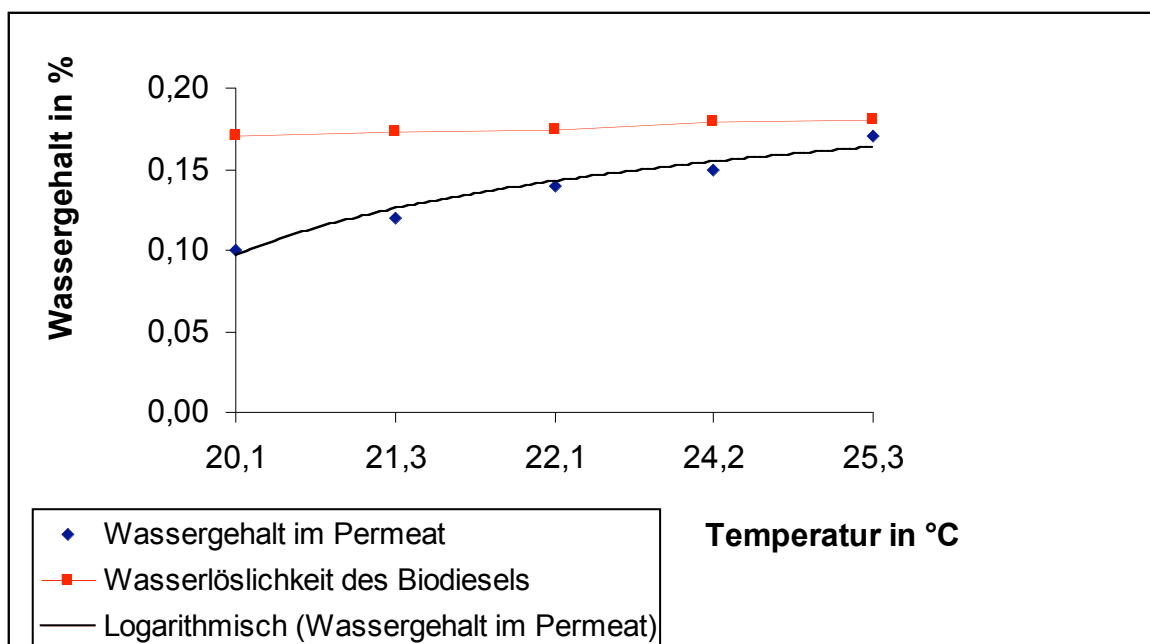


Abb. 3.3: Wassergehalt im Permeat des Biodiesels beim Polypropylenmembranmodul im Dead-End-Betrieb sowie die Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 3.4 ist die Entwicklung des Wassergehaltes in Abhängigkeit der Betriebsdauer dargestellt. Nach dem Temperaturanstieg von 5 °C, stabilisierte sich die

Temperatur bei 25 °C. Der Wassergehalt stabilisierte sich daraufhin auch, blieb weiterhin auch unterhalb der Grenze für die Wasserlöslichkeit von Biodiesel.

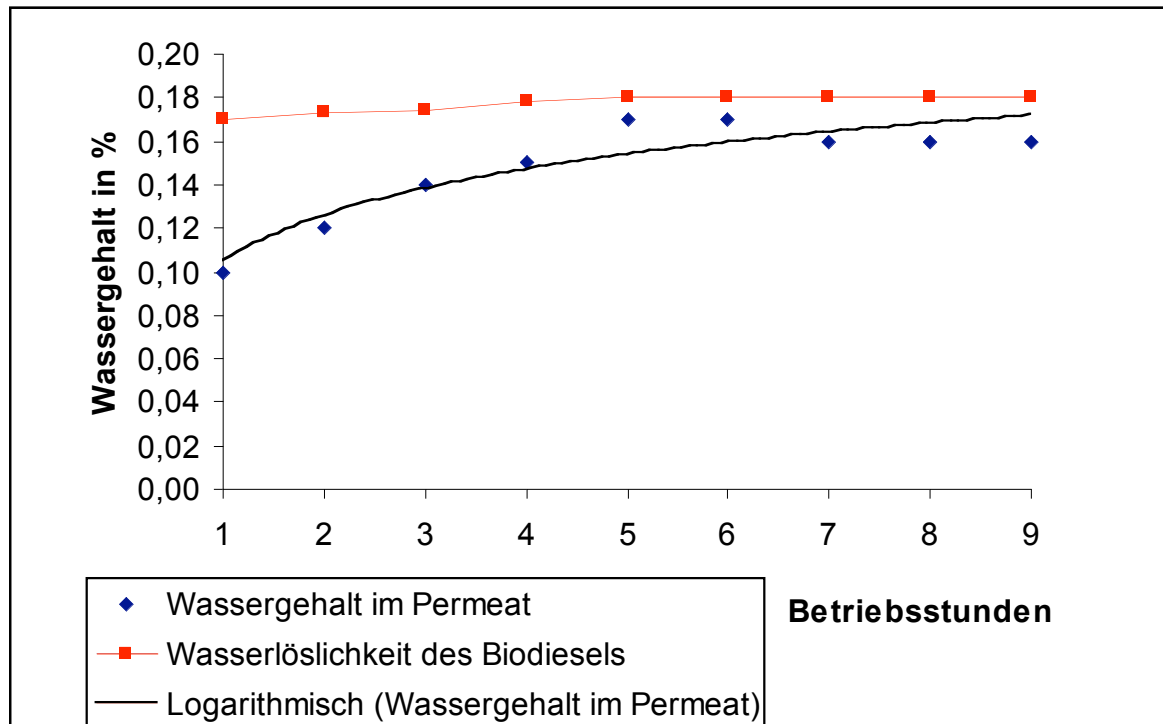


Abb. 3.4: Wassergehalt im Permeat des Biodiesels beim Polypropylenmembranmodul im Dead-End-Betrieb sowie der Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit der Betriebsdauer bei 20⁰ C bis 25⁰ C

Der Wassergehalt blieb während der gesamten Betriebsdauer unterhalb der Grenze für die Wasserlöslichkeit von Biodiesel. Das bedeutet, dass nicht nur der gesamte emulgierte, sondern auch ein Teil des gelösten Wassers entfernt wurde.

Entgegen den Befürchtungen, dass Methanol die Benetzungseigenschaften der Membran verändert, konnte der Methanolgehalt des jeweiligen Feeds halbiert werden. Methanol ist demnach in der Wasserphase löslicher als im Biodiesel. Aufgrund der Verringerung des Methanolgehaltes konnte auch der Flammpunkt positiv beeinflusst werden.

Mit Hilfe unterschiedlicher Feedwassergehalte sollte die Stabilität der Polypropylenmembran im Bezug auf ihre Selektivität getestet werden. In Abbildung 3.5 sind die Ergebnisse dargestellt. Trotz erheblichen Schwankungen im Feedwassergehalt konnten stabile Wassergehalte im Permeat ermittelt werden. Eine Beeinflussung durch den Feedwassergehalt kann somit ausgeschlossen werden.

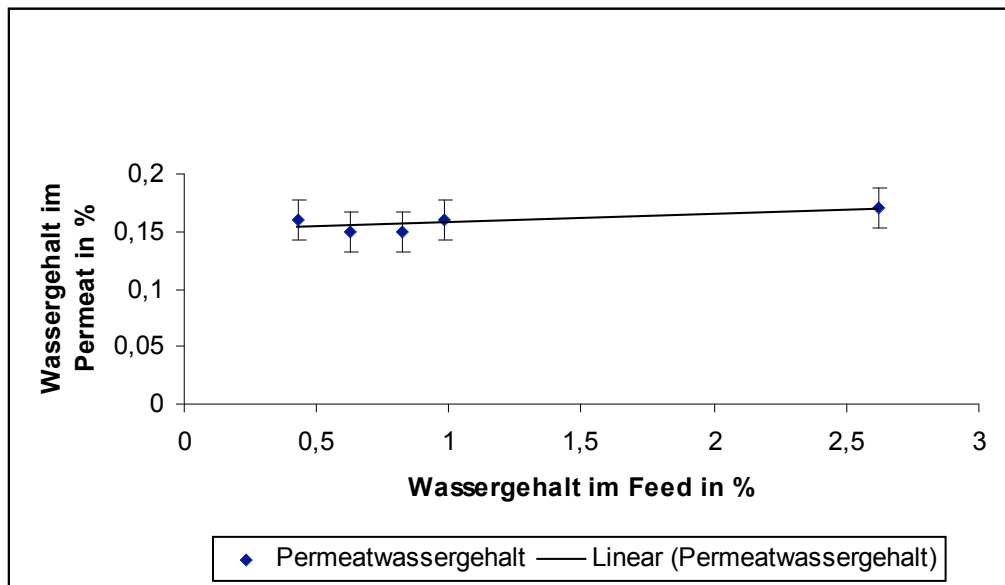


Abb. 3.5: Wassergehalt im Permeat des Biodiesels als Funktion des Feedwassergehalts

3.4 Keramikmembran im Dead-End-Betrieb

Die Membranfilterfläche dieser Membran betrug 0,08 m². In den Versuchen mit diesem Modul wurden folgende Parameter aufgezeichnet:

- Betriebsdauer in h
- Temperatur in °C
- Transmembrane Druckdifferenz in bar
- Wassergehalt in %
- Methanolgehalt in %
- Flammpunkt in °C
- Volumenstrom in l/h
- Fluss in l/m²h
- Permeabilität in l/m²hbar

Neben der Temperaturabhängigkeit, wie schon bei den Ergebnissen der Polypropylenmembran gezeigt, kann anhand der Abbildungen 3.6 und 3.7 gezeigt werden, dass auch mit dieser Membran die ermittelten Wassergehalte im Permeat die Grenze der Wasserlöslichkeit unterschreiten.

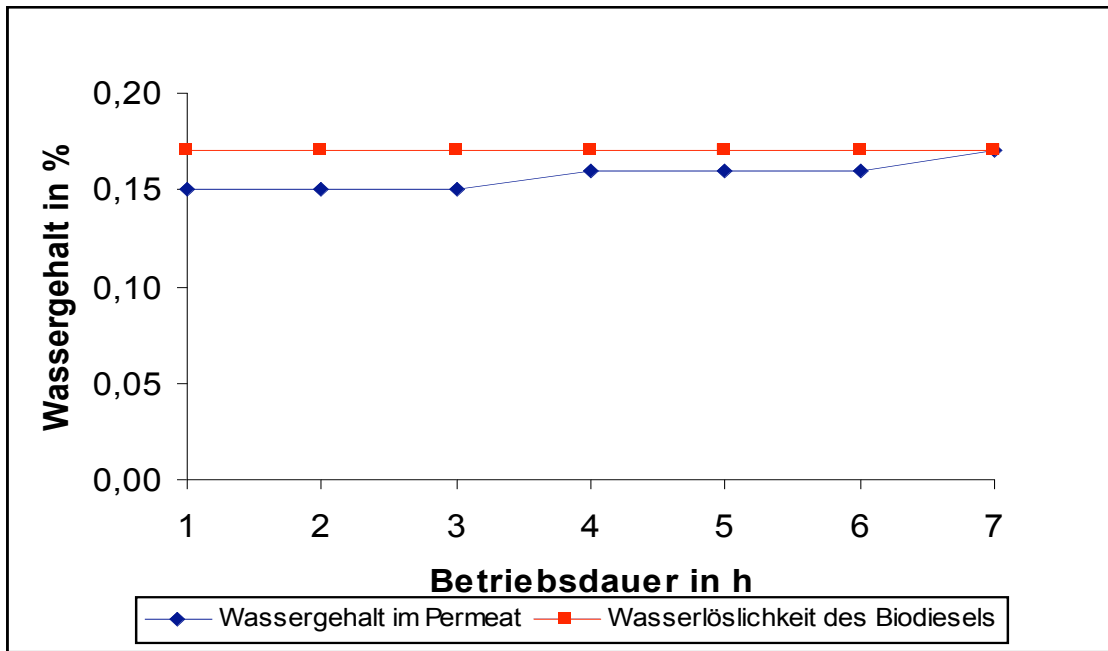


Abb. 3.6: Wassergehalt im Permeat des Biodiesels bei der Dead-End-Filtration mit einer Keramikmembran als Funktion der Betriebsdauer bei 20⁰ C; 0,98 bar und einem Feedwassergehalt von 0,98 %

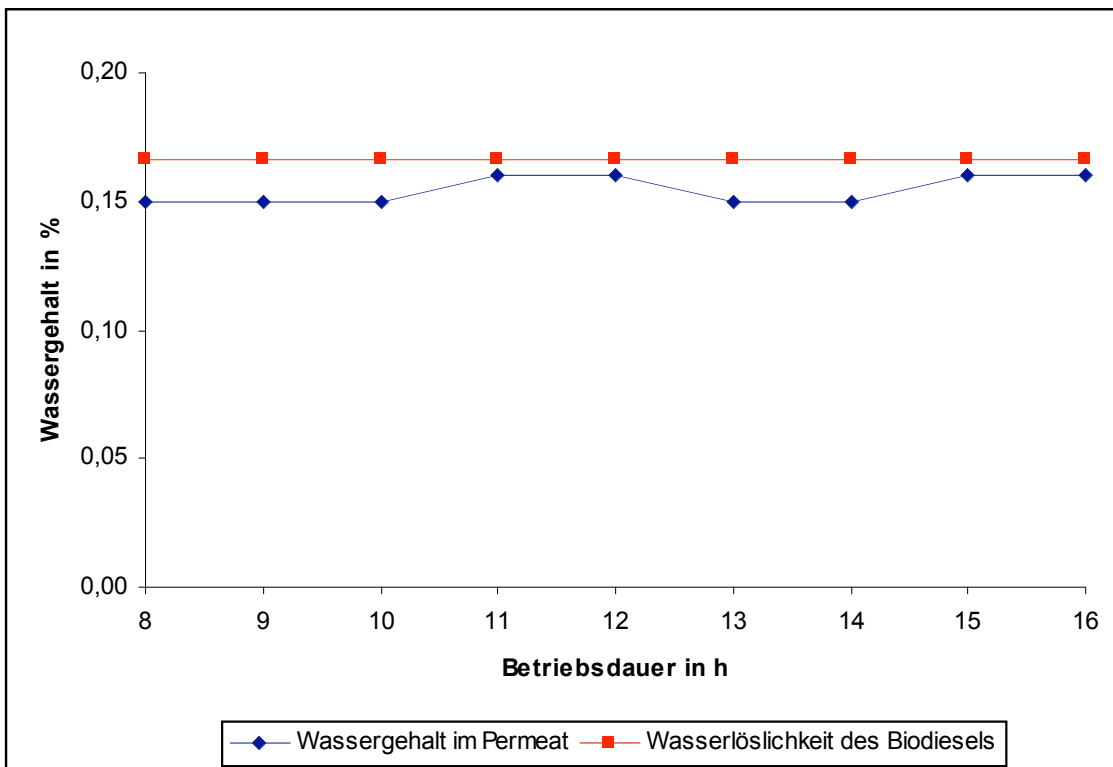


Abb. 3.7: Wassergehalt im Permeat des Biodiesels bei der Dead-End-Filtration mit einer Keramikmembran als Funktion der Betriebsdauer bei 18⁰ C; 0,80 bar und einem Feedwassergehalt von 0,9 %

In Abbildung 3.8 wurde die Entwicklung der Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer dargestellt. Entgegen der Annahme, die Permeabilität nimmt mit zunehmender Betriebsdauer ab, blieb die Permeabilität stabil.

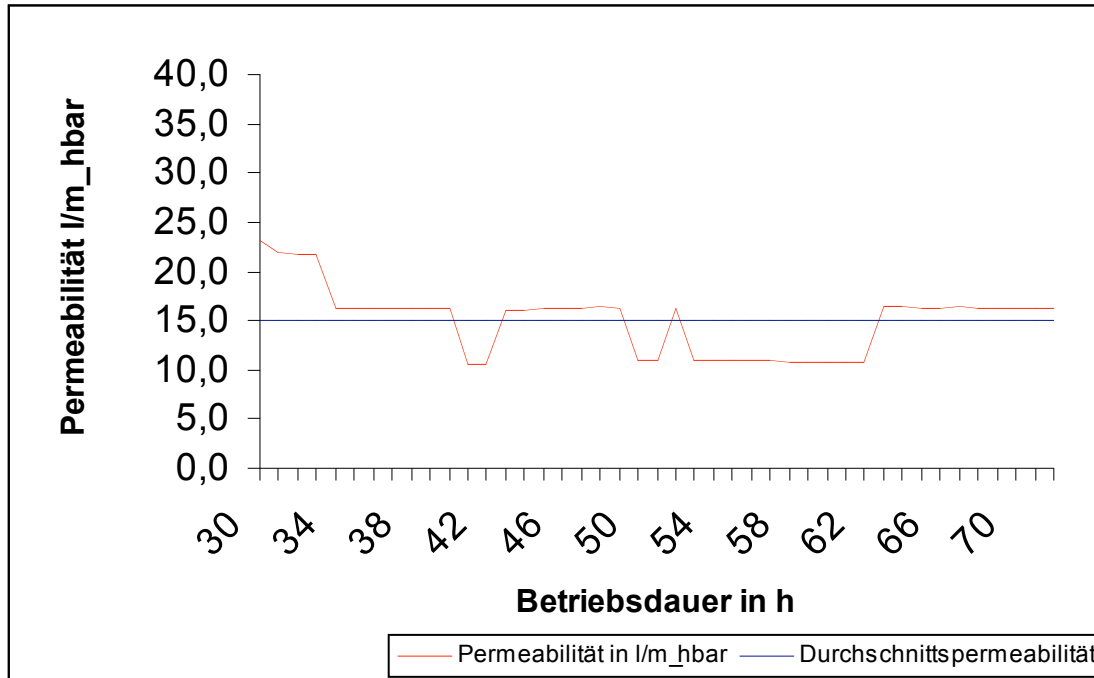


Abb. 3.8: Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer für die Keramikmembran im Dead-End-Betrieb bei 21⁰ C; 1,3 bar und einem Feed-Wassergehalt von 2,62 %

3.5 Langzeitversuche mit der Polypropylenmembran

Die Langzeitversuche wurden mit der Polypropylenmembran parallel zum einen im Dead-End-Betrieb (siehe Modul in Abbildung 1.1) und zum anderen im quasi Cross-Flow-Betrieb (siehe Modul Abbildung 1.5) durchgeführt.

Im echten Cross-Flow-Betrieb wären die Hohlfasern von innen axial zu durchströmen gewesen, was einen erhöhten Energieverbrauch bedeutet hätte.

Im Arbeitspaket 1 wurde bei Erläuterung der Abbildung 1.5 bereits auf die Variante hingewiesen, den Modul über die Stutzen 4, also quasi Cross-Flow zu durchströmen, was in diesem Fall realisiert wurde. Es wurden in beide Module neue Membranbündel eingesetzt. Die Versuche wurden bei einer transmembranen Druckdifferenz zwischen 0,8 und 0,9 bar und einer Durchschnittstemperatur von 30 °C durchgeführt. Der durchschnittliche Feedwassergehalt betrug 1,1 %.

Die Membranfilteranlage war insgesamt 160 Stunden in Betrieb.

3.5.1 Langzeitversuch im Dead-End-Betrieb

Der Dead-End-Betrieb erfolgte bei einer Temperatur von 30⁰ C und einer transmembranen Druckdifferenz von 0,85 bar.

Die Entwicklung des Wassergehaltes im Permeat als Funktion der Betriebsdauer ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Es ergibt sich ein Mittelwert des Wassergehaltes im Permeat von 0,18 %.

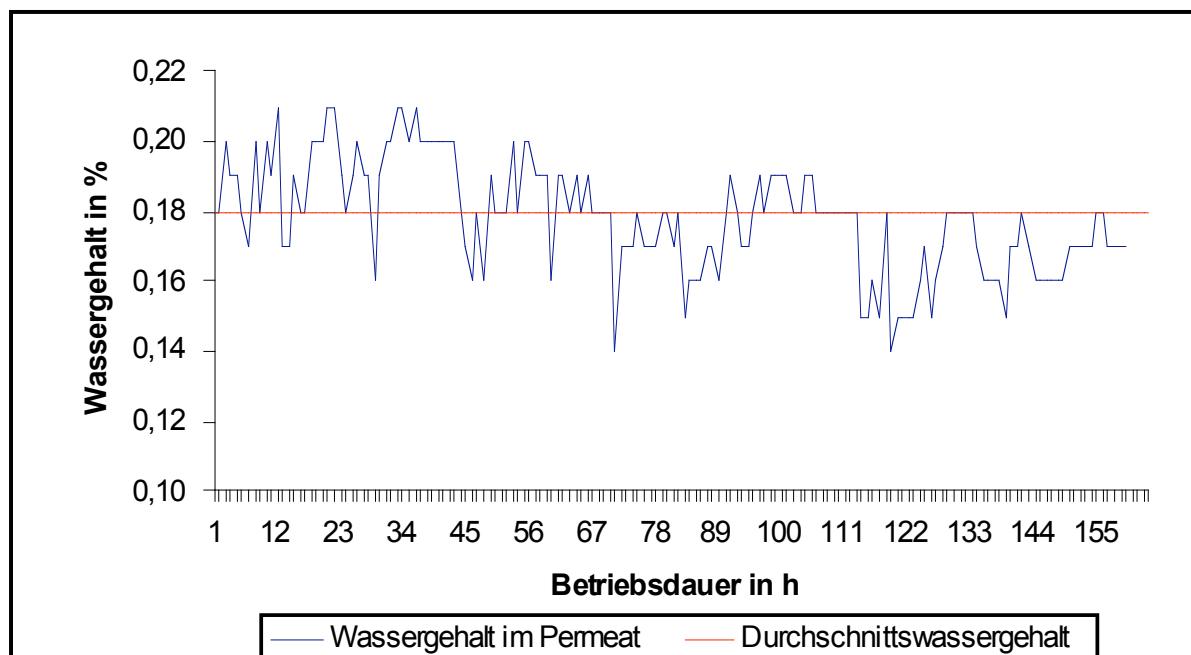


Abb. 3.9: Wassergehalt als Funktion der Betriebsdauer bei einer Polypropylenmembran im Dead-End-Betrieb bei 30⁰ C und 0,85 bar

In Abbildung 3.10 ist die Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer aufgetragen. Nach anfänglicher Verringerung der Permeabilität, verursacht durch den Anfahrvorgang, stellte sich eine stabile Permeabilität von ca. 15 l/m²hbar ein.

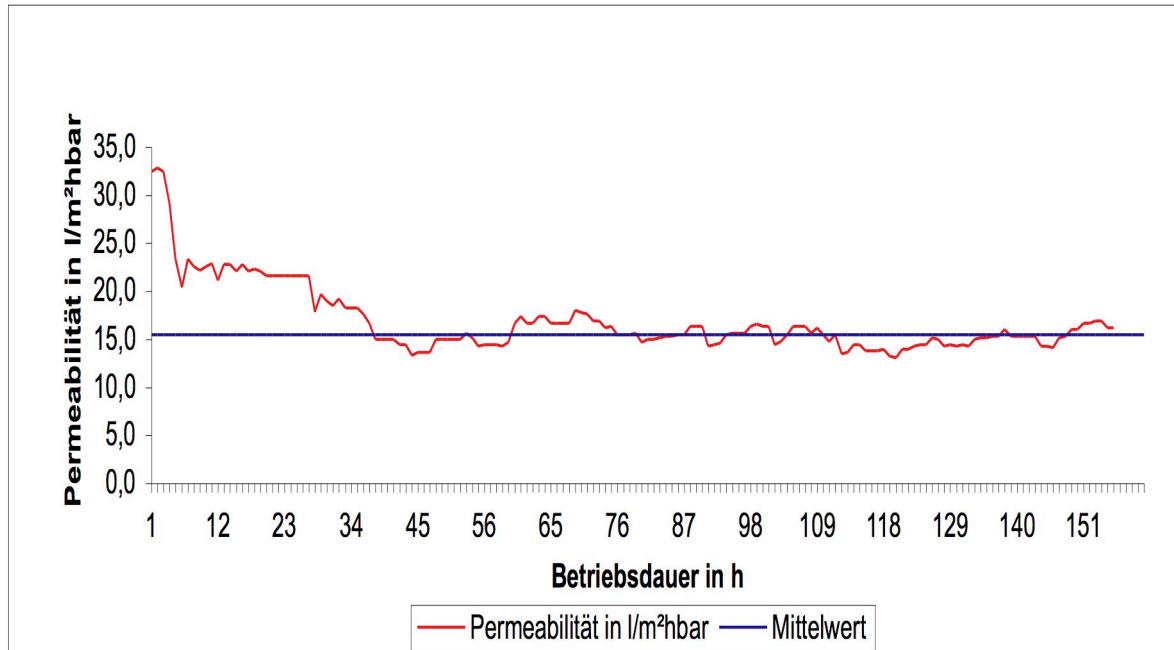


Abb. 3.10: Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer mit der Polypropylenmembran im Dead-End-Betrieb bei 30⁰ C und 0,85 bar

3.5.2 Langzeitversuch im quasi Cross-Flow-Betrieb

Die Langzeitversuche im quasi Cross-Flow-Betrieb wurden mit dem Membranmodul gemäß Abbildung 1.5 bei einer Temperatur von 30⁰ C und einer transmembranen Druckdifferenz von 0,85 bar durchgeführt.

Die Entwicklung des Wassergehaltes ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Es ergibt sich ein Mittelwert des Wassergehaltes im Permeat von 0,17 %.

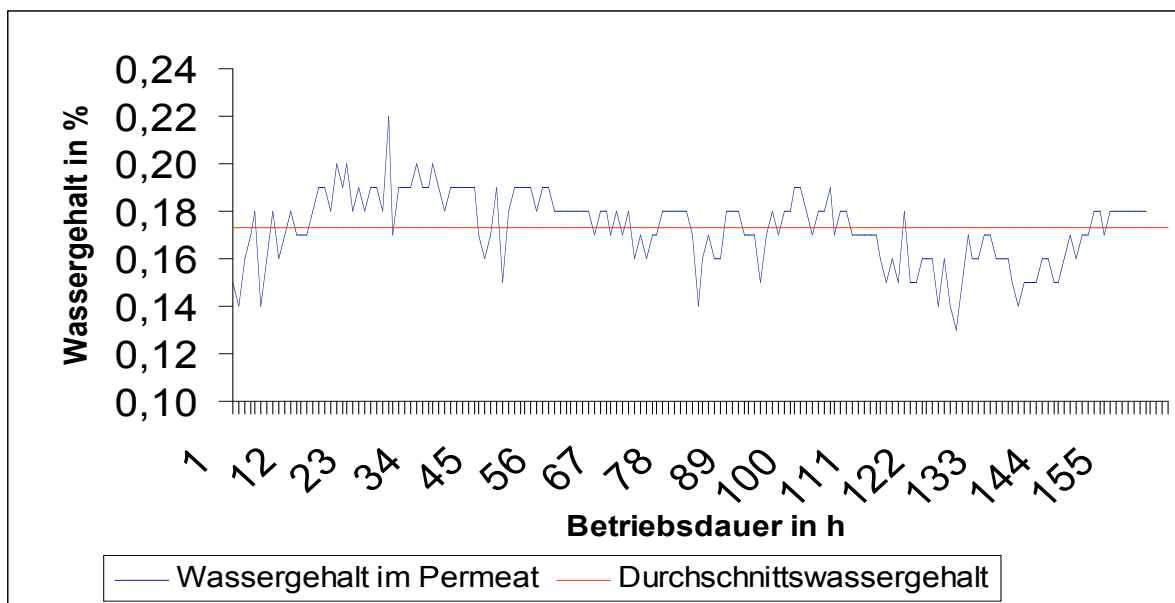


Abb. 3.11: Wassergehalt als Funktion der Betriebsdauer für die Polypropylenmembran im quasi Cross-Flow-Betrieb bei 30⁰ C und 0,85 bar

In Abbildung 3.12 ist die Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer gezeigt. Nach anfänglicher Verringerung der Permeabilität, verursacht durch den Anfahrvorgang, stellte sich eine stabile Permeabilität von ca. 18 l/m²hbar ein.

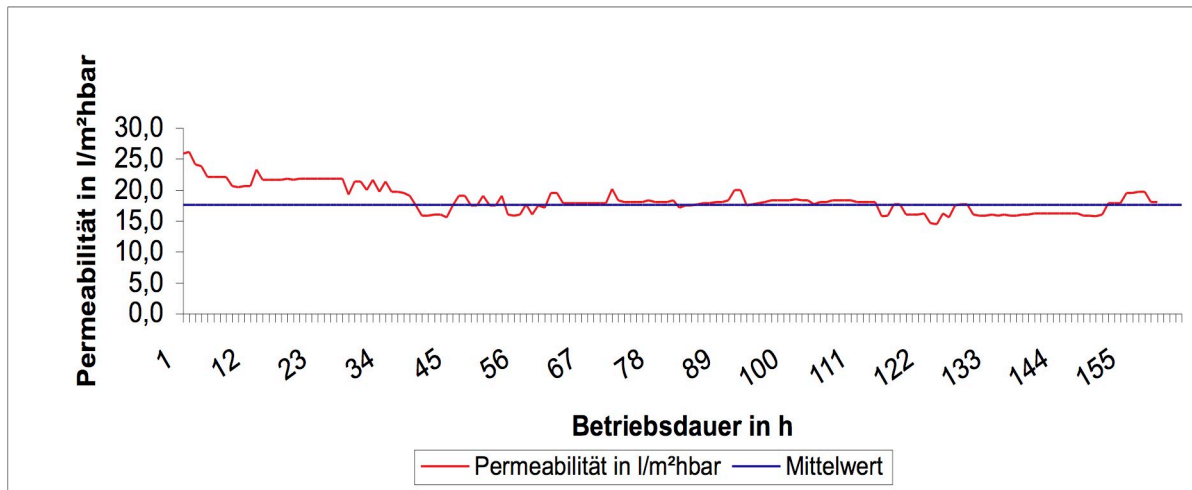


Abb. 3.12: Permeabilität als Funktion der Betriebsdauer für eine Polypropylenmembran im Cross-Flow-Betrieb bei 30⁰ C und 0,85 bar

Arbeitspaket 4

4. Erarbeiten von Konzepten zur Kreislaufschließung der Konzentrate

In der Anlage der Firma Campa in Ochsenfurt werden ca. 12,5 t/h Biodiesel mit einem Wassergehalt von ca. 0,8 – 2 % und einem Methanolgehalt von ca. 0,4 – 0,8 % produziert. Auf der Basis der Versuchsergebnisse fielen mit dem neuen Membranverfahren im Permeat, bei einem mittleren Wassergehalt von 0,18 % und einem mittleren Methanolgehalt von 0,2 %, im Retentat ca. 106 l/h Wasser und ca. 25 l/h Methanol an. Darüber hinaus enthielt das Retentat den überwiegenden Teil des K_2SO_4 und eine geringe Menge an Biodiesel, die bei der Verfahrensoptimierung jedoch deutlich unter 5 % gehalten werden kann.

Tabelle 4.1 zeigt die absoluten Mengen und die prozentuale Zusammensetzung der jeweiligen Wasser/Methanolströme aus konventioneller und Membrantrocknung. Bei der konventionellen Trocknung, bestehend aus 2 hintereinander geschalteten Verdampfern, kommt 98% des Wasser/Methanolgemisches aus der ersten Stufe. Die Zusammensetzung liegt bei ca. 30% Methanol und 70% Wasser. In diesem Konzentrationsbereich liegt auch die zweite Verdampferstufe. Da beide Ströme sehr ähnlich sind werden sie zusammengefasst und gemeinsam aufbereitet.

Bei der Membrantrocknung sind die Mengenverhältnisse deutlich unterschiedlich. Die zweite Verdampferstufe muss nun 20% des Fremdvolumens vom Biodiesel abtrennen, wobei 80% davon Methanol sind und nur 20% Wasser. Eine separate Abtrennung des Methanols über Destillation würde sich hier anbieten. Der Großteil des Wassers wird dagegen von der Membran abgetrennt.

	Konventionelle Trocknung				Membrangestützte Trocknung			
	Hauptverdampfer		Flashverdampfer		Membranstufe		Nachverdampfer	
Wasser to/a	1.950	71%	30	75%	1.825	82%	155	28%
Methanol to/a	790	29%	10	25%	400	18%	400	72%
SUMME	2.740	100%	40	100%	2.225	100%	555	100%

Tabelle 4.1: Mengen und Zusammensetzung der Kondensat- bzw. Retentatströme aus der konventionellen Verdampfung bzw. aus der Kombination von Membran- und Verdampfertrocknung

Zur Kreislaufschließung bietet sich daher das in Abbildung 4.1 gezeigte Verfahren an.

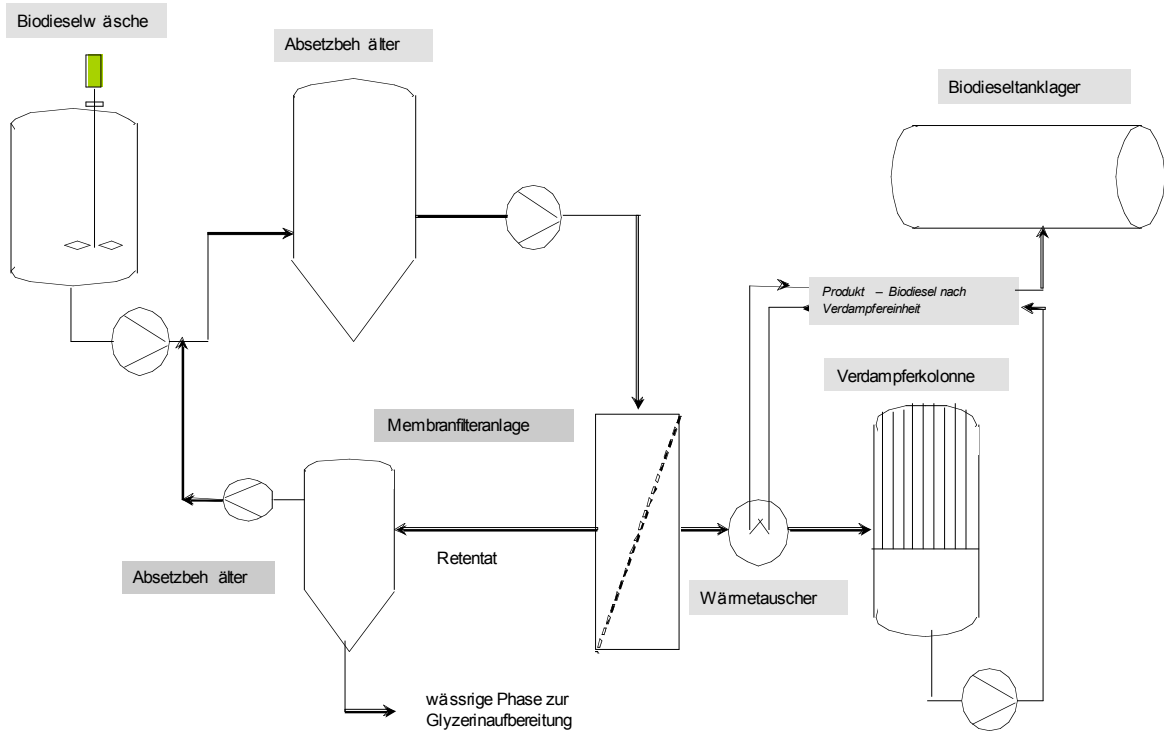


Abb.: 4.1: Fließbild der Retentataufbereitung mit dem Ziel der Kreislaufschließung

Das Retentat wird zunächst in einen Absetzbehälter geleitet, auf dem der Biodiesel aufschwimmt. Dieser wird über einen Skimmer vom Wasser – Methanol – Kaliumsulfat – Gemisch abgetrennt und dem Feed der Membrananlage wieder zugeführt. Die übrige, wässrige Phase wird zur Glycerinaufbereitung über die Ansäuerung in den Dekanter geleitet. (Abbildung 4.2)

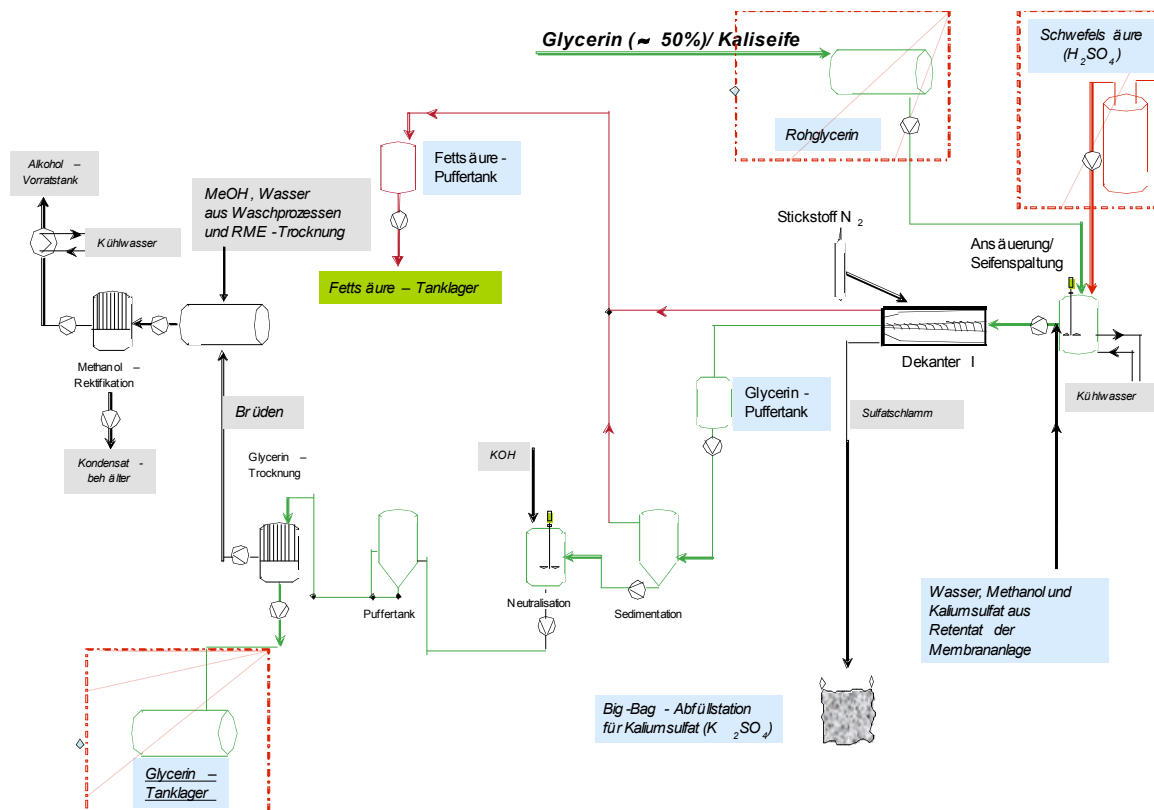


Abb. 4.2: Rückführung der wässrigen Phase zur Glycerinaufbereitung

Wie in der Einleitung beschrieben, wird im Dekanter das Kaliumsulfat abgetrennt und als Düngemittel verwertet. Das Methanol wird durch die Rektifikation zurück gewonnen und kann im Biodieselp Prozess wieder verwendet werden. Das Wasser wird durch die Trocknung aus dem Glycerin entfernt und kann als Kondenswasser wieder im Prozess eingesetzt werden.

Arbeitspaket 5

5. Energie- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

5.1 Energiebetrachtung

Als Basisdaten für eine Energie- und Wirtschaftlichkeitsbetrachtung werden die in Tabelle 5.1 gelisteten Werte verwendet. Sie entsprechen weitestgehend den Rahmenbedingungen wie sie in Ochsenfurt bei der Firma Campa Biodiesel bestehen. Diese Größe ist durchaus ein Standard der in vielen ähnlichen Anlagen zu finden ist. Auch bei abweichenden Produktionsgrößen lassen sich die gefundenen Berechnungen mit einer üblichen Abweichung von geschätzten plus/minus 10% übertragen.

Betriebsstunden	8.000	h/a
Biodieseldurchsatz	100.000	to/a
Biodieseldurchsatz	12,5	to/h

Tabelle 5.1: Basisdaten der Bilanzierung

5.1.1 Wärmebilanz der konventionellen Trocknung

Der konventionelle Trocknungsprozess für Biodiesel ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Er besteht aus Wärmetauscher, Hauptverdampfer und Flashverdampfer.

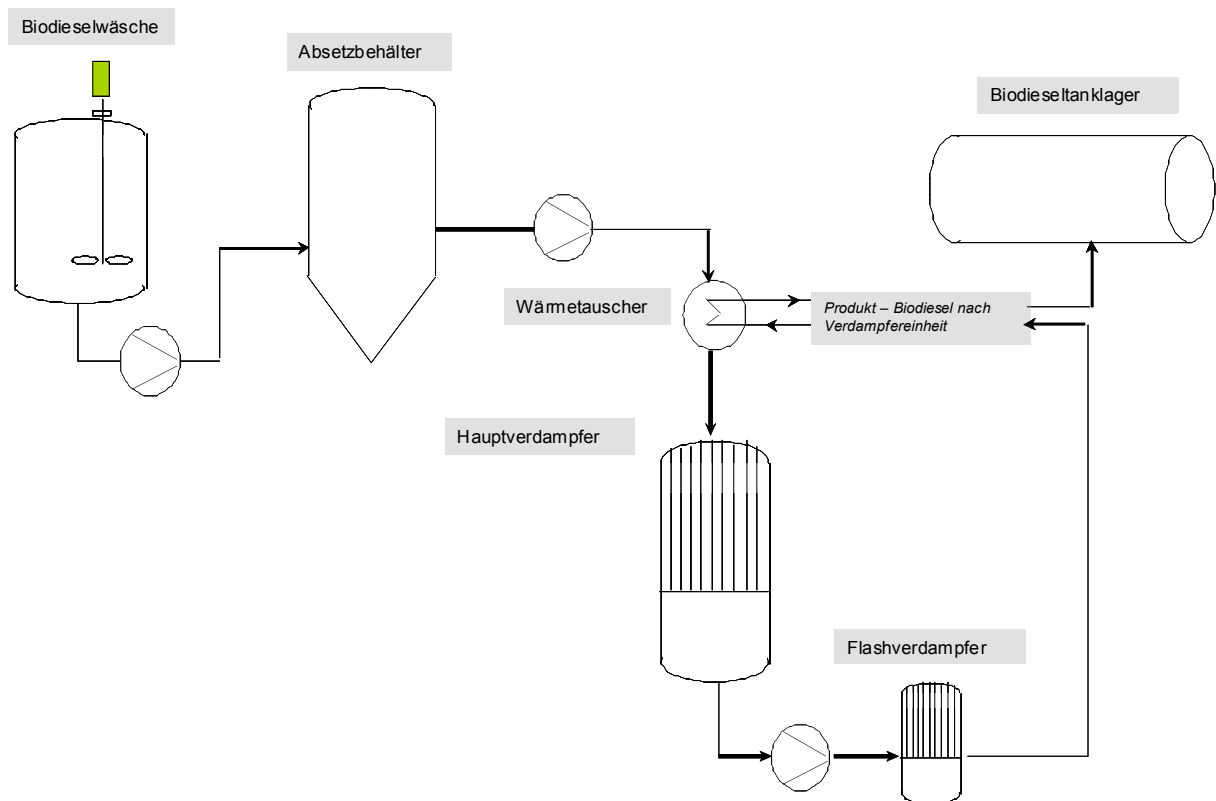


Abb. 5.1: Verdampfungsprozess für die Biodieseltrocknung

Erster Schritt bei der Trocknung des Biodiesels ist die Erwärmung des nassen Biodiesels von 30°C auf 122,5°C. Dies erfolgt in einem Gegenstromwärmetauscher. Die Wärmeenergie des getrockneten Biodiesels wird zurück gewonnen und dieser dabei von 135°C auf 45°C abgekühlt. Die in Tabelle 5.2 aufgelistete Energiebilanz zeigt einen zusätzlichen Energiebedarf von 19 kW Leistung, was einer Jahresenergie- menge von 152.778 kWh entspricht.

	Wärmetauscher						Flashverd.	
	Aufheizen		Abkühlen		Zusatzenergie		Aufheizen Flash	
Wärmekapazität Biodiesel	2,2	kJ/kg K	2,2	kJ/kg K			2,2	kJ/kg K
Menge Biodiesel	100.000	to	100.000	to			100.000	to
Eingangstemperatur	30	°C	135	°C			122,5	°C
Ausgangstemperatur	122,5	°C	45	°C			135	°C
Wärmemenge	2.543.750	kJ/h	2.475.000	kJ/h	68.750	kJ/h	343.750	kJ/h
Wärmemenge	707	kWh/h	688	kWh/h	19	kWh/h	95	kWh/h
Wärmemenge	5.652.778	kWh/a	5.500.000	kWh/a	152.778	kWh/a	763.889	kWh/a

Tabelle 5.2: Energiebilanz des Wärmetauschers

Der Hauptverdampfer ist ein Fallfilmverdampfer, der bei einer Temperatur von 122,5°C und einem Druck von 250 mbar gefahren wird. Betrieben wird die Anlage bei der Firma Campa mit Dampf (165°C, 6 bar).

Tabelle 5.3 zeigt die notwendigen Energiemengen für die Verdampfung von Wasser und Methanol im Hauptverdampfer. Dabei werden im Hauptverdampfer jährlich 1950 to Wasser und 790 to Methanol verdampft, anschließend kondensiert und in den Produktionsprozess rückgeführt.

In einem weiteren Trocknungsschritt wird zunächst im Flashverdampfer der teiltrocknete Biodiesel von 122,5°C auf 135 °C weiter erhitzt. Die hierfür aufgewendete Energie beträgt 763.889 kWh im Jahr (Tabelle 5.2).

Im Flashverdampfer sind die Mengen an verdampftem Wasser und Methanol wesentlich geringer als im Hauptverdampfer (30 to Wasser und 10 to Methanol, Tabelle 5.3). Entsprechend geringer ist auch die hierfür aufgewendete Energie.

	Hauptverdampfer				Flashverdampfer			
	Wasser		Methanol		Wasser		Methanol	
Verdampfungsenthalpie	2257	kJ/kg	1223	kJ/kg	2257	kJ/kg	1223	kJ/kg
Menge Biodiesel	100.000	to	100.000	to	100.000	to	100.000	to
Konzentration Eintritt	2,00%		0,80%		0,05%		0,01%	
Konzentration Austritt	0,05%		0,01%		0,02%		0,00%	
Verdampfte Menge	1950	to	790	to	30	to	10	to
Wärmemenge	550.144	kJ/h	120.771	kJ/h	8.464	kJ/h	1.529	kJ/h
Wärmemenge	153	kWh/h	34	kWh/h	2,4	kWh/h	0,4	kWh/h
Wärmemenge	1.222.542	kWh/a	268.381	kWh/a	18.808	kWh/a	3.397	kWh/a

Tabelle 5.3: Energiebilanz des Verdampfungsprozesses

Die Gesamtbilanz für den Einsatz thermischer Energie im konventionellen Trocknungsprozess ist in Tabelle 5.4 wiedergegeben und dem im realen Prozess dokumentierten Dampfverbrauch gegenüber gestellt. Der größte Energieverbrauch entsteht demnach beim Verdampfen von Wasser und Methanol im Hauptverdampfer (46,4% bzw. 10,2%). Im Flashverdampfer sind dies nur noch 0,7% für Wasser bzw. 0,1% für Methanol bezogen auf den gesamten thermischen Energieeinsatz der Trocknung. Für die Vor- und Zwischenerwärmung des Biodiesels werden 5,8% und 10,2% der Energie aufgewendet. Der Bilanzrest von 8% wird als Abstrahl- und Abwärmeverluste der gesamten Trocknungsanlage gelistet.

	Energienmenge		Anteil
Zusatzenergie Vorwärmen	152.778	kWh/a	5,8%
Aufheizen Flashverdampfer	763.889	kWh/a	29,0%
Verdampfen Wasser Hauptverdampfer	1.222.542	kWh/a	46,4%
Verdampfen Wasser Flashverdampfer	18.808	kWh/a	0,7%
Verdampfen Methanol Hauptverdampfer	268.381	kWh/a	10,2%
Verdampfer Methanol Flashverdampfer	3.397	kWh/a	0,1%
Abstrahlverluste (Bilanzrest)	210.603	kWh/a	8,0%
Dampfverbrauch	2.637.000	kWh/a	100,0%

Tabelle 5.4: Energiebilanz für Gesamtverdampfungsprozess

5.1.2 Bilanz elektrische Energie der konventionellen Trocknung

Das Wasser im nassen Biodiesel enthält alle wasserlöslichen Salze. Durch die Trocknung wird nur das Wasser als voll entsalzte Fraktion entfernt. Die Salze verbleiben im Biodiesel und sind dort nicht mehr gelöst sondern liegen als Feststofffraktion vor, die mittels Zentrifuge entfernt werden muss. Für den Volumenstrom von 100.000 to Biodiesel pro Jahr müssen 3 Zentrifugen vorgehalten werden, von denen immer 2 laufen während 1 Zentrifuge zu Reinigungszwecken demontiert ist. Entsprechend sind bei den Investitionskosten 3 Zentrifugen berücksichtigt während bei der Energiebilanz nur 2 Zentrifugen betrachtet werden.

Tabelle 5.5 zeigt die Energiebilanz der elektrischen Verbraucher bei der konventionellen Trocknung. Berücksichtigt werden 2 Förderpumpen für den Biodiesel mit je 8kW Anschlussleistung, eine Vakuumpumpe des Flashverdampfers sowie 2 Zentrifugen. Jede der Zentrifugen hat eine Antriebsleistung von 20kW und eine Laufzeit von 8000 Jahresstunden. Der Jahresverbrauch beträgt demnach 320.000 kWh pro Jahr.

	Anschlussleistung		Jährliche Laufzeit		Energieeinsatz / a	
Förderpumpe in Hauptverdampfer	8	kW	8.000	h	64.000	kWh
Förderpumpe in Flashverdampfer	8	kW	8.000	h	64.000	kWh
Vakuumpumpe Flashverdampfer	20	kW	8.000	h	160.000	kWh
Polierzentrifugen	40	kW	8.000	h	320.000	kWh
Gesamte elektrische Energie	76	kW	8.000	h	608.000	kWh

Tabelle 5.5: Elektrische Energiebilanz für konventionellen Prozess

In Summe werden für die gesamte konventionelle Trocknung 2.637 MWh thermische Energie und 608 MWh elektrische Energie pro Jahr veranschlagt. Bezogen auf die produzierte Biodieselmenge sind dies 26,37 kWh/to Biodiesel thermische und 6,08 kWh /to Biodiesel elektrische Energie. Zum Vergleich: Eine Tonne Biodiesel hat einen thermischen Energiegehalt von ca. 10.330 kWh.

5.1.3 Energiebetrachtung des Trocknungsverfahrens mit Membran

Im Wesentlichen wird der Hauptverdampfer durch ein Dead-end Membranverfahren ersetzt. Da die Wasserkonzentration nach der Membranstufe jedoch höher liegt als dies im konventionellen Prozess nach dem Hauptverdampfer der Fall ist, muss auch der nach geschaltete Flashverdampfer angepasst werden um auf die selben Ablaufwerte bezüglich Wassergehalt zu kommen.

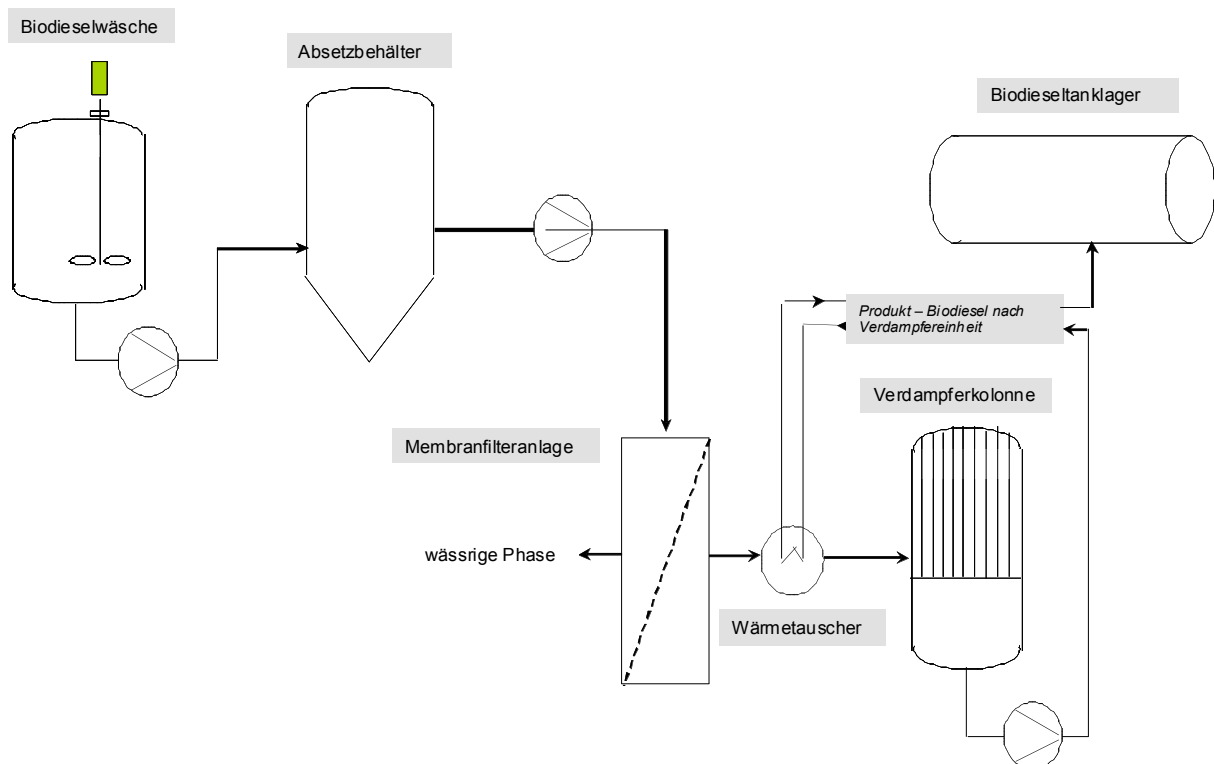


Abb. 5.2: Membran-Trocknungsverfahren für Biodiesel

Die thermische Bilanz für diesen Erwärmungsprozess ist in der Tabelle 5.6 wiedergegeben. Im Vergleich mit der Tabelle 5.2 erkennt man, dass sich für die Wärmebilanz - was das Aufheizen und Abkühlen des Biodiesels betrifft - nichts geändert hat.

	Wärmetauscher						Flashverd.	
	Aufheizen		Abkühlen		Zusatzenergie		Aufheizen Flash	
Wärmekapazität Biodiesel	2,2	kJ/kg K	2,2	kJ/kg K			2,2	kJ/kg K
Menge Biodiesel	100.000	to	100.000	to			100.000	to
Eingangstemp.	30	°C	135	°C			122,5	°C
Ausgangstemp.	122,5	°C	45	°C			135	°C
Wärmemenge	2.543.750	kJ/h	2.475.000	kJ/h	68.750	kJ/h	343.750	kJ/h
Wärmemenge	707	kWh/h	688	kWh/h	19	kWh/h	95	kWh/h
Wärmemenge	5.652.778	kWh/a	5.500.000	kWh/a	152.778	kWh/a	763.889	kWh/a

Tabelle 5.6: Bilanz der Erwärmung beim Membran-Trocknungsverfahren

Tabelle 5.7 zeigt den Energieeinsatz beim Verdampfen. Der Hauptverdampfer entfällt und wird ersetzt durch einen angepassten Flashverdampfer. Dieser wird nun nicht mit einem Wassergehalt von 0,05 % sondern mit 0,18 % beschickt, wie sie vom Membranverfahren erreicht werden. Die Werte am Austritt des Verdampfers sind identisch mit den Werten des konventionellen Prozesses. Die zu verdampfenden Mengen betragen bei diesem Verfahren 155 to Wasser und 400 to Methanol. Der hierfür notwendige Energieeinsatz beträgt pro Jahr 97 MWh bzw. 136 MWh.

	Flashverdampfer			
	Wasser		Methanol	
Verdampfungsenthalpie	2257	kJ/kg	1223	kJ/kg
Menge Biodiesel	100.000	to	100.000	to
Konzentration Eintritt	0,18%		0,40%	
Konzentration Austritt	0,02%		0,00%	
Verdampfte Menge	155	to	400	to
Wärmemenge	43.729	kJ/h	61.150	kJ/h
Wärmemenge	12,1	kWh/h	17,0	kWh/h
Wärmemenge	97.176	kWh/a	135.889	kWh/a

Tabelle 5.7: Energiebilanz des Verdampfungsprozesses

Die Gesamtbilanz in Tabelle 5.8 zeigt die berechneten Energiemengen. Die Abstrahlverluste wurden deutlich niedriger angesetzt, da nur noch eine Verdampfereinheit zur Anwendung kommt und damit Fläche und Rohrleitungen entfallen. In Summe liegt nun der Einsatz thermischer Energie bei 1105 MWh/a.

	Energiemenge / a		Anteil
Zusatzenergie Vorwärmen	152.778	kWh	13,8%
Aufheizen Flashverdampfer	763.889	kWh	69,1%
Verdampfen Wasser Flashverd.	97.176	kWh	8,8%
Verdampfer Methanol Flashverd.	135.889	kWh	12,3%
Abstrahlverluste (Bilanzrest)	44.283	kWh	4,0%
Dampfverbrauch	1.105.449	kWh	100,0%

Tabelle 5.8: Thermische Gesamtbilanz des Membrantrocknungsprozesses

Da die Membrananlage mit sehr niedrigen Drücken von ca. 1 bar auskommt, können sehr sparsame Pumpen zum Einsatz kommen, die im Energieverbrauch im selben Bereich liegen wie die standardmäßig eingesetzten Förderpumpen. Im Dead-end betrieb entfällt die bei Membranen sonst übliche Cross-Flow-Pumpe. Das Permeat wird durch die Druckpumpe der Membranstufe auch durch den Wärmetauscher und in den Verdampfer hinein gefördert.

	Anschlussleistung		Jährliche Laufzeit		Jährlicher Energieeinsatz	
Druckpumpe Membrananlage	8	kW	8.000	h	64.000	kWh
Förderpumpe in Flashverdampfer	8	kW	8.000	h	64.000	kWh
Vakuumpumpe Flashverdampfer	20	kW	8.000	h	160.000	kWh
Gesamte elektrische Energie	36	kW	8.000	h	288.000	kWh

Tabelle 5.9: Bilanz elektrische Energie der Membran-Trocknung

Da das Wasser durch eine Mikrofiltration zurückgehalten wird, sind die wasserlöslichen Salze nach wie vor im Wasser und werden damit gleichzeitig mit dem Wasser abgetrennt. evtl. vorhandenen Schwebstoffe werden ebenfalls durch die Membranfiltration zurück gehalten.

Als elektrische Verbraucher ergeben sich daher die Druckpumpe der Membrananlage, die Förderpumpe nach dem Verdampfer und die Vakuumpumpe des Verdampfers. Tabelle 5.9 zeigt die elektrische Energiebilanz.

5.1.4 Energievergleich

Stellt man die Energiebilanzen der beiden konkurrierenden Verfahren „2-stufige Verdampfung mit Partikelabtrennung über Zentrifugen“ und „Membrantrocknungsverfahren mit nach geschaltetem Verdampfer“ gegenüber, erhält man Tabelle 5.10. Da Wärme und elektrische Energie nur bedingt miteinander zu vergleichen sind, werden sie in dieser Tabelle getrennt betrachtet. Für beide Energiearten ergeben sich jedoch ähnlich hohe Einsparungen von 58 % bzw. 53%. Da der Einsatz von thermischer Energie um ca. den Faktor 5 höher ist als der der elektrischen Energie sind die **Gesamteinsparungen bei ca. 57 %**.

	konv. Trocknung		Membrantrocknung				Einsparung	
	Energie / a	Energie/ to Biodiesel	Energie / a		Energie/ to Biodiesel		Absolut / a	Proz.
Einsatz Wärmeenergie	2.637.000 kWh	26,37 kWh	1.105.449 kWh	11,05 kWh	1.531.551 kWh	58%		
Einsatz elektr. Energie	608.000 kWh	6,08 kWh	288.000 kWh	2,88 kWh	320.000 kWh	53%		
SUMME	3.245.000 kWh	32,45 kWh	1.393.449 kWh	13,93 kWh	1.851.551 kWh	57%		

Tabelle 5.10: Vergleich des Energieeinsatzes zwischen konventioneller Trocknung und Membrantrocknung

5.2 Kostenbetrachtung

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung umfasst sowohl die Investitionskosten als auch die Kosten für den Betrieb. Personalkosten werden hier nicht betrachtet, da davon ausgegangen wird, dass der tägliche Betrieb vollautomatisch abläuft und Wartungsarbeiten durch den angesetzten Betrag von 5% des Investitionsbetrages auch die notwendigen Personalkosten abdeckt.

Die Investitionskosten für die konventionelle Trocknung setzen sich wie folgt zusammen:

• Verdampfer	120.000 €
• Isolierung	25.000 €
• Pumpe (Vakuumsystem)	35.000 €
• Kondensator	20.000 €
• Armaturen	40.000 €
SUMME	240.000 €
Marge 40%	96.000 €
INVESTSUMME	336.000 €

Die genannten Preise für die Komponenten sind Einkaufspreise. Für das fertige „Produkt“ muss mit einer Gewinnmarge des Anlagenbauers von ca. 40% gerechnet werden. Wenn statt der 2-stufigen Technik nur eine Stufe (in Verbindung mit der Membrantrocknung) verwendet wird, kann grob mit 50% Einsparung gerechnet werden. Der Preis liegt dann bei 168 T€.

Für die Zentrifugen wird ein Preis von jeweils 45 T€ angesetzt. Bei 3 Zentrifugen sind dies zusammen 135 T€.

Der Invest für die Membrananlage setzt sich aus der Membran, den Membranmodulen und der Anlagentechnik zusammen. Bei der Membran wird mit einer Permeabilität von 16 l/m²hbar gerechnet. Bei einem Transmembrandruck von 0,85 bar ergibt sich für 100.000 to/a eine Membranfläche von ca. 1000 m². Bei geschätzten 15 €/m² liegen die Membrankosten bei 15 T€. Die zugehörigen Module liegen bei 30 T€. Die Anlagentechnik ist sehr einfach, besteht aus Pumpe (5 T€), Messtechnik (15 T€),

Steuerung (15 T€), Rohrleitung und Montage (30 T€). In Summe werden hier 65 T€ angesetzt. Der Gesamtinvest für die Membrananlage liegt damit bei 110 T€.

	konv. Trocknung	Membrantrocknung	Einsparung			
Summe Investitionskosten	471.000 €	278.000 €	193.000 €	41%		
Haupt- + Flashverdampfer	336.000 €					
Flashverdampfer		168.000 €				
Zentrifugen	135.000 €					
Membrananlage		110.000 €				
	Kosten / a	Kosten / to Biodiesel	Kosten / a	Kosten / to Biodiesel	Absolut / a	Proz.
AfA (10 Jahre)	47.100 €	0,47 €	27.800 €	0,28 €	19.300 €	41%
Zinskosten (5%)	11.775 €	0,12 €	6.950 €	0,07 €	4.825 €	41%
Wartung (5% von Invest) und jährl. Membranersatz	23.550 €	0,24 €.	28.900 €	0,29 €	-5.350 €	-23%
Einsatz Wärmeenergie	181.953 €	1,82 €	76.276 €	0,76 €	105.677 €	58%
Einsatz elektr. Energie	94.240 €	0,94 €	44.640 €	0,45 €	49.600 €	53%
SUMME	358.618 €	3,59 €	184.566 €	1,85 €	174.052 €	49%

Kosten Dampf	0,069 €/kWh
Kosten elektrische Energie	0,155 €/kWh

Tabelle 11: Kostenbetrachtung

Tabelle 11 zeigt die Gegenüberstellung aller anfallenden Kosten. Die Investitionssumme für das Membrantrocknungsverfahren liegt um 41% unterhalb der der konventionellen Trocknung. Dies schlägt sich in entsprechend niedrigeren laufenden Kapitalkosten (AfA, Zins) nieder. Löwenanteil bei den Einsparungen sind jedoch die verminderten Energiekosten von in Summe 155.277 €/a. Lediglich bei den Wartungskosten schlagen die jährlichen Kosten für Membranersatz mit 5.350 €/a mehr zu Buche als dies für die konventionelle Biodieseltrocknung veranschlagt wird.

Im Summe können bei einer Standardanlage von 100.000 to/a Biodieselproduktion mit dem Membrantrocknungs-Verfahren 174.000 €/a eingespart werden.

6. Zusammenfassung und Diskussion der Erkenntnisse

Im Rahmen des von der DBU geförderten Projekts sollte geprüft werden, ob die Produktion von Biodiesel dadurch energetisch und wirtschaftlich günstiger gestaltet werden kann, dass der für die Trocknung bisher eingesetzte Fallfilmverdampfer vollständig oder partiell durch ein Membranverfahren ersetzt werden kann. Dabei sollte die Waschflüssigkeit, die Wasser-/Methanolphase, durch den Einsatz eines neuartigen Membranverfahrens von der Biodieselphase abgetrennt werden.

Das inzwischen patentierte Membrantrennverfahren (10 2006 DE 023990.3) beruht auf der Modifizierung der Membranoberfläche durch mehrstündiges Lagern in der Flüssigphase, die später möglichst selektiv die Membran permeieren soll, in diesem Fall dem Fettsäuremethylester (Biodiesel). In Folge der Benetzung der Membran mit der lipophilen Phase permeiert die Biodieselphase bevorzugt durch die Membran und die Wasser-/Methanolphase wird zurückgehalten. Diese in Laborversuchen mit einer Keramik- und einer Polypropylenmembran gefundenen Erkenntnisse sollten bei der Fa. Campa in Ochsenfurt im technischen Maßstab verifiziert werden.

Für diesen Zweck wurden drei neue Membranmodule entwickelt und zwar ein Keramikmembran- und zwei Polypropylenmembranmodule jeweils im Edelstahlgehäuse (Arbeitspaket 1). Die Keramikmembran wurde im Dead-End-Modus betrieben, die Polypropylenmembran konnte sowohl im Dead-End-Modus als auch im Cross-Flow-Modus betrieben werden.

Für die Versuche vor Ort wurde eine ursprünglich für die Produktion von Biotensiden entwickelte Technikumsanlage umgebaut (Arbeitspaket 2).

Sie war für den Cross-Flow-Betrieb mit einer Maso – Sinuspumpe ausgerüstet, die einen zwischen 300 l/h und 500 l/h einstellbaren Förderstrom bei variablen Drücken zwischen 0 und 6 bar gewährleistete.

Nach dem Umbau, bei dem der Bioreaktor durch den Vorlagebehälter der Fa. Campa ersetzt wurde, war es möglich, die Module Dead-End oder Cross-Flow alternativ einzeln oder parallel zu betreiben. Die Anlage wurde im Bypass an zwei Waschungsbehälter der Biodieselanlage der Fa. Campa angeschlossen.

Der gewaschene Biodiesel enthielt durchschnittlich 0,6 – 2 % Wasser und bis zu 0,8 % Methanol.

Ziel des Einsatzes der Membrananlage war es, die Verdampferkolonne zu ersetzen. Resultierend daraus, sollte die Filtrationsanlage den Wassergehalt von ca. 0,6 bis 2 % auf im Idealfall 0,05% reduzieren.

Die Anlage wurde in mehrwöchigen Versuchsphasen vor Ort getestet und dabei die Prozessstabilität des Verfahrens sowie die Permeatqualität evaluiert (Arbeitspaket 3). Dabei wurden durchweg positive und zum Teil überraschende Ergebnisse registriert.

- Bei einer Gesamtversuchsdauer von ca. 20 Wochen hat keine der verwendeten Membranen einen Funktionsverlust gezeigt.
- Ein Membranfouling konnte nicht beobachtet werden.
- Das Permeat enthielt stets nur soviel Wasser, wie es der Löslichkeit im Biodiesel bei der jeweiligen Betriebstemperatur entsprach.; d. h. das im Biodiesel emulgierte Wasser wurde praktisch zu 100% entfernt und zwar unabhängig von der Feedkonzentration.
- Das Methanol im Wasser führte nicht - wie befürchtet - zu einer Minderung der Membranselektivität, sondern es wurde im Gegenteil durchschnittlich um 50% reduziert.
- Die Polypropylenmembran wurde sowohl im Dead-End-Modus als auch im quasi Cross-Flow-Modus betrieben. Bei der Dead-End-Variante wurden nach 30 Betriebsstunden Durchschnittspermeabilitäten von 15 l/m²hbar gemessen, bei der quasi Cross-Flow-Variante wurden im Durchschnitt 20 l/m²hbar gemessen. Da für den quasi Cross-Flow-Betrieb eine wesentlich höhere Pumpleistung erforderlich ist und die Polypropylenmembran sehr preisgünstig sind, ist der Dead-End-Modus zu bevorzugen.
- Durch die Tatsache, dass nur das nicht gelöste Wasser von den Membranen abgetrennt wird, waren noch Restwassergehalte von ca. 0,18 % vorhanden. Dadurch ist eine komplette Einsparung des Fallfilmverdampfers nicht möglich. Um zu überprüfen, ob der Einsatz eines Flashverdampfers im Anschluss an die Membranen genügen würde, wurden Verdampfungsversuche im Labor mit Restwassergehalten von 0,18 % durchgeführt. Der Grenzwert von 500 ppm Wasser konnte in diesen Versuchen erreicht werden. Dieses Ergebnis muss in weiteren Technikumsversuchen bestätigt werden.
- Ein großer Teil der Verunreinigungen des aus der Produktion kommenden Biodiesels wurde von der Membran zurückgehalten und konnte mit dem Retentat

abgeführt werden.

- Ein weiterer Aspekt, der sich überraschend durch die Versuche ergab, war die eventuelle Einsparung des Separators. Dazu wurden Proben der Volumenströme der Polypropylenmembran in ein Fremdlabor geschickt, um sie auf Alkaligehalte, Schwefelgehalte und Phosphorgehalte zu testen. Die Alkaligehalte lagen alle in der Biodieselnorm. Auch die Phosphorgehalte lagen in der Biodieselnorm. Somit ist die Einsparung eines Separators durchaus denkbar, muss aber auch in einem Technikumsversuch nochmals untersucht werden.

Nachdem feststand, dass das Permeat der Membrananlage bis auf einen Restwassergehalt von 0,18 % als Biodiesel verwendet werden kann, sollten für das Retentat Konzepte zur Kreislaufschließung entwickelt werden (Arbeitspaket 4). Dieses besteht im Wesentlichen aus Wasser, Methanol, K_2SO_4 und geringen Mengen Biodiesel, die aber durch Verfahrensoptimierung deutlich unter 5 % gehalten werden könnten.

Das favorisierte Konzept sieht daher vor, dass das Permeat in einem Absetzbehälter gesammelt wird. Der auf schwimmende Biodiesel wird geskimmt und in das Feed der Membrananlage zurückgeführt. Die wässrige Phase ($H_2O+MeOH+K_2SO_4$) wird in den Ansäuerungsreaktoren und von dort in den Dekanter geleitet. Hier wird das Kaliumsulfat abgetrennt und als Düngemittel verwertet. Methanol wird über Rektifikation zurück gewonnen und dem Bioprozess wieder zugeführt. Gleiches gilt für das Wasser.

Interessant wird nun die Frage nach dem Energieverbrauch und der Wirtschaftlichkeit dieses neuen Verfahrens (Arbeitspaket 5).

Aus den von Campa gewonnenen Zahlen geht hervor, dass die Anlage 8.000 h/a in Betrieb ist und dabei 100.000 to/a Biodiesel produziert werden. Für die Dampferzeugung werden 2.637 MWh/a Energie aufgewandt, wobei der weit überwiegende Teil auf den Hauptverdampfer entfällt. An elektrischer Energie werden 608 KWh/a verbraucht.

Im Vergleich hierzu muss bei der Membrananlage, die den Hauptverdampfer ersetzt, der nach geschaltete Flashverdampfer zwar etwas größer ausgelegt werden, dennoch wird der Energieverbrauch für die Dampferzeugung mit 1.105 MWh/a mehr als halbiert. Gleiches gilt für den elektrischen Energieverbrauch, der sich auf 288 MWh/a reduziert.

Dem Gesamtenergieverbrauch bei der konventionellen Trocknung in Höhe von

3.245 MWh/a stehen also 1.394 MWh/a bei der Membrantrocknung gegenüber.

Zu ähnlich überraschend positiven Ergebnissen gelangt man bei der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung.

Die Investitionskosten der Membrananlage betragen ca. 110 T€ und liegen damit ca. 41 % unter der konventionellen Anlage. Entsprechend vermindern sich die Abschreibungskosten. Lediglich die jährlichen Kosten für den Membranersatz in Höhe von 5.300 €/a kommen als zusätzliche Wartungskosten hinzu.

Dennoch spart man bei einer Biodieselproduktion von 100.000 to/a mit dem Membrantrocknungsverfahren ca. 174 T€/a.

Diese überaus positiven Resultate sollten Anlass dafür sein, zu prüfen, ob dieses Verfahren nicht auch für die Aufarbeitung (Trocknung und Reinigung) und Wiederverwendung anderer Lösemittel angewandt werden kann.