Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe

20

Berichte aus dem TFZ

Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff

TFZ

Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe

Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebilden-der Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

Josef Witzelsperger
Dr. Edgar Remmele

Berichte aus dem TFZ 20

Straubing, Oktober 2009

Titel: Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

Projektleiter: Dr. Edgar Remmele
Bearbeiter und Autor: Josef Witzelsperger
Bearbeiter: Sonja Plankl, Ina Sohirev, Roland Fleischmann, Thomas Gassner, Thomas Kießlinger, Stephan Winter

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten unter dem Aktenzeichen N/07/12 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

© 2009
Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, Straubing

Alle Rechte vorbehalten.
Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

ISSN: 1614-1008

Hrsg.: Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe
Schulgasse 18, 94315 Straubing
E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de
Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Josef Witzelsperger
Verlag: Eigenverlag, Technologie- und Förderzentrum (TFZ)
Erscheinungsort: Straubing
Erscheinungsjahr: 2009
Gestaltung: Josef Witzelsperger

Fotonachweis: Josef Witzelsperger

Danksagung

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, Kolleginnen und Kollegen, Firmenvertretern sowie Betreibern dezentraler Ölmühlen, die an dem Vorhaben „Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung“ beteiligt waren, möchten wir an dieser Stelle danken.

Insbesondere gilt unser Dank den nachfolgend genannten Produzenten von Zuschlagstoffen für die Materialbereitstellung sowie deren zuständigen Mitarbeitern für Ihr gezeigtes Interesse und Ihre Unterstützung im Forschungsvorhaben.

- EP Minerals Europe GmbH & Co KG, Rehrhofer Weg 115, 29633 Münster
  Herr Holger Grosser
- GRACE GmbH & Co. KG, In der Hollerhecke 1, 67545 Worms
  Herr Massoud Jalalpoor
- PQ EUROPE, Ankerkade 111, 6222 Maastricht, The Netherlands
  Herr Arnd Oppermann
- J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG, Holzmühle 1, 73494 Rosenberg
  Herr Dr. Stefan Neufeld
- SÜD-CHEMIE AG, Ostenrieder Straße 15, 85368 Moosburg
  Herr Dr. Klaus Schurz
- Vereinigte Werkstätten für Pflanzenöltechnologie, Am Steigbühl 2, 90584 Allersberg-Göggelsbuch
  Herr Dr. Georg Gruber, Herr Thomas Kaiser
- Waldland Vermarktungsges.m.b.H, Oberwaltenreith 10, 3533 Friedersbach, Austria
  Herr Gerhard Zinner, Herr Hannes Blauensteiner

Für die fundierten fachlichen Diskussionen sowie die zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen möchten wir uns ganz besonders bei Herrn Massoud Jalalpoor, Herrn Dr. Stefan Neufeld und Herrn Dr. Klaus Schurz bedanken.

Danken möchten wir ebenfalls Herrn Dr. Thomas Wilharm von der Analytik-Service Gesellschaft mbH in Neusäss für den intensiven Austausch von Informationen zu Prüfmethoden und Analytik.

Auch den vier Ölmühlenbetreibern sei sehr herzlich gedankt, die sich für die Durchführung der geplanten Praxisversuche in ihren Anlagen bereiterklärt hatten, uns den Zutritt zu ihren Anlagen gestattet und bei der Planung und Vorbereitung stets kooperativ mitgearbeitet haben.

Nicht zuletzt gilt unser Dank dem Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten für die Finanzierung der Forschungsarbeiten. Insbesondere bei Herrn Dr. Rupert Schäfer möchten wir uns für die stets sehr gute Zusammenarbeit bedanken.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **7**

Abbildungsverzeichnis **13**

Tabellenverzeichnis **21**

1 Einführung und Problemstellung **25**

2 Zielsetzung **27**

3 Stand des Wissens **29**

3.1 Pflanzenölgewinnung in Großanlagen **29**
3.1.1 Chemische Raffination 29
3.1.2 Physikalische Raffination 30

3.2 Pflanzenölgewinnung in Kleinanlagen **31**
3.2.1 Ölsaat 31
3.2.2 Ölpressung in dezentralen Ölmühlen 31
3.2.3 Ölreinigung in dezentralen Ölmühlen 32
3.2.3.1 Sedimentationsverfahren 32
3.2.3.2 Filtrationsverfahren 33
3.2.3.3 Sicherheitsfiltration 33

3.3 Nutzung von Rapsöl als Kraftstoff **33**

3.4 Entfernung von Phosphor, Calcium und Magnesium aus pflanzlichen Ölen **35**
3.4.1 Einsatz von Bleicherde 36
3.4.2 Einsatz von Hilfsstoffen 39
3.4.2.1 Kieselgur 39
3.4.2.2 Perlite 40
3.4.2.3 Zellstoff/Cellulose 40
3.4.3 Einsatz von synthetischen Kieselgelen 40
3.4.4 Ölreinigungsverfahren von VWP und WALDLAND 42
3.4.5 Entschleimungsanlagen für dezentrale Pflanzenölgewinnungsanlagen 43
3.4.6 Enzymatische Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten 45
3.4.7 Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart von Bleicherde 46
3.4.8 Membranfiltrationsverfahren 46
3.4.8.1 Ultrafiltration durch semipermeable Membranen 46
3.4.8.2 Filtration von kaltgepresstem Rapsöl mit hydrophoben Membranen 47
3.4.9 Elektrofiltrationsverfahren beim Einsatz feinkörniger Bleicherde 47

3.5 Zusammenfassung **48**

4 Methodisches Vorgehen **51**

4.1 Materialien für Versuche im Labormaßstab **51**
4.1.1 Rapsöl 51
4.1.2 Zuschlagstoffe 52
4.1.3 Zitronensäure 56
4.1.4 Verbrauchsmaterialien 56

4.2 Planung der Versuche im Labormaßstab ... 56
4.2.1 Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls ... 58
4.2.2 Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen ... 59
4.2.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen ... 60
4.2.4 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure ... 61
4.2.5 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure ... 62
4.2.6 Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter ... 63
4.2.7 Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration ... 64
4.3 Analyse von Ölproben der Versuche im Labormaßstab ... 65
4.4 Analyseergebnisse unter der Nachweisgrenze ... 68
4.5 Aufbau der Versuche im Labormaßstab ... 68
4.5.1 Lagerung des Rapsöls ... 68
4.5.2 Entnahme von Rapsöl aus dem Lagertank ... 70
4.5.3 Einwaage von Rapsöl ... 70
4.5.4 Einwaage von Zuschlagstoffen und Zitronensäure ... 70
4.5.5 Temperierung und Homogenisierung des Rapsöls ... 70
4.5.6 Zugabe von Zuschlagstoffen und Zitronensäure sowie Konditionierung der jeweiligen Gemische ... 70
4.5.7 Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) der Rapsöle im Labor ... 71
4.6 Durchführung der Versuche im Labormaßstab ... 74
4.6.1 Lagerung des Rapsöls ... 74
4.6.2 Behandlung von Rapsöl im Labor ... 74
4.7 Materialien für Versuche im Technikumsmaßstab ... 75
4.7.1 Rapsöle ... 75
4.7.2 Zuschlagstoffe ... 76
4.7.3 Zitronensäure ... 76
4.7.4 Filterhilfsmittel ... 77
4.8 Planung der Versuche im Technikumsmaßstab ... 77
4.8.1 Konditionierung von Rapsöl – Technikumsversuche I ... 78
4.8.2 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure – Technikumsversuche I ... 79
4.8.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen – Technikumsversuche I ... 80
4.8.4 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure – Technikumsversuche I ... 81
4.8.5 Konditionierung von Rapsöl – Technikumsversuche II ... 82
4.8.6 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure – Technikumsversuche II ... 83
4.8.7 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel – Technikumsversuche II ... 84
4.8.8 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen – Technikumsversuche II ... 85
4.8.9 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure – Technikumsversuche II ... 86
4.8.10 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel – Technikumsversuche II ... 87
4.9 Analyse von Ölproben der Versuche im Technikumsmaßstab ... 88
4.10 Aufbau der Versuche im Technikumsmaßstab ... 88
4.10.1 Lagerung der Rapsöle ... 88
4.10.2 Trubölbehälter ... 88

4.10.3 Einwaage von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel ... 89
4.10.4 Temperierung und Homogenisierung der Rapsöle ... 89
4.10.5 Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) der Rapsöle im Technikum ... 89

4.11 Durchführung der Versuche im Technikumsmaßstab ... 93

4.11.1 Befüllung des Trubölbehälters ... 93
4.11.2 Behandlung der Rapsöle im Technikum ... 93

4.12 Verfahrenstechnik und Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff ... 93

5 Ergebnisse und Diskussion ... 95

5.1 Dokumentation der Qualität des Ausgangsöls für die Laborversuche ... 95

5.1.1 Phosphorgehalt ... 96
5.1.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 97
5.1.3 Säurezahl ... 98
5.1.4 Oxidationsstabilität ... 99
5.1.5 Wassergehalt ... 100
5.1.6 Aschegehalt ... 101
5.1.7 Elementscreening ... 102
5.1.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 103
5.1.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 103

5.2 Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor ... 104

5.2.1 Phosphorgehalt ... 104
5.2.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 105
5.2.3 Säurezahl ... 106
5.2.4 Oxidationsstabilität ... 107
5.2.5 Wassergehalt ... 108
5.2.6 Aschegehalt ... 109
5.2.7 Elementscreening ... 110
5.2.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 110
5.2.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 111

5.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor ... 111

5.3.1 Phosphorgehalt ... 113
5.3.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 114
5.3.3 Säurezahl ... 115
5.3.4 Oxidationsstabilität ... 116
5.3.5 Wassergehalt ... 117
5.3.6 Aschegehalt ... 118
5.3.7 Elementscreening ... 119
5.3.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 121
5.3.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 123

5.4 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor ... 124

5.4.1 Phosphorgehalt ... 124
5.4.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 125
5.4.3 Säurezahl ... 126
5.4.4 Oxidationsstabilität ... 127
5.4.5 Wassergehalt ... 128
5.4.6 Aschegehalt ... 129
5.4.7 Elementscreening ... 129
5.4.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 129
5.4.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 130

5.5 Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter ... 131
5.5.1 Phosphorgehalt ... 131
5.5.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 133
5.5.3 Säurezahl ... 134
5.5.4 Oxidationsstabilität ... 136
5.5.5 Wassergehalt ... 138
5.5.6 Aschegehalt ... 140
5.5.7 Elementscreening ... 142
5.5.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 146
5.5.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 146

5.6 Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration ... 147
5.6.1 Phosphorgehalt ... 148
5.6.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 149
5.6.3 Säurezahl ... 150
5.6.4 Oxidationsstabilität ... 151
5.6.5 Wassergehalt ... 152
5.6.6 Aschegehalt ... 153
5.6.7 Elementscreening ... 154
5.6.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter ... 155
5.6.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 155

5.7 Eigenschaften des Rapsöls für die Technikumsversuche I ... 157

5.8 Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I ... 158
5.8.1 Phosphorgehalt ... 158
5.8.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 159
5.8.3 Säurezahl ... 160
5.8.4 Oxidationsstabilität ... 162
5.8.5 Wassergehalt ... 163
5.8.6 Aschegehalt ... 165
5.8.7 Elementscreening ... 165
5.8.8 Ölvolumenstrom bei der Filtration ... 166
5.8.9 Filtrationsverlauf der einzelnen Varianten ... 167
5.8.10 Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung der einzelnen Varianten ... 181
5.8.11 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 189
5.8.12 Schlussfolgerungen ... 190

5.9 Eigenschaften des Rapsöls für die Technikumsversuche II ... 191

5.10 Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II ... 192
5.10.1 Phosphorgehalt ... 192
5.10.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium ... 193
5.10.3 Säurezahl ... 195
5.10.4 Oxidationsstabilität ... 197
5.10.5 Wassergehalt ... 198
5.10.6 Aschegehalt ... 200
5.10.7 Elementscreening ... 200
5.10.8 Ölvolumenstrom bei der Filtration ... 201
5.10.9 Filtrationsverlauf der einzelnen Varianten ... 202
5.10.10 Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilgung der einzelnen Varianten ... 211
5.10.11 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse ... 218
5.10.12 Schlussfolgerungen ... 219

6 Verfahrenstechnik und Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff 221

6.1 Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff 221

6.2 Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff 223

7 Zusammenfassung und Ausblick 237

Quellenverzeichnis 239

Anhang 247

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kieselguren KG1 (Celatom FW-14) (links) und KG2 (Celatom FW-60) des Herstellers EAGLEPICHER Minerals 53

Abbildung 2: Silicagele SG1 (Trisyl) (links) und SG2 (Trisyl 300) des Herstellers GRACE Davison 53

Abbildung 3: Silicagel SG3 (BFX) des Herstellers PQ Europe 54

Abbildung 4: Cellulose CE1 (EFC 250 C) (links) und CE2 (EFC 250 C-PLUS) des Herstellers J. RETTENMAIER & SÖHNE 54

Abbildung 5: Bleicherde BE1 (Tonsil 919 FF) (links) und BE2 (Tonsil 9191 FF) des Herstellers SÜD-CHEMIE 55

Abbildung 6: Bleicherdemischung BEM (Obefil) des Herstellers ÖL- u. BIOENERGIE GmbH 55

Abbildung 7: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor (Übersicht) 57

Abbildung 8: Versuchsplan zur Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor (Auswahl) 59

Abbildung 9: Ausgewählte Versuchsvarianten zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor 60

Abbildung 10: Ausgewählte Versuchsvariante zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Labor 61

Abbildung 11: Ausgewählte Versuchsvariante zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor 62

Abbildung 12: Lagertank mit Rührwerk und Kryostat für die Lagerung des ungereinigten Rapsöls sowie Schlauchpumpe zur Ölentnahme 69

Abbildung 13: Zugabe eines Zuschlagstoffs von einem Uhrglas in ein Becherglas mit temperiertem Truböl im Rahmen der Laborversuche 71

Abbildung 14: Universal Laborzentrifuge Z 323 der Firma HERMLE Labortechnik GmbH mit beweglichem Rotor und befüllten Zentrifugenröhrchen im Rahmen der Laborversuche 72

Abbildung 15: Filtrationsstand zur Reinigung der zentrifugierten Öle im Rahmen der Laborversuche 73

Abbildung 16: Mit Truböl befüllter Lagertank unmittelbar nach Entleerung des Transportfasses 74

Abbildung 17: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) 78

Abbildung 18: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) 79

Abbildung 19: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) 80

Abbildung 20: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) 81

Abbildung 21: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)..... 82

Abbildung 22: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) 83

Abbildung 23: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) 84

Abbildung 24: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) 85

Abbildung 25: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) 86

Abbildung 26: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)..... 87

Abbildung 27: Kammerfilterpresse KFP-470/10 des Herstellers SeitzSchenk Filtersystems GmbH 89

Abbildung 28: Trubrahmen für die Kammerfilterpresse KFP-470/10 90

Abbildung 29: Versuchsaufbau zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab..... 91

Abbildung 30: Filtertücher Marsyntex für die Kammerfilterpresse KFP-470/10 92

Abbildung 31: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“ 96

Abbildung 32: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“ 97

Abbildung 33: Säurezahl (DIN EN 14104) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“ 98

Abbildung 34: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“..... 99

Abbildung 35: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“..... 100

Abbildung 36: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“ 101

Abbildung 37: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 104

Abbildung 38: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 105

Abbildung 39: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 106

Abbildung 40: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 107

Abbildung 41: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 108

Abbildung 42: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ 109

Abbildung 43: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 112

Abbildung 44: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 113

Abbildung 45: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 114

Abbildung 46: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“..... 115

Abbildung 47: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 116

Abbildung 48: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 117

Abbildung 49: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 118

Abbildung 50: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 119

Abbildung 51: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ 120

Abbildung 52: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ 124

Abbildung 53: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ 125

Abbildung 54: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ 126

Abbildung 55: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ ... 127

Abbildung 56: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ 128

Abbildung 57: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3..... 131

Abbildung 58: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 132

Abbildung 59: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3..... 133

Abbildung 60: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 134

Abbildung 61: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3 135

Abbildung 62: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 135

Abbildung 63: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3..... 136

Abbildung 64: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM..... 137

Abbildung 65: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3 138

Abbildung 66: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 139

Abbildung 67: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3 140

Abbildung 68: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 141

Abbildung 69: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3..... 142

Abbildung 70: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM..... 143

Abbildung 71: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3..... 144

Abbildung 72: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM 145

Abbildung 73: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 148

Abbildung 74: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 149

Abbildung 75: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 150

Abbildung 76: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 151

Abbildung 77: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 152

Abbildung 78: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ 153

Abbildung 79: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ 158

Abbildung 80: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ ... 159

Abbildung 81: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ 160

Abbildung 82: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung 161

Abbildung 83: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ 162

Abbildung 84: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ 163

Abbildung 85: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung 164

Abbildung 86: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ 165

Abbildung 87: Ölvolumenstrom bei der Filtration – Technikumsversuche I 166

Abbildung 88: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% (Nullprobe Öl 2) – Technikumsversuche I 167

Abbildung 89: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,35 M-% – Technikumsversuche I 168

Abbildung 90: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff KG1 – Technikumsversuche I 169

Abbildung 91: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff KG1 – Technikumsversuche I 170

Abbildung 92: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff SG2 – Technikumsversuche I 171

Abbildung 93: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG2 – Technikumsversuche I 172

Abbildung 94: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche I 173

Abbildung 95: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche I 174

Abbildung 96: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff CE1 – Technikumsversuche I 175

Abbildung 97: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff CE1 – Technikumsversuche I 176

Abbildung 98: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche I 177

Abbildung 99: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche I 178

Abbildung 100: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff BEM – Technikumsversuche I 179

Abbildung 101: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BEM – Technikumsversuche I 180

Abbildung 102: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% und 0,0 M-% – Z 0,35 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I 182

Abbildung 103: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff KG1 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I 183

Abbildung 104: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I 184

Abbildung 105: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I 185

Abbildung 106: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff CE1 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I 186

Abbildung 107: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I..... 187

Abbildung 108: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BEM vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I..... 188

Abbildung 109: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“..... 192

Abbildung 110: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ 194

Abbildung 111: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ 195

Abbildung 112: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung 196

Abbildung 113: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“..... 197

Abbildung 114: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“..... 198

Abbildung 115: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung 199

Abbildung 116: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“..... 200

Abbildung 117: Ölvolumenstrom bei der Filtration – Technikumsversuche II 201

Abbildung 118: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% (Nullprobe Öl 3) – Technikumsversuche II 202

Abbildung 119: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – Technikumsversuche II 203

Abbildung 120: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% – Technikumsversuche II 204

Abbildung 121: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II 205

Abbildung 122: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II 206

Abbildung 123: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II..... 207

Abbildung 124: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II 208

Abbildung 125: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II 209

Abbildung 126: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II 210

Abbildung 127: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% und 0,0 M-% – Z 0,175 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II..... 212

Abbildung 128: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% – Z 0,175 M-% und 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II 213

Abbildung 129: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II 214

Abbildung 130: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II 215

Abbildung 131: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II 216

Abbildung 132: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II 217

Abbildung 133: Dosiergerät (Mikrobeimischer für pulverige Produkte, Typ MBF 042 N, Hersteller WAMGROUP) mit Regelgetriebemotor, Einlauftrichter, Frequenzumrichter und Schaltschrank für die bestehende dezentrale Ölgewinnungsanlage mit einer Saatverarbeitungskapazität von 800 kg/h..... 222

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Behandlung von physikalisch raffiniertem Rapsöl mit Trisyl, Tonsil Optimum und Filtrol 160 [34] ... 41

Tabelle 2: Übersicht der für die Laborversuche verwendeten Zuschlagstoffe ... 52

Tabelle 3: Variation von Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung und Konditionierungsdauer entsprechend Versuchsplan ... 58

Tabelle 4: Probenahmetermine für die Nullproben 1 bis 8 ... 58

Tabelle 5: Varianten für Versuche im Labormaßstab zur Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen ... 59

Tabelle 6: Ausgewählte Varianten für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen ... 60

Tabelle 7: Ausgewählte Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure ... 62

Tabelle 8: Ausgewählte Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure ... 63

Tabelle 9: Varianten für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter ... 64

Tabelle 10: Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration ... 65

Tabelle 11: Kennwerte und Prüfmethoden für Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605 ... 66

Tabelle 12: Kennwerte und Prüfmethoden für Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605 (Auswahl für Tastversuche) ... 66

Tabelle 13: Elementscreening mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) ... 67

Tabelle 14: Nachweisgrenzen für einzelne Prüfparameter ... 68

Tabelle 15: Übersicht der im Technikum verwendeten Zuschlagstoffe (Technikumsversuche I) ... 76

Tabelle 16: Übersicht der im Technikum verwendeten Zuschlagstoffe (Technikumsversuche II) ... 76

Tabelle 17: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) ... 78

Tabelle 18: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) ... 79

Tabelle 19: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) ... 80

Tabelle 20: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I) ... 81

Tabelle 21: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 82

Tabelle 22: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 83

Tabelle 23: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 84

Tabelle 24: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 85

Tabelle 25: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 86

Tabelle 26: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II) ... 87

Tabelle 27: Analyseergebnisse für Nullprobe 1 (Öl 1) gemäß DIN V 51605 ... 95

Tabelle 28: Per Elementscreening mittels ICP-OES im verwendeten Öl nicht nachweisbare Elemente ... 102

Tabelle 29: Analyseergebnisse der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“ ... 103

Tabelle 30: Analyseergebnisse der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“ ... 110

Tabelle 31: Zeitpunkte der Ölbehandlung für die Zuschlagstoffe KG1 bis BEM im Rahmen der Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor ... 111

Tabelle 32: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“ ... 121

Tabelle 33: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“ ... 129

Tabelle 34: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3 und die Bleicherdemischung BEM ... 146

Tabelle 35: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“ ... 155

Tabelle 36: Analyseergebnisse der Nullprobe für Öl 2 (0,0 M-%) gemäß DIN V 51605 ... 157

Tabelle 37: Übersicht zu Massenstrom Reinöl und Filtrationsdauer – Technikumsversuche I ... 181

Tabelle 38: Analyseergebnisse der Nullprobe für Öl 3 (0,0 M-%) gemäß DIN V 51605 ... 191

Tabelle 39: Übersicht zu Massenstrom Reinöl und Filtrationsdauer – Technikumsversuche II ... 211

Tabelle 40: Grundausstattung für die Zudosierung von Zuschlagstoffen bzw. Filterhilfsmittel ... 224

Tabelle 41: Ausstattung für die Zudosierung von Zitronensäure ... 225

Tabelle 42: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h) 225

Tabelle 43: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h) 226

Tabelle 44: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h) 227

Tabelle 45: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h) 228

Tabelle 46: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h) 229

Tabelle 47: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h) 230

Tabelle 48: Getroffene Annahmen zur Ermittlung der jährlich erzeugten verkaufsfähigen Ölmengen in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen 230

Tabelle 49: Ermittlung der jährlich erzeugten verkaufsfähigen Ölmengen in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen 231

Tabelle 50: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff 231

Tabelle 51: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff und Zitronensäure 232

Tabelle 52: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff, Zitronensäure und einem Filterhilfsmittel 232

Tabelle 53: Angenommene Bezugskosten (netto) für Zuschlagstoffe, Zitronensäure (99,5 %-ig) und Filterhilfsmittel 233

Tabelle 54: Nachbehandlungskosten (netto) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel in festgelegten Konzentrationen 233

Tabelle 55: Nachbehandlungskosten (fest und variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit festgelegten Konzentrationen in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h 234

Tabelle 56: Jährliche Nachbehandlungskosten (variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit festgelegten Konzentrationen in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h 235

Tabelle 57: Behandlung von Öl A (17 mg P/kg, 1,73 mg Ca/kg, 1,02 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]..... 248

Tabelle 58: Behandlung von Öl B (230 mg P/kg, 38 mg Ca/kg, 20 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]..... 249

Tabelle 59: Behandlung von Öl C (18,3 mg P/kg, 10,50 mg Ca/kg, 4,03 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]..... 249

Tabelle 60: Behandlung von Öl C (18,3 mg P/kg, 10,50 mg Ca/kg, 4,03 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen bei unterschiedlichen Temperaturen [75] 250

Tabelle 61: Durchschnittlicher Porendurchmesser der verwendeten Adsorber [76]..... 251

Tabelle 62: Behandlung von Öl aus Rapssaat mit dem Adsorber Siliciumdioxid-Hydrogel (dPD 24 nm) [76] 252

Tabelle 63: Behandlung von Öl aus Rapssaat mit verschiedenen Adsorptionsmitteln und voneinander abweichenden Säurebehandlungen [76] 253

Tabelle 64: Behandlung von Öl aus Sojabohnen mit verschiedenen Adsorptionsmitteln und voneinander abweichenden Säurebehandlungen [76] 254

Tabelle 65: Behandlung von entschleimtem Rapsöl (17,9 mg P/kg) mit den Adsorbern 3A bis 3E [74] 258

Tabelle 66: Behandlung von raffiniertem Sojaöl (4,8 mg P/kg) mit den Adsorbern 1A bis 1D [74]..... 258

Tabelle 67: Behandlung von säureentschleimtem Rapsöl mit Adsorber IA und Trisyl [52] 260

Tabelle 68: Behandlung von säureentschleimtem Rapsöl mit Adsorber IA und Bleicherde [52]..... 260

Tabelle 69: Behandlung von raffiniertem Sojaöl mit Adsorber IA und Bleicherde [52]..... 261

Tabelle 70: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Optimum 210 FF [28] 263

Tabelle 71: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Standard 311 (frisch und regeneriert) [28]... 263

Tabelle 72: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Optimum 210 FF (frisch und regeneriert) [28] 264

Tabelle 73: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Standard 311 (frisch und regeneriert) [28]... 264

Tabelle 74: Entschleimung von Sojaöl mit verschiedenen Adsorbern [30]..... 265

Tabelle 75: Behandlung von Rapsöl mit Alumina-Kieselerden und Trisyl [42]..... 268

Tabelle 76: Behandlung von Rapsöl mit Kieselsäuren und Trisyl [70] 269

1 Einführung und Problemstellung

Dezentrale Ölmühlen werden hauptsächlich im landwirtschaftlichen Umfeld betrieben. Geringe Erlöse für Ölsaaten bei gleichzeitig steigenden Kraftstoffkosten und die im Jahr 2005 vollzogene Änderung der Agrardieselregelung waren in der Vergangenheit für viele Landwirte Motivation, in die dezentrale Ölgewinnung zu investieren. Innerhalb weniger Jahre hat sich deshalb die Anzahl dezentraler Ölmühlen in Deutschland auf etwa 600 erhöht.

Der Mittelwert für die Verarbeitungskapazität aller dezentralen Ölmühlen in Deutschland liegt bei 375 kg Ölsaat pro Stunde. Die durchschnittlichen Verarbeitungskapazitäten der dezentralen Ölmühlen sind jedoch regional sehr unterschiedlich. In Süddeutschland beträgt die Saatverarbeitungskapazität durchschnittlich 185 kg/h, in Ostdeutschland 280 kg/h und in Nordwestdeutschland 800 kg/h. Im Jahr 2006 wurden hochgerechnet 889.000 t Rapssaat verarbeitet. Dabei wurden rund 303.000 t Rapsöl und 586.000 t Rapspresskuchen erzeugt. Der Produktionsschwerpunkt von 72 % der Betriebe liegt in der Herstellung von Rapsölkraftstoff. Bezogen auf die hochgerechnete Gesamtmenge des in dezentralen Ölmühlen im Jahr 2006 erzeugten Öls, wurden ca. 176.000 t als Rapsölkraftstoff, 115.000 t als Grundöl für die Umesterung, 10.000 t als Futteröl, 800 t als Speiseöl und 2.000 t Öl für sonstige technische Zwecke vermarktet. Der Presskuchen wird zu nahezu 100 % als Futtermittel eingesetzt. Der größere Anteil mit 58 % wird in Futtermittelwerke geliefert. 42 % der gesamten Presskuchenmenge werden als Einzelfuttermittel abgesetzt [69].

Im Jahr 2008 war die Produktion von Rapsölkraftstoff in den rund 600 dezentralen Ölmühlen geprägt von zum Teil erheblichen Absatzproblemen. Bereits in der ersten Jahreshälfte musste ein Drittel der dezentralen Ölmühlen auf Grund schwindender Nachfrage nach Rapsölkraftstoff aus dem Speditionsgewerbe zumindest vorübergehend stillgelegt und weitere ca. 60 % der Anlagen mussten mit deutlich gedrosselter Verarbeitungsleistung betrieben werden. Ursache hierfür war der fehlende Kaufanreiz für die Verbraucher durch zu hohe Rapsölkraftstoffpreise im Vergleich zum Dieselkraftstoffpreis [69].

Im Jahr 2007 wurden 838.000 t Pflanzenöl als Kraftstoff eingesetzt [9]. Ein deutlicher Einbruch im Absatz von Biokraftstoffen wurde 2008 verzeichnet. Der Anteil der Biokraftstoffe am gesamten Kraftstoffverbrauch schrumpfte von 7,3 % im Jahr 2007 auf 6,1 % im Jahr 2008. Insbesondere verschlechterten sich die Absatzmöglichkeiten für die Reinkraftstoffe Biodiesel und Pflanzenöl. So wurde beispielsweise im Jahr 2008 mit 460.000 t nur noch etwa halb soviel Pflanzenölkraftstoff verkauft als im Jahr 2007 [9]. Unter dieser Entwicklung litten vor allem die dezentralen Ölgewinnungsanlagen, von denen ein großer Teil dieses Pflanzenölkraftstoffs aus Rapssaat produziert wird.

Die Befreiung der Land- und Forstwirtschaft von der Energiesteuer auf Biokraftstoffe bietet einen Anreiz, Rapsölkraftstoff auf dem eigenen Betrieb in land- und forstwirtschaftlichen Arbeitsmaschinen zu verwenden. Rapsöl als nicht wassergefährdender Kraftstoff [1] ist zudem für den Einsatz in umweltsensiblen Bereichen geradezu prädestiniert. Auch das bei der Ölgewinnung entstehende Kuppelprodukt Rapspresskuchen kann als eiweißreiches Futtermittel in der Tierernährung verwendet werden. Somit sind beste Voraussetzungen für ein Wirtschaften in regionalen Stoffkreisläufen mit hoher Wertschöpfung gegeben.

Um pflanzenöltaugliche Motoren jedoch mit hoher Betriebssicherheit und unter Einhaltung der gesetzlichen Anforderungen an das Emissionsverhalten betreiben zu können, ist es erforderlich, dass Rapsölkraftstoff bestimmte Mindestanforderungen erfüllt. Im Juli 2006 wurde die Vornorm DIN V 51605 „Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren – Rapsölkraftstoff – Anforderungen“ [26] veröffentlicht. Darin sind wichtige Parameter für die Qualität von Rapsölkraftstoff für den Betrieb pflanzenöltauglicher Motoren definiert. Derzeit wird die Vornorm zur Norm weiterentwickelt, um den steigenden Anforderungen an die Kraftstoffqualität Rechnung zu tragen.

Mit fortschreitender Entwicklung der Dieselmotoren und bei vermehrtem Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen wird die Reduzierung ablagerungs- und aschebildender Elemente, wie zum Beispiel Phosphor, Calcium und Magnesium im Rapsölkraftstoff immer wichtiger. Darauf wird auch in der Vornorm DIN V 51605 Absatz 5.6.2 hingewiesen [26]. Im Falle einer von Seiten der Motorenhersteller und -umrüster geforderten Verschärfung der Anforderungen hinsichtlich eines geringeren Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalts im Rapsölkraftstoff wird es mit dem aktuellen Stand der technischen Ausstattung von dezentralen Ölgewinnungsanlagen häufig nicht mehr möglich sein, normkonforme Kraftstoffqualitäten zu produzieren. Davon wären knapp 600 dezentrale Ölgewinnungsanlagen in Deutschland (davon rund die Hälfte in Bayern) [69] betroffen. Damit dezentrale Ölgewinnungsanlagen auch künftig normkonformen Rapsölkraftstoff herstellen und vermarkten können, sind geeignete Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsöl zur Reduzierung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium erforderlich.

2 Zielsetzung

Mit dem Vorhaben „Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung“ sollen Möglichkeiten zur Minderung des Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalts im Rapsölkraftstoff im Labor- und Technikumsmaßstab geprüft werden.

Ziel des Vorhabens ist es, zunächst verschiedene Verfahren, die zur Reduktion der Elementgehalte Phosphor, Calcium und Magnesium im Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Pflanzenölgewinnung geeignet sein können, zu recherchieren und zu beschreiben. Anschließend sollen ausgewählte Verfahren auf ihre grundsätzliche Eignung für die Anwendung in dezentralen Anlagen und auf ihr Reduktionspotenzial im Labor- und im Technikumsmaßstab geprüft werden. Die Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff sollen sich mit einem möglichst geringen Aufwand in die bestehende Verfahrenstechnik dezentraler Ölgewinnungsanlagen integrieren und verlässlich betreiben lassen. Dabei ist mit zunehmender Anlagenkapazität eine kontinuierliche und automatisierte Nachbehandlung des erzeugten Öls erforderlich. Weitere Anforderungen an diese Verfahren sind eine sichere Reduktion der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium, vorzugsweise auf ein Niveau im Bereich der Nachweisgrenze der Analysemethoden. Durch den Einsatz von Nachbehandlungssystemen dürfen weitere Qualitätsparameter von Rapsölkraftstoff wie Oxidationsstabilität, Säurezahl und Wassergehalt nicht negativ beeinflusst werden. Des Weiteren soll der Einsatz dieser Verfahren möglichst kostengünstig und anwenderfreundlich sein. Die in dezentralen Ölgewinnungsanlagen vorhandene Technik zur Ölreinigung darf durch die Nachbehandlung des erzeugten Öls nicht in ihrer Funktionsfähigkeit bzw. Wirksamkeit beeinträchtigt werden. Die Durchführung von Maßnahmen zur Verbesserung der Ölqualität darf mit keinerlei gesundheitlichen Risiken für den Anwender verbunden sein. Durch den Einsatz entsprechend geeigneter Verfahren darf die Verwendung des behandelten Öls als Speise- bzw. Futteröl nicht beeinträchtigt werden. Die bei der Nachbehandlung des produzierten Öls anfallenden Abfallstoffe sollen keine besondere Art der Entsorgung erfordern, sondern dem Kuppelprodukt Presskuchen beigemengt werden können. Abschließend soll die Technik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff verfahrenstechnisch bewertet und kalkuliert werden.

3 Stand des Wissens

Pflanzenöl kann entweder in Großanlagen mit Verarbeitungskapazitäten bis zu 4.000 t Ölsaat/d oder in Anlagen im kleineren Leistungsbereich mit etwa 0,5 bis 25 t/d gewonnen werden. Dies bedingt entsprechende Unterschiede in der Verfahrenstechnik und der Ölqualität [78].

Stand der Technik in großen Ölmühlen ist bei Ölsaaten mit einem relativ hohen Ölgehalt die Pressung mit anschließender Extraktion; die Ölausbeute beträgt in derartigen Anlagen etwa 99 % [78].

Bei der Ölsaatenverarbeitung in dezentralen Ölmühlen erfolgt nach der Saatreinigung und einer selten stattfindenden Vorbehandlung (z. B. Schälung) die Ölgewinnung durch Pressung der Saat mittels Schneckenpressen. Das auf diese Weise erzeugte Truböl wird einer mindestens zweistufigen Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) zugeführt. Die bei der großtechnischen Verarbeitung üblichen Verfahrensschritte Extraktion sowie Raffination zur Entfernung unerwünschter Begleitstoffe im Öl existieren in dezentralen Ölmühlen nicht [78]. Die Ölausbeute beträgt in derartigen Anlagen zwischen 75 und 88 % [57] [58] [59].

Die einzelnen Verfahrensschritte und die dabei eingesetzten Techniken der Pflanzenölgewinnung in Groß- und Kleinanlagen werden bei WIDMANN et al. (2001) [78] ausführlich beschrieben.

3.1 Pflanzenölgewinnung in Großanlagen

Nach einer Vorbehandlung und der Pressung der Saat folgen die Extraktion (mittels Lösemittel) sowie die Raffination des erzeugten Rohöls [78].

Im Rohöl sind unerwünschte Begleitstoffe enthalten, von denen viele die Haltbarkeit beeinträchtigen und die Weiterverarbeitung erschweren (z. B. freie Fettsäuren, Farbstoffe, Aldehyde, Ketone, Phosphatide, Kohlenhydrate, Schleimstoffe, Wachse, Saatteilchen, Schmutzpartikel, Schwermetalle, Pestizide). Sie werden mittels chemischer Raffination, physikalischer Raffination, Miscella-Raffination oder extraktiver Raffination mit überkritischen Lösemitteln aus dem Öl entfernt [78].

3.1.1 Chemische Raffination

Im Rahmen der chemischen Raffination werden zunächst bei der Entschleimung die sogenannten Schleimstoffe (u. a. Phosphatide) aus dem Öl entfernt. Das Ausfällen der hydratisierbaren Phosphatide erfolgt durch die Beimischung von Wasser zum Rohöl. Nicht-hydratisierbare Phosphatide werden durch Säurezugabe (Phosphor-, Zitronen- oder Schwefelsäure) gefällt. Eine Nachentschleimung ist durch Erhitzen des Öls (auf 240 bis 280 °C), durch die Zugabe von Adsorptionsmitteln (z. B. Kieselgur, Bleicherde, Aktivkohle) und/oder eine Ultrafiltration möglich. Vielfach kommen spezielle Verfahren, wie z. B. Super-Degumming, UF-Degumming, EnzyMax, TOP-Degumming, zur Entschleimung zum Einsatz.

Bei der anschließenden Entsäuerung werden die freien Fettsäuren (und weitere störende Begleitstoffe) durch Zugabe alkalischer Präparate, durch Destillation, Veresterung oder Lösemittelextraktion abgetrennt.

Bei der Bleichung/Entfärbung werden der größte Teil der Farbstoffe und Reste von Schleimstoffen, Seifen, Spurenmetallen und Oxidationsprodukten aus dem Öl entfernt.

Die Bleichung kann mit Adsorptionsmitteln (Bleicherde), Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxid oder Wärme (200 °C) erfolgen. Die größte Bedeutung haben Bleichverfahren mit Adsorptionsmitteln.

Zur adsorptiven Bleichung wird das Öl zunächst im Vakuum auf 80 bis 100 °C erwärmt und damit getrocknet. Anschließend wird ein Bleichmittel (0,5 bis 2,0 Masse-% des Öls) zugegeben, das die unerwünschten Farbstoffe adsorbiert. Dabei findet überwiegend Bleicherde, wie z. B. aktiviertes Montmorillonit (Aluminiumhydrosilikat), Verwendung. Die Durchmischung von Öl und Bleichmittel (5 bis 20 kg Bleicherde pro t Öl) erfolgt durch ein Rührwerk oder durch die Zugabe von Dampf. Nach Abschluss der Bleichung wird das Gemisch gekühlt und anschließend das beladene Bleichmittel durch eine Filtration vom Öl getrennt.

Die Desodorierung/Dämpfung ist der letzte Verfahrensschritt der vierstufigen chemischen Raffination. Hierbei werden dem Öl die geruchs- und geschmacksintensiven Begleitstoffe (überwiegend Ketone und Aldehyde, aber auch Kohlenwasserstoffe, freie niedermolekulare Fettsäuren) entzogen. Das Endprodukt der Destillation wird als Vollraffinat bezeichnet.

Die Desodorierung wird mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation unter Vakuum durchgeführt. Zunächst wird das Öl getrocknet und auf eine Temperatur von 200 bis 260 °C aufgeheizt. Danach wird Strippdampf in das Öl eingeblasen (Desodorieren). Wegen der niedrigen Partialdrücke der zu entfernenden Verbindungen sind große Mengen an Wasserdampf erforderlich, so dass dieser Verfahrensschritt energieintensiv ist. Die Dämpfung dauert zwischen 20 min und 6 h, abhängig von Art und Konzentration der zu entfernenden Verbindungen. Nach Abschluss der Desodorierung wird das Öl wieder abgekühlt [78].

3.1.2 Physikalische Raffination

Bei der physikalischen Raffination erfolgt die Abtrennung der Fettsäuren nicht durch eine Neutralisation, sondern durch eine Destillation. Die beiden destillativen Verfahrensschritte Entsäuerung und Dämpfung werden daher bei der physikalischen Raffination miteinander verbunden. Dabei erweisen sich u. a. Phosphatide als besonders störend, da sie sich thermisch zersetzen und nicht abtrennbare Zersetzungsprodukte bilden. Daher ist eine Entschleimung des Rohöls vor der Destillation unbedingt erforderlich. Üblicherweise werden auch Entschleimung und Bleichung zu einem Prozess gekoppelt, so dass bei der physikalischen Raffination nur noch zwei Raffinationsstufen erforderlich sind [78].

Bei Phosphatidgehalten von mehr als 200 mg/kg wird Rapsöl erst vorentschleimt. Danach wird das Öl auf 120 bis 160 °C erwärmt und Phosphorsäure oder Wasser hinzugegeben, um die restlichen Schleimstoffe zu hydratisieren. Anschließend wird Bleicherde eingerührt; nach Abschluss der Reaktion werden Schleimstoffe und Bleicherde gemeinsam abfiltriert. Das derartig vorraffinierte Rapsöl wird zunächst über Wärmeübertrager weiter auf 200 bis 270 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur finden Desodorierung und Entsäuerung statt. Nach Abschluss des Verfahrens wird

das Öl über Wärmeübertrager wieder abgekühlt und die abdestillierten Fettsäuren werden kondensiert. Im Vergleich zur chemischen Raffination lassen sich die folgenden Vorteile erzielen:

- ein verringerter Bedarf an Prozesschemikalien (nur noch Bleichmittel und ggf. Mineralsäure zur Entschleimung),
- geringere Raffinationsverluste,
- geringere Abwassermengen (vor allem durch den Wegfall der Neutralisationsabwässer und der Abwässer aus der Seifenspaltung) und
- die direkte Abtrennung der freien Fettsäuren (diese Fettsäuren gelten als höherwertig im Vergleich zu den aus der Seife gespaltenen Raffinationsfettsäuren).

Während früher überwiegend die chemische Raffination zum Einsatz kam, führen in letzter Zeit vor allem die durch höhere Umweltauflagen verursachten Kostensteigerungen zu einer Umstellung auf die physikalische Raffination [78].

3.2 Pflanzenölgewinnung in Kleinanlagen

Neben der großtechnischen Ölsaatenverarbeitung wird Pflanzenöl auch in Anlagen im kleinen Leistungsbereich (d. h. kleintechnisch, dezentral) gewonnen. Damit Anlagen mit einer täglichen Verarbeitungskapazität von 0,5 bis 25 t Ölsaat wirtschaftlich und umweltschonend arbeiten können, müssen die technische Ausstattung und der Verfahrensablauf so einfach wie möglich gestaltet werden [39] [40] [59] [78].

Im Fokus der weiteren Betrachtungen steht die Verarbeitung von Rapssaat zu Rapsölkraftstoff, während generell eine Vielzahl an Ölsaaten z. B. zur Speiseölgewinnung genutzt werden kann.

3.2.1 Ölsaat

Eine gleichbleibend hohe Qualität des erzeugten Rapsöls wird vor allem durch die Verwendung von hochwertigen Rapssaaten als Rohstoff erzielt. Die Verwendung reifer Rapssaaten führt zu relativ höheren Tocopherol-Gehalten und zu geringeren Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl. Ein geringer Anteil an Fremdbesatz wirkt sich ebenso vorteilhaft auf den Gehalt unerwünschter Fettbegleitstoffe im Öl aus [58] [59] [78].

3.2.2 Ölpressung in dezentralen Ölmühlen

Als Ölpressen kommen für die Verarbeitung von Raps ausschließlich Schneckenpressen unterschiedlicher Hersteller zum Einsatz, die entweder als Seiherschneckenpressen oder als Schneckenpressen mit Lochzylinder ausgeführt sind. Diese können jeweils mit unterschiedlichen Einstellungen betrieben werden, die großen Einfluss auf verfahrenstechnische Zielgrößen haben [59] [77].

Die Rapssaatverarbeitung sollte möglichst schonend erfolgen, um den Übergang unerwünschter Fettbegleitstoffe aus den festen Samenbestandteilen in das Öl zu reduzieren (Einflussnahme auf den Gehalt an Phosphor, Calcium und Magnesium sowie den Partikelgehalt und die Partikelgrößenverteilung) [59] [78].

Bisher gibt es keine vergleichenden Untersuchungen über die Qualität von Ölpressen verschiedener Hersteller. Tendenziell werden jedoch mit Lochseiher-Ölpressen geringere Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalte erzielt [59] [78].

Wird der Presskuchen in einer zweiten Pressung weiter entölt, um den Restfettgehalt im Presskuchen zu senken, erfüllen diese Öle in der Regel nicht mehr die Anforderungen der Vornorm DIN V 51605 "Rapsölkraftstoff" [59] [78].

3.2.3 Ölreinigung in dezentralen Ölmühlen

An den Abpressvorgang schließt sich in dezentralen Anlagen die Reinigung der Rohöle von Samenbestandteilen an (Fest/Flüssig-Trennung). Das Ziel der Ölreinigung ist die Trennung des zweiphasigen Stoffgemisches aus Öl (flüssige Phase) und Samenpartikeln (feste Phase). Dabei werden in dezentralen Anlagen vorrangig zwei Verfahren angewendet, Sedimentation und Filtration. An diese Hauptreinigung, die das Ziel hat den größten Teil der Samenpartikel zu entfernen, schließt sich in der Regel noch eine Sicherheitsfiltration an, die die Aufgabe hat, eine definierte Reinheit des Produktes zu gewährleisten [54] [59].

3.2.3.1 Sedimentationsverfahren

Beim Sedimentationsverfahren erfolgt die Trennung durch unterschiedliche Dichte der flüssigen und der festen Phase. Die festen Bestandteile sinken dabei, angezogen durch die Erdanziehungskraft langsam nach unten. Dieses Verfahren findet Anwendung in dezentralen Anlagen mit einer geringen Verarbeitungskapazität [55]. Aufgrund der erforderlichen räumlichen Kapazitäten ist dies in der Regel nur für Ölpressen mit Saatdurchsätzen bis ca. 50 kg Saat/h sinnvoll [59] [78]. Unterschieden werden kann bei den Sedimentationsverfahren im Erdschwerefeld zwischen dem Batch-Verfahren (diskontinuierlich), bei dem der Behälter mit dem Truböl befüllt wird und die Partikel über einen bestimmten Zeitraum sedimentieren, und dem kontinuierlichen Sedimentationsverfahren, bei dem die Zugabe der Suspension, die Entnahme der geklärten Flüssigkeit und die Entfernung der aufkonzentrierten Feststoffe zeitgleich über mehrstufige Absetzbecken geschieht [55].

Beim Sedimentationsverfahren im Zentrifugalfeld erhöht die wirkende Zentrifugalkraft die Sinkgeschwindigkeit der Partikel und verkürzt damit die Sedimentationsdauer. Eingesetzt werden Dekanter oder Separatoren; meist kommen sie jedoch in Kombination zum Einsatz. Die Sedimentation im Zentrifugalfeld ist bei dezentralen Ölgewinnungsanlagen jedoch wenig verbreitet [55] [78].

3.2.3.2 Filtrationsverfahren

Unter Filtration wird die mechanische Trennung der festen und flüssigen Phasen verstanden. In dezentralen Anlagen wird dies zumeist mit Hilfe einer kuchenbildenden Filtration erreicht, bei der die Samenpartikel an einem porösen Filtermaterial festgehalten werden. Dadurch baut sich ein Filterkuchen auf, der seinerseits zur Filtration beiträgt. Hierzu kommen Kammer-/ Rahmenfilterpressen, Vertikal-Druckplatten oder -kerzenfilter zum Einsatz [11] [16] [55] [59] [78].

3.2.3.3 Sicherheitsfiltration

Das durch Sedimentation bzw. Filtration gereinigte Öl enthält noch Feinstpartikel, so dass immer ein oder mehrere Sicherheitsfilter (z. B. Beutel-, Kerzen- und Tiefenschichtenfilter) mit definierter Porengröße (zwischen 1 und 5 µm) und ausreichendem Partikelaufnahmevermögen nachgeschaltet werden muss/müssen, um eine ausreichende Reinheit der Charge sicher zu stellen und Störungen anzuzeigen [78].

3.3 Nutzung von Rapsöl als Kraftstoff

Für die Verwendung von naturbelassenem Pflanzenöl als Kraftstoff ist es erforderlich, den Dieselmotor an die Eigenschaften des Pflanzenöls anzupassen. Eine entscheidende Rolle für die technische Zuverlässigkeit des Systems spielt die Kraftstoffqualität (Vornorm DIN V 51605) [26] und eine sorgfältige Wartung der Motoren.

Für Pflanzenöle in der mobilen Anwendung kann nur unter Voraussetzung der Einhaltung der DIN V 51605 für Rapsölkraftstoff eine Steuerbegünstigung beantragt werden. Für Pflanzenöle welche die Vornorm nicht einhalten können gilt der volle Steuersatz analog Dieselkraftstoff [6].

Zum Nachweis der Einhaltung der Norm werden nach der EnergieStVO nicht alle Kennwerte der DIN V 51605 herangezogen, sondern nur folgende sieben Kennwerte (Mindestnormparameter) [7]:

- Dichte bei 15 °C
- Jodzahl
- Schwefelgehalt
- Säurezahl
- Phosphorgehalt
- Summengehalt an Calcium und Magnesium
- Wassergehalt

Zum Nachweis der Biokraftstoffeigenschaft von Pflanzenöl muss die Einhaltung dieser Mindestnormparameter durch Analysezertifikate belegt werden [8].

Bei der Verwendung von Rapsöl als Kraftstoff sind also die Anforderungen nach der DIN V 51605 einzuhalten, um Motorschäden vorzubeugen und um eine Steuerbegünstigung entsprechend der Vorgaben des Energiesteuergesetzes zu erhalten.

Die Qualität von Rapsöl lässt sich durch charakteristische und variable Eigenschaften beschreiben [56].

Kennwerte, die den charakteristischen Eigenschaften zugeordnet werden, sind typisch für Rapsöl und unterliegen nach derzeitigem Kenntnisstand nur geringen Schwankungen.

Unter variablen Eigenschaften sind Qualitätsmerkmale zu verstehen, die durch die Qualität der Rapssaat, die Trocknung und Lagerung der Rapssaat, den Ölgewinnungsprozess sowie Transport und Lagerung beeinflusst werden. Diese können starken Schwankungen unterliegen und bedürfen der ständigen Überprüfung im Hinblick auf eine Qualitätssicherung [56] [58] [59].

Zu den variablen Eigenschaften von Rapsölkraftstoff zählen nach REMMELE (2002) [56]:

- Gesamtverschmutzung
- Säurezahl
- Oxidationsstabilität
- Phosphorgehalt
- Summengehalt an Calcium und Magnesium
- Aschegehalt
- Wassergehalt

Phosphor

Phosphor liegt in Pflanzenölen in Form von Phospholipiden vor. Mit steigendem Anteil an Phospholipiden verringert sich die Oxidationsstabilität, außerdem neigen Phospholipide zur Hydratisierung (Quellung in Wasser) und können dadurch zum Beispiel Filterverstopfung hervorrufen. Phosphor senkt die Verbrennungstemperatur, kann im Brennraum zu Ablagerungen führen und möglicherweise eine Änderung des Emissionsverhaltens hervorrufen. Oxidationskatalysatoren weisen zudem eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Phosphorverbindungen hinsichtlich ihrer Umsetzrate beziehungsweise Dauerfunktion auf. Auf der katalytisch aktiven Oberfläche bildet sich ein Phosphorniederschlag. Die Phosphorgehalte in Pflanzenölen sind vom Raffinationsgrad abhängig. Phosphorgehalte in nicht raffinierten Pflanzenölen können durch die ausschließliche Verarbeitung reifer Rapssaat und entsprechende Prozessführung bei der Ölsaatenverarbeitung niedrig gehalten werden [77] [56] [58] [59].

Calcium und Magnesium

Wie Phosphor können auch Calcium und Magnesium zu Ablagerungen im Brennraum führen und als Katalysatorgift wirken sowie als Aschebildner Rußfilter verstopfen. Auch die Gehalte an Calcium und Magnesium in Pflanzenölen sind vom Raffinationsgrad abhängig; in nicht raffinierten

Pflanzenölen können diese Elementgehalte durch die ausschließliche Verarbeitung reifer Rapssaat und entsprechende Prozessführung bei der Ölsaatenverarbeitung niedrig gehalten werden [56] [58] [59].

Bei der Nutzung von Rapsöl als Kraftstoff erlangen die Elemente Phosphor, Calcium und Magnesium also eine besondere Bedeutung. Zum einen ist die Einhaltung der nach DIN V 51605 jeweils geforderten Grenzwerte aus steuerrechtlichen Gründen zwingend erforderlich [7] [8]. Zum anderen sollen ihre Gehalte im erzeugten Öl für einen störungsfreien Motorenbetrieb soweit wie möglich gesenkt werden [26] – also noch unter die derzeit gültigen Grenzwerte der DIN V 51605.

3.4 Entfernung von Phosphor, Calcium und Magnesium aus pflanzlichen Ölen

Pflanzliche und tierische Öle bzw. Fette – produziert in großtechnischen Anlagen – sind direkt nach ihrer Gewinnung in der Regel nicht für den unmittelbaren Gebrauch einsetzbar, da sie Begleitstoffe enthalten, die den Geschmack, den Geruch, das Aussehen (Farbe) oder die Lagerbeständigkeit (Stabilität) negativ beeinflussen [60] [30] [42]. Zu diesen nachteiligen Substanzen zählen z. B. Pigmente, Phospholipide (Schleimstoffe), Trübstoffe, Metalle, freie Fettsäuren, oxidierte Verbindungen [28] [71]. Mit den Phospholipiden werden ionische Formen der Metalle Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer als chemisch assoziiert angesehen [75].

Zur Entfernung solcher unerwünschter Begleitstoffe und dabei zur Absenkung der Elementgehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in pflanzlichen Ölen (z. B. Rapsöl) sind in der Literatur unterschiedliche Verfahren und Techniken zu finden (z. B. Zuschlagstoffe, Entschleimungsverfahren, Filtrationsverfahren).

Sehr ausführlich diskutiert wird z. B. die Verwendung geeigneter Zuschlagstoffe (z. B. Adsorber bzw. Absorber) bzw. Filterhilfsmittel zur Behandlung des erzeugten Öls mit dem Ziel einer Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium und darüber hinaus von Chlorophyll und Farbpigmenten (im Bereich der Speiseölproduktion).

Als geeignete Mittel zur Bleichung von Ölen werden von ZSCHAU (1993) [79] neben Aktivkohlen, Naturerden und aktivierten Erden auch Adsorbentien wie Aluminiumoxide, Kieselsäuren, Aluminium- oder Magnesiumsilikate genannt. Diese synthetischen Materialien zeigen aber in der Ölraffination bei weitem nicht das breite Wirkungsspektrum wie Bleicherden auf Bentonitbasis [60]. Silicate und Kieselsäuren zeigen gute Adsorptionsleistungen für im Öl befindliche Metalle, wie z. B. Magnesium, Eisen oder Kupfer und für sogenannte Schleimstoffe (Phospholipide). Synthetische Bleicherden auf reiner SiO_2-Basis besitzen aber keinerlei Bleichaktivität, sodass auch sie nicht die Bleicherden auf Bentonit-Basis ersetzen können. Erfolge mit synthetischen Bleicherden konnten durch die Entwicklung von Metalloxid-Kieselsäure erzielt werden. Solche Materialien besitzen neben der reinen Adsorptivwirkung der Kieselsäuren auch katalytische Aktivitäten der Aluminiumoxide, sodass sie sich als guter Bleicherdeersatz empfehlen. Reine Kieselsäuren besitzen also zwar hohe Adsorptionsfähigkeiten, aber keine Bleichaktivitäten. Mit Metalloxid-Polykieselsäuren können sogar höhere Bleichaktivitäten erreicht werden, als mit sehr guten her-

kömmlichen Bleicherden auf Bentonitbasis, wobei die Adsorptionsfähigkeit für Metalle weiterhin besteht [60].

Amorphe Siliciumoxidmaterialien, z. B. Hydrogele, eignen sich zur Entfernung von Phospholipiden und assoziierten Spurenkontaminationen aus Glyceridöl. Hydrogel als amorphes Siliciumoxidabsorptionsmittel wird bevorzugt verwendet, weil es eine überlegene Filtrierbarkeit aufweist, verglichen mit anderen Formen von Siliciumoxiden. Eine wichtige Wirkung auf die Filtrierbarkeit hat der Wassergehalt des Silicahydrogels [75].

Die ermittelten Verfahren zur Behandlung von Ölen beschränken sich hinsichtlich des Verwendungszwecks der behandelbaren bzw. behandelten Öle nicht; eine technische Nutzung wird nicht ausgeschlossen [75] [76] [74] [51] [28] [60] [30] [42] [71] [70]. Es wird vielmehr neben der Nutzung der Öle als Lebensmittel auch die Bereitstellung von Ölen für technische Zwecke explizit angeführt [51] [5].

Im Anhang (ab Seite 247) finden sich Auszüge aus verschiedenen Patentschriften mit Angaben zu durchgeführten Versuchen zur Behandlung von pflanzlichen Ölen mit dem Ziel einer Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium [75] [76] [74] [52] [28] [30] [42] [70]. In manchen Versuchen wurden vergleichsweise auch kommerziell verfügbare Produkte verschiedener Firmen mit den jeweiligen erfindungsgemäßen Materialien getestet. Hinsichtlich der Effektivität der verschiedenen Zuschlagstoffe (Adsorber bzw. Absorber) zur Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in pflanzlichen Ölen bestehen z. T. sehr große Unterschiede.

3.4.1 Einsatz von Bleicherde

Aufgrund der Überlagerung adsorptiver und katalytischer Wirksamkeit der Bleicherden ist der Bleichprozess von Ölen sehr komplex [29]. In ZSCHAU (1993) [79], ZSCHAU (1993) [80], ZSCHAU (1995) [81], ZSCHAU (1996) [82], ZSCHAU (1998) [84], ZSCHAU (1999) [85], ZSCHAU (1999) [86], ZSCHAU (1999) [87] und ZSCHAU (2001) [88] wird die Bleichung von Speisefetten und -ölen sehr ausführlich beschrieben. Mit der Bleichung wurde ursprünglich die Aufhellung von Ölen und Fetten angestrebt, sie dient aber auch zur Umwandlung und/oder Entfernung unerwünschter Begleitstoffe aus Ölen und Fetten [79]. Zu diesen unerwünschten Begleitstoffen gehören neben den Schleimstoffen, auch mit ihnen assoziierte Metallionen wie Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer [51] [75]. Schleimstoffe (Phosphatide / Phospholipide) sind natürliche Inhaltsstoffe der meisten Ölpflanzen und gelangen aus den Zellwänden und Membranen bei der Ölgewinnung in das Rohöl [67].

Ein wesentliches Merkmal natürlicher und aktivierter Bleicherden ist die große verfügbare Oberfläche und das daraus resultierende hohe Adsorptionsvermögen. Aufgrund der Korngrößenverteilung getrockneter und vermahlener Bleicherde kann diese auch als Filterhilfsmittel eingesetzt werden [80]. Bleicherden werden seit Ende des 19. Jahrhunderts zum Raffinieren von Speiseölen und -fetten verwendet. Bis heute ist dieser Bereich einer der Hauptanwendungen für Bleicherden [67].

Entsprechend geeignete Bleicherden werden durch spezielle Aufbereitungsverfahren (u. a. Säureaktivierung) aus Calciumbentonit hergestellt. Sie besitzen eine hochporöse innere Struktur mit

einer Vielzahl aktiver Zentren an der Oberfläche. Diese Bleicherden ermöglichen die Adsorption von Phosphatiden aus dem Öl und einen Ionenaustausch von Metallspuren [53] [41].

Nach ZSCHAU (1993) [80] wird die Entfärbung, aber auch die Entfernung unerwünschter Begleitstoffe aus dem Öl durch das Wechselspiel von Temperatur, Zeit, Bleicherdemenge und Bleicherdeaktivität beeinflusst. Für die Bleichung eines Öles existiert eine optimale Temperatur, die von der Art des Öles, den darin enthaltenen Nebenprodukten und Verunreinigungen abhängt. Ein vorgegebenes Öl soll bei der niedrigstmöglichen Temperatur mit Bleicherde behandelt werden. Für eine niedrige Viskosität des Öles muss die Temperatur ausreichend hoch sein. Auf diese Weise kann eine ausreichend rasche Diffusion und damit eine kurze Behandlungsdauer gewährleistet werden. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, darf die Temperatur nicht zu hoch sein, da ansonsten das Öl geschädigt werden kann und mit einer verminderten Qualität und einer verkürzten Haltbarkeit zu rechnen ist [80]. Nach ZSCHAU (2001) [88] erfolgt die Bleichung von Speiseölen bei Temperaturen von 90 bis 100 °C. Für kaltgepresstes Rapsöl wird eine Temperatur von ca. 40 °C empfohlen [62].

Zum Einfluss der Behandlungszeit auf die Eigenschaften gebleichter Öle existieren nach ZSCHAU (1993) [80] widersprüchliche Aussagen. Die Bleichdauer sollte für die meisten Öle bei 20 bis 30 min liegen, wobei bei der Bleichung auch die Zeit für die Filtration zu berücksichtigen ist, bei welcher die Bleicherde immer noch in Kontakt mit dem Öl ist.

Nachdem Sauerstoff einen ungünstigen Einfluss auf die Qualität von Ölen hat, sollte die Bleichung unter Vakuum durchgeführt werden [80]. Dies erfordert spezielle technische Einrichtungen und wird im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung nicht praktiziert.

Durch eine Erhöhung der eingesetzten Bleicherdemenge lassen sich Verunreinigungen (z. B. Phospholipide und mit ihnen assoziierte Metallionen) effektiver aus dem Öl entfernen. Die Ermittlung notwendiger Mindestmengen an Bleicherde erscheint nach ZSCHAU (1993) [80] kompliziert. Wenn überproportional viele Schleimstoffe im Öl vorhanden sind, kann es zu einer Blockierung der Oberfläche, aber auch zu einer Deaktivierung der aktiven Zentren kommen [80]. Mit zunehmendem Einsatz an Bleicherde sinkt der Gehalt an Phospholipiden im Öl [37]. Es wird deshalb die Zugabe einer erhöhten Bleicherdemenge angeraten [80].

Für die Ermittlung geeigneter Prozessparameter beim Einsatz von Ölen unbekannter Qualität empfiehlt sich nach ZSCHAU (1999) [85] die Durchführung einer Laborbleichung mit anschließender Filtration und Ölanalyse. Die auf diese Weise ermittelten Bleicherdemengen stellen wertvolle Hinweise für die in der Praxis erforderlichen Konzentrationen zur Ölbehandlung dar.

Bei der Anwendung von Bleicherden mit größerem Teilchendurchmesser besteht eine Tendenz zur Sedimentation dieser Teilchen in der Bleichapparatur, was zu einer unvollständigen Verteilung des Adsorptionsmittels im Öl und somit zu einer Verschlechterung der Bleichwirkung führen kann. Eine optimale Zusammensetzung des Adsorptionsmittels hinsichtlich der Teilchengrößenverteilung erscheint auch in Bezug auf die sich anschließende Abtrennung der Bleicherde wichtig, da zu kleine Teilchen die Ölreinigung beeinträchtigen [12].

Die Abtrennung der verwendeten Bleicherde vom Öl nach Abschluss des Bleichvorgangs soll nach ZSCHAU (1996) [82] ausschließlich durch Filtration erfolgen. Zentrifugen scheiden aufgrund

der Abrasion an den Rotoren und der klassierenden Wirkung aus. Als geeignet werden Filterpressen (Rahmen-, Kammer- und Kammer-Membran-Filterpressen) sowie Anschwemmfilter (Platten-, Kerzen-, Teller- und Polierfilter) angeführt.

Wenn sich zu Beginn der Filtration noch Bleicherderückstände im Filtrat befinden, wird der Produktstrom solange im Kreis gefahren, bis sich ein entsprechender Filterkuchen aufgebaut hat und das Filtrat klar abläuft [86].

Für die Lagerung von Bleicherde sind trockene Räume mit möglichst konstanter Temperatur geeignet. Die Lagerung darf nicht in der Nähe von Produkten erfolgen, die einen signifikanten Dampfdruck besitzen, da flüchtige Verbindungen von Bleicherden adsorbiert werden [82].

Für das Erwärmen bzw. Abkühlen von Öl-Bleicherde-Suspensionen sind nach ZSCHAU (1996) [82] nur solche Wärmeaustauscher geeignet, die Feststoffpartikeln keine Toträume zur Ablagerung bieten, z. B. Platten-, Doppelrohr-, Kreuzstromwärmetauscher. Der Wärmeaustausch sollte vor Zugabe bzw. nach Abtrennung der Bleicherde durchgeführt werden.

Rührer dienen zur Suspendierung der Adsorbentien und zur Förderung des Stoff- und Wärmeübergangs in Bleichreaktoren. Bei der Auswahl des Rührorgans und seiner Drehzahl ist darauf zu achten, dass eine Zerkleinerung des Bleicherdekorns vermieden wird [82].

Während für die Förderung des reinen Öls Zentrifugalpumpen (Normpumpen) eingesetzt werden, sollten für die Förderung der Öl-Bleicherde-Suspension spezielle gepanzerte oder mit Keramik ausgekleidete Pumpen verwendet werden, die der sehr abrasiven Bleicherde wesentlich länger standhalten, z. B. Spiralgehäusepumpen mit Kanalrädern [82].

Beim Einsatz von Bleicherde werden nicht nur unerwünschte Bestandteile im Öl sondern auch Öl selbst adsorbiert. Je 100 kg eingesetzter Bleicherde ist mit einem Verlust von 25 bis 45 kg Öl zu rechnen [86].

Nachdem Bleicherden nach ihrem Einsatz mit einer Vielzahl unterschiedlicher Stoffe beladen sein können, sind die Verwendungsmöglichkeiten gebrauchter Bleicherden von der Art dieser adsorbierten Stoffe abhängig. Nach ZSCHAU (1999) [87] kommen Regenerierung, Extraktion bzw. Verbrennung der Bleicherde ebenso in Frage wie der Einsatz in Zementöfen, in der Ziegelindustrie, die Verwendung zur Bodenverbesserung oder als Zusatz zu Tierfutter. Darüber hinaus existieren weitere Alternativen, wobei die Art der Verunreinigungen, logistische Gegebenheiten sowie ökonomische und ökologische Aspekte die Einsatzmöglichkeiten gebrauchter Bleicherden bestimmen [83] [86].

Als Beispiel für am Markt verfügbare Bleicherden mit der Eignung zum Einsatz in kaltgepresstem Rapsöl können diverse Produkte der Firma SÜD-CHEMIE aus der Reihe der Tonsil-Bleicherden genannt werden, nach SCHURZ (2007) [62] im Besonderen die Produkte Tonsil 919 FF bzw. Tonsil 9191 FF.

Tonsil-Bleicherden besitzen eine sehr hohe Kapazität hinsichtlich der Adsorption (spezifische Oberfläche, Mikroporenvolumen) von Schleimstoffen (Phosphatiden / Phospholipiden) aus pflanzlichen Ölen und weisen sehr gute Filtrationseigenschaften (Korngrößenverteilung, Filtrati-

onszeit) in Bezug auf diese Verunreinigungen auf. Für Metallspuren liegen eine hohe Adsorptionskapazität und gute Filtrationseigenschaften vor [66].

3.4.2 Einsatz von Hilfsstoffen

Filterhilfsmittel können nach SCHEUERMANN (1980) [61] und ZSCHAU (1998) [84] vor Beginn der Filtration durch Voranschwemmung auf Trägerschichten sowie als kontinuierlich zudosierter Anteil zum Aufbau eines gut durchströmbaren Filterkuchens eingesetzt werden. Als gängige Filterhilfsmittel werden Kieselguren, Perlite, Zellstoff und Gemische aus Zellstoff und organischen Produkten genannt [61] [84].

3.4.2.1 Kieselgur

Kieselgur – auch Diatomit oder Diatomeenerde genannt – ist ein biogenes Sedimentmineral, das durch die Ablagerung von Kieselalgenpanzern in Süss- und Meerwasser des Tertiärs und Quartärs entstanden ist. Die Gewinnung erfolgt meist im Tagebau. Kieselgur wird durch thermische Behandlung (Glühen) von organischen Bestandteilen befreit und durch schonendes Mahlen aufbereitet [84]. Die in Form und Struktur vielfältigen Skelettteilchen bilden auf dem Filtermittel ein stabiles und poröses Haufwerk mit großer spezifischer Oberfläche [61]. Durch den Zusatz von Flussmitteln (in der Regel calcinierte Soda) bei Temperaturen um 1.000 °C werden aus Kieselgur schneller filtrierende Filterguren hergestellt [84]. Beim Glühen bzw. Calcinieren entstehen aktive Sauerstoffzentren. Aufgrund des stabilen Gerüstes mit großer spezifischer Oberfläche eignen sich Kieselgure auch als Filterhilfsmittel [53]. Als Beispiel für am Markt verfügbare Kieselgure mit der Eignung zum Einsatz in kaltgepresstem Rapsöl können die Produkte Celatom FW-14 bzw. Celatom FW-60 der Firma EAGLEPICHER Minerals genannt werden [27] [36].

Nach DIERKSHEIDE (2007) [27] wird Kieselgur bei der Filtration von Speiseölen in industriellen Großanlagen schon seit vielen Jahren eingesetzt. Seit dem Jahr 2004 wird auch vermehrt die Nutzung von Kieselguren durch kleine Ölmühlen bei der Filtration von Rapsöl beobachtet. Mehrere hundert Tonnen an Kieselguren der Firma EAGLEPICHER Minerals werden allein an die kleinen Ölmühlen in Deutschland verkauft. Dabei wird meistens das Produkt Celatom FW-14 eingesetzt und das Öl anschließend direkt als Kraftstoff verwendet oder an Biodieselhersteller weiterverkauft wird. Empfohlen wird die Zugabe von 0,5 bis 1,0 Masse-% Kieselgur zum Öl [27]. Gesamtverschmutzung und Phosphorgehalt können nach DIERKSHEIDE (2007) [27] damit soweit reduziert werden, dass mit den Ölen die Grenzwerte nach der Vornorm DIN V 51605 weit unterschritten werden.

Nach JANSON (2007) [36] wird das Produkt Celatom FW-14 der Firma EAGLEPICHER Minerals in ca. 60 dezentralen Ölmühlen erfolgreich eingesetzt. Das von diesen dezentralen Ölmühlen erzeugte Öl wird zu ca. zwei Drittel als Kraftstoff und zu ca. einem Drittel als Speise- bzw. Futteröl genutzt [36]. Durch den Einsatz von Celatom FW-14 (mit einer Dosierung von 1,0 bis 2,0 Masse-% zum Öl) können die nach der Vornorm DIN V 51605 geforderten Werte erreicht werden [36]. In Bezug auf die Beschaffenheit des Filterkuchens wird von JANSON (2007) [36] die Kombination von Celatom FW-14 und Cellulose im Verhältnis 4 : 1 als vorteilhaft angesehen.

3.4.2.2 Perlite

Perlite sind nach SCHEUERMANN (1980) [61] und ZSCHAU (1998) [84] geglühte, gemahlene und selektierte Blähtone vulkanischen Ursprungs und dienen vorzugsweise der Auflockerung sich bildender Filterkuchen und tragen auf diese Weise zur Verbesserung der Durchströmbarkeit des Haufwerks bei. Die Anforderungen an die Filtriergeschwindigkeit und Filtratqualität sind entscheidend bei der Auswahl des Perlitetyps [84].

3.4.2.3 Zellstoff/Cellulose

Bei Cellulose handelt es sich um langkettige Kohlenhydrate, die durch Ausbilden einer dreidimensionalen Struktur gute Adsorbereigenschaften zeigen [53]. Zellstoff aus Nadel- oder Laubholzbäumen, durch Bleichen oder Kochen veredelt, trocken oder nass gemahlen (fibrilliert) eignet sich nach ZSCHAU (1998) [84] ebenfalls als Filterhilfsmittel. Die Stabilität dieser langkettigen Kohlenhydrate verleiht der Cellulose Filterhilfsmittelqualitäten, wie sie ähnlich auch Kieselgure aufweisen [53]. Durch das faserförmige Material wird die Bildung besonders rissfester Filterkuchen ermöglicht, die gegen Druckschwankungen stabil, kompressibel und besonders leicht abnehmbar sind. Soweit es die aus dem Öl abgetrennten Rückstände zulassen, sind Filterhilfsmittel aus Cellulose problemlos kompostierbar [61] bzw. können gemeinsam mit Rapskuchen als Futtermittel verwertet werden [45]. Als Beispiele für am Markt verfügbare Filterhilfsmittel aus Cellulose mit der Eignung zum Einsatz in kaltgepresstem Rapsöl können Filtracel-Produkte der Firma J. RETTENMAIER & SÖHNE genannt werden [45].

3.4.3 Einsatz von synthetischen Kieselgelen

Nachdem die aus Montmorillonit gewonnenen Bleicherden auf Naturprodukten basieren, besitzen sie somit eine vorgegebene Struktur, die sich nur in begrenztem Umfang verändern lässt, selbst wenn durch eine Aktivierung die spezifische Oberfläche sehr stark vergrößert werden kann. Dagegen lassen sich Adsorbentien auf der Basis von synthetischen Kieselgelen unter genau kontrollierbaren Bedingungen herstellen [81]. Synthetische Kieselgele (*engl.: silicagels / silica hydrogels*) haben eine nicht kristalline Kolloidstruktur mit signifikantem Wassergehalt. Das Wasser ist ein integraler Bestandteil der Struktur, verleiht synthetischen Kieselgelen eine große Oberfläche und ein großes Porenvolumen und bietet auch die polare Oberfläche für die Adsorption von Phospholipiden und anderen Verunreinigungen aus dem behandelten Öl [46]. Diese Kieselgele (z. B. Trisyl / GRACE Davison, Sorbsil / INEOS Crosfield Group) haben eine höhere Adsorptionskapazität für Phospholipide, Seifen und Metallspuren, für Chlorophyll dagegen eine geringere [44] [81] [46]. Nach Ansicht von ZSCHAU (1993) [79] hat von den Kieselgelen nur diese eine Klasse Bedeutung erlangt, die zwar nur eine minimale Entfärbungskraft aufweist, dafür aber eine hohe Aktivität und Selektivität für die Adsorption von Phospholipiden, Seifen und Metallspuren besitzt. Die kombinierte Verwendung von Kieselgel und Bleicherde ist nach MORTON und GRISELLI (1990) [44] ein idealer Weg, um Öle mit hohem Chlorophyllgehalt zu behandeln, da neben insgesamt verbesserten Adsorptionseigenschaften eine Reduzierung von Ölverlusten und Filterkuchenmengen möglich wird. Synthetische Kieselgele besitzen gegenüber säureaktivierten Bleicherden überlegene Filtrationseigenschaften [46].

Von JALALPOOR (1990) [34] wurden Untersuchungen zur Verringerung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in physikalisch raffiniertem Rapsöl durchgeführt. Zur Verringerung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im behandelten Rapsöl waren für vergleichbare Ergebnisse gegenüber Tonsil Opitimum und Filtrol 160 geringere Mengen an Trisyl nötig (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Behandlung von physikalisch raffiniertem Rapsöl mit Trisyl, Tonsil Optimum und Filtrol 160 [34]

Adsorber	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**
unbehandelt	28,04	5,50	3,05	0,00
Trisyl	6,31	2,16	1,67	0,50
	1,78	0,83	1,09	0,93
	0,93	0,47	0,88	1,50
	<0,60	0,45	0,67	2,20
	<0,60	0,41	0,75	2,80
	<0,60	0,43	0,80	3,40
Tonsil Optimum	12,62	3,99	2,24	0,50
	8,11	3,36	1,99	0,93
	5,12	3,01	1,77	1,50
	2,16	1,75	1,22	2,20
	<0,60	0,67	0,93	2,80
	<0,60	0,55	0,82	3,40
Filtrol 160	13,86	4,21	2,29	0,50
	9,15	3,47	1,99	0,93
	5,64	3,07	1,71	1,50
	2,92	2,06	1,33	2,20
	1,33	1,32	1,10	2,80
	<0,60	0,86	0,95	3,40

Generell ist festzuhalten, dass mit Trisyl, Tonsil Opitimum und Filtrol 160 die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsöl wirksam gesenkt werden können. Trisyl weist eine bedeutend bessere Kapazität zur Verringerung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium auf.

Als Beispiel für am Markt verfügbare synthetische Kieselgele mit der Eignung zum Einsatz in kaltgepresstem Rapsöl kann neben den Produkten Trisyl bzw. Trisyl 300 der Firma GRACE Davison [35] das Silicagel BFX der Firma PQ Europe [49] genannt werden.

3.4.4 Ölreinigungsverfahren von VWP und WALDLAND

Die Firmen Vereinigte Werkstätten für Pflanzenöltechnologie (VWP) und WALDLAND Vermarktungs GmbH haben ein Verfahren zur Reinigung von Pflanzenölen entwickelt [72]. Dieses zum Patent angemeldete Verfahren ist nach Firmenangaben für dezentrale Ölmühlen geeignet, in einfacher Weise und mit geringem Kosteneinsatz eine bessere Ölqualität erreichen zu können. Durch die Firma WALDLAND/Öl- und Bioenergie GmbH werden bei dezentralen Ölmühlen vor Ort die vorhandenen technischen Gegebenheiten erfasst. Die aktuell erzielte Ölqualität wird durch Analysen in entsprechenden Laboren ermittelt. Darauf aufbauend werden die für die jeweilige Ölmühle notwendige Technik und speziell auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittene Zuschlagstoffe geliefert. Die Zusammensetzung des Zuschlagstoffes wird nach Firmenangaben auf die Ausgangsqualität des zu behandelnden Öls abgestimmt. Aus der Ölpresse ablaufendes Pflanzenöl mit den enthaltenen Trubstoffen wird in einem ersten Schritt vor der Filtration mit dem Zuschlagstoff (Tonmineral bzw. Mischung spezieller Tonminerale) versetzt und in einem zweiten Schritt filtriert. Die Ölreinigung erfolgt über eine kuchenbildende Filtration, bei der sich die Trubstoffe auf dem Filter absetzen und so für die eigentliche Filterwirkung verantwortlich sind. Das zu filtrierende Pflanzenöl wird so lange im Kreislauf durch den Filter gepumpt, bis der Filterkuchen auf dem Filter die gewünschte Filterwirkung zeigt, dann beginnt der eigentliche Filtriervorgang. Der beigemischte Zuschlagstoff zeigt nach Firmenangaben die größte Wirkung, wenn er in den Filterkuchen eingebunden ist. Das Pflanzenöl durchströmt bei der Filtration die gleichmäßig verteilten Tonmineral-Partikeln, womit das Tonmineral mit seiner gesamten Oberfläche wirken kann. Nach Firmenangaben kann die Ölsaat mit höherem Druck gepresst werden und dadurch höhere Ausbeuten erzielt werden, da die dann auftretenden höheren Konzentrationen an Phosphor, Calcium und Magnesium wieder aus dem Öl entfernt werden können. Durch die Entfernung dieser Stoffe nach dem beschriebenen Verfahren kann die Qualität des Kraftstoffes verbessert und gleichzeitig eine höhere Ölausbeute erzielt werden. Dadurch lassen sich die Mehrkosten durch den Einsatz des Zuschlagstoffes nach Firmenangaben fast ausgleichen. Die gleichmäßige Verteilung des Tonminerals im Filterkuchen lässt sich am Besten dadurch erreichen, dass das aus der Presse ablaufende Pflanzenöl zusammen mit den Trubstoffen und dem zugesetzten Zuschlagstoff eine vorbestimmte Zeit gerührt wird. Abhängig von der Sorte des gepressten Pflanzenöls wird eine Rührzeit zwischen 20 und 60 min empfohlen. Da die Viskosität von Pflanzenöl mit sinkender Temperatur abnimmt, sollte bei der Vermischung von Öl und Zuschlagstoff eine Öltemperatur von wenigstens 20 °C vorherrschen. Oberhalb dieser Temperatur verstärkt sich auch die Wirkung des Zuschlagstoffes, so dass geringere Dosierungen möglich sind. Bei Rapsöl wird das Gemisch aus ablaufendem Pflanzenöl und dem Zuschlagstoff vor der Filtration auf einer Temperatur zwischen 35 und 42 °C gehalten. In diesem Temperaturbereich wird die beste Wirkung des Zuschlagstoffes erreicht und es kann gleichzeitig ausgeschlossen werden, dass das Pflanzenöl durch zu hohe Temperaturen geschädigt wird. Die Beladung mit dem Zuschlagstoff liegt je nach Qualität des gepressten Pflanzenöls bei 0,25 bis 10,00 Masse-%. Bei der Pressung von Rapssaat mit üblichen Parametern ist normalerweise eine Zugabe von 1 bis 3 Masse-% Zuschlagstoff ausreichend. Der Qualitätszugewinn bei einer höheren Zudosierung würde in keinem vernünftigen Verhältnis zu den damit verbundenen Kosten stehen. Der Trubstoffanteil im zu behandelnden Öl sollte zwischen 2 und 30 Masse-% liegen. Bei einem geringeren Trubstoffanteil ist eine innige Vermischung der Trubstoffe mit dem Zuschlagstoff nicht mehr gewährleistet. Der Aufbau des Filterkuchens wird demzufolge auch ungleichmäßig. Die Wirkung des Zuschlagstoffes zur Entfernung

von Phosphor, Calcium und Magnesium aus dem Pflanzenöl wird daher stark reduziert. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Presse so eingestellt wird, dass der Trubstoffanteil in dem ablaufenden Pflanzenöl zwischen 3 und 5 Masse-% beträgt. Nach Firmenangaben ist davon auszugehen, dass der Zuschlagstoff hauptsächlich seine Wirkung im Filterkuchen und nur begrenzt im gerührten Öl entfaltet [72].

3.4.5 Entschleimungsanlagen für dezentrale Pflanzenölgewinnungsanlagen

Die Firma Arndt GmbH, 63069 Offenbach (vormals: BioKing, B.V., NL) bietet eine vollautomatische Entschleimungsanlage an, die nach Firmenangaben speziell auf die Anforderungen von dezentralen Pflanzenölgewinnungsanlagen konzipiert wurde und für das erzeugte Pflanzenöl die Einhaltung der Vornorm DIN V 51605 erleichtert [3] [5].

Mit Hilfe der Entschleimungsanlage können nach Firmenangaben wasserlösliche und wasserunlösliche Phospholipide aus dem behandelten Pflanzenöl entfernt werden. Die wasserlöslichen Phospholipide können leicht durch Waschen mit Wasser aus dem Pflanzenöl herausgelöst werden. Die wasserunlöslichen Phospholipide müssen durch den Zusatz einer Säure (Zitronensäure oder Phosphorsäure) wasserlöslich gemacht werden und können dann mit Hilfe von Wasser aufgequollen werden.

Mit der Entschleimungsanlage der Firma Arndt GmbH (vormals: BioKing) können nach Firmenangaben die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium effektiv unter die in der Vornorm DIN V 51605 vorgegebenen Werte reduziert werden.

Der Entschleimungsprozess ist modular gestaltet, lässt sich nach Firmenangaben leicht an die vor Ort gegebenen Bedingungen jeder Ölmühle anpassen und gliedert sich in die Bereiche Entschleimung, Separation der Phospholipide und Trocknung des entschleimten Pflanzenöls.

Entschleimung

Die Entschleimung dient der Entfernung der Phospholipide. Nach der kontinuierlichen Ölpressung und anschließenden Filtration gelangt das Öl in einen Zwischentank. Aus dem Zwischentank wird diskontinuierlich eine Menge an Pflanzenöl entnommen und in den Entschleimungsreaktor gepumpt. Abhängig von der Temperatur, mit der das Pflanzenöl die Presse verlässt, muss das Öl gegebenenfalls noch auf 70 °C erwärmt werden.

Automatisch wird eine entsprechende Menge Säure (Zitronensäure oder Phosphorsäure) zum warmen Pflanzenöl gegeben und zusätzlich mit Wasser stark verrührt. Nach einer Rührzeit von 45 min ist der erste Schritt der Entschleimung abgeschlossen.

Falls nötig kann an dieser Stelle noch ein Neutralisationsprozess mittels Zugabe einer Lauge (Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH)) angeschlossen werden. Dabei entsteht Seife, die sich mit Wasser herauswaschen lässt.

Separation der Phospholipide

Die Abtrennung der Phospholipide vom Pflanzenöl erfolgt per Zentrifuge oder durch Sedimentation. Da sich die Zentrifugentechnik erst ab größeren Durchflussmengen lohnt, kann stattdessen auch mit kostengünstigeren Sedimentationsbehältern gearbeitet werden.

Trocknung des entschleimten Pflanzenöls

Nach abgeschlossener Separation der Phospholipide enthält das entschleimte Pflanzenöl noch einen Restanteil an Wasser, der entfernt werden muss.

Hierzu wird das entschleimte Pflanzenöl entweder aus dem Zwischentank nach der Zentrifuge oder bei der Verwendung von Sedimentationsbehältern aus diesen direkt in den Trockner gepumpt. Durch Erhitzung verdunstet das verbleibende Wasser. Das erzeugte Pflanzenöl erfüllt nach Firmenangaben für alle Parameter die Anforderungen gemäß der Vornorm DIN V 51605.

Bei heissgepresstem Rapsöl konnte nach ARNDT (2007) [2] der Phosphorgehalt von 30 bis 40 mg/kg auf etwa 5 mg/kg abgesenkt werden. Die Gehalte an Calcium und Magnesium im Öl konnten dabei durch die Behandlung im selben Verhältnis reduziert werden.

Optional lässt sich abschließend noch ein Filtersystem in die vollautomatische Entschleimungsanlage integrieren, mit dem die Gesamtverschmutzung des Pflanzenöls auf unter 10 mg/kg reduziert wird.

Durch die modulare Bauweise lässt sich diese vollautomatische Entschleimungsanlage nach Firmenangaben leicht in den Prozess der Ölgewinnung jeder Ölmühle integrieren und dabei die notwendigen Komponenten jeweils an die Anforderungen des Pflanzenölproduzenten anpassen.

Der Preis dieser Entschleimungsanlage ist nach Firmenangaben abhängig von der Durchlaufmenge des zu behandelnden Pflanzenöls, welche die Größe der einzelnen Komponenten dimensioniert sowie vom gewünschten Grad der Automatisierung.

Die Anschaffungskosten für eine derartige Entschleimungsanlage der Firma Arndt GmbH (vormals: BioKing) belaufen sich für eine Bearbeitungskapazität von 1.000 l Öl pro Durchgang (Einstiegsmodell) und einem zugehörigen Zeitbedarf von 2 bis 3 h für die Ölbehandlung auf 19.900 € netto [2] [3]. Diese Anlage ist bei unterstelltem 12 h-Betrieb der Ölpresse für Saatverarbeitungskapazitäten bis 1.000 kg/h bzw. bei 24 h-Betrieb für etwa 500 bis 700 kg Saat/h zur Entschleimung des produzierten Öls ausreichend dimensioniert.

Wenn größere Bearbeitungskapazitäten nötig sind, wird zunächst die parallele Nutzung mehrerer solcher Module empfohlen. Erst ab Saatverarbeitungskapazitäten von 20.000 t/a und mehr erscheint es sinnvoll, auf kontinuierlich arbeitende Verfahren mit veränderter Prozessführung und -technik zu setzen [2] [3].

Für die Zentrifugentechnik ist je nach Ausführung mit Kosten von mindestens 20.000 € netto, bis zu 60.000 € netto zu rechnen [2] [3].

Für einen Sedimentationsdurchgang mit 1.000 l Öl ist ein Zeitbedarf von etwa 12 h zu veranschlagen [2] [3].

Die bei der Erzeugung von Rapsölkraftstoff erforderliche Trocknungsanlage wird mit Kosten von 19.900 € netto veranschlagt [2] [3].

Das Restwasser im Öl kann anstelle mit der Trocknungsanlage alternativ auch durch die Zugabe der Adsorber Magnesol der Dallas Group of America Inc., Amberlite BD-10 von Rohm&Haas [2], Lewatit GF-202 von LANXESS [3] bzw. geeigneter Materialien auf Cellulose- bzw. Stärkebasis entfernt werden.

Die Entsorgung der abgeschiedenen Stoffe (Phospholipide, Restöl, Schmutzwasser, Seifen, Pflanzenpartikel, Zuschlagstoffe etc.) kann über den Einsatz als Substrat in Biogasanlagen erfolgen [3].

Für den laufenden Betrieb sind Aufwendungen für die einzusetzenden Chemikalien bzw. weiteren Zuschlagstoffen, die Energie zum Temperieren des Pflanzenöls und u. U. Entsorgungskosten für die anfallenden Abfallstoffe zu berücksichtigen [2].

In Deutschland wird diese Entschleimungsanlage im Bereich der dezentralen Ölmühlen bislang noch nicht eingesetzt [2] [3], allerdings gibt es Betreiber von Blockheizkraftwerken, die die Anlage zur Entschleimung von importierten Ölen nützen [3].

Von der ÖHMI Engineering GmbH wird ebenfalls eine vollautomatisierte Entschleimungsanlage angeboten [47] [48]. Nachdem die Verarbeitungskapazität dieser Anlage bei 50 bis 70 t Öl/d liegt, ist sie für die Verwendung im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung nicht geeignet.

3.4.6 Enzymatische Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten

Von der Lurgi AG ist ein Verfahren zur enzymatischen Entschleimung bekannt, bei dem eine Modifikation von Phospholipiden mit Hilfe von Enzymen erfolgt, um auf diese Weise die Hydration zu erleichtern [18]. Beim EnzyMax-Verfahren von Lurgi wird unbehandeltes bzw. bereits wasserentschleimtes Pflanzenöl mit Zitronensäure und Natronlauge auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und bei einer Temperatur von 60 °C eine flüssige Enzymlösung zugegeben und intensiv verrührt. Dabei werden nicht-hydratisierbare Phospholipide durch das Enzym Phospholipase A2 in hydratisierbare Phospholipide umgewandelt. Der anfallende Schlamm wird abzentrifugiert und z. T. rückgeführt [15] [43]. Es folgt die Weiterverarbeitung des so behandelten Öls in einer sich anschließenden physikalischen Raffination [43]. Entsprechend Herstellerangaben ist das Verfahren für alle Ölsorten anwendbar, wobei kein Einsatz aggressiver Chemikalien erfolgt und nur geringe Abwassermengen anfallen. Das Verfahren ist in existierende Anlagen integrierbar und ermöglicht sehr niedrige Phosphorgehalte (nahe der Nachweisgrenze) im behandelten Öl [43]. Die enzymatische Entschleimung von Rapsöl erscheint ab Verarbeitungskapazitäten von 100 bis 1.000 t Rapssaat/d sinnvoll [32] [33]. In der größten derartigen Anlage werden 1.200 t Saat/d verarbeitet. Die Investitionskosten werden mit etwa 2,4 Millionen € angegeben [32]. Angesichts der genannten angestrebten Verarbeitungskapazitäten und der hohen finanziellen Aufwendungen erscheint diese Technik für den Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung nicht geeignet.

Die Firma AB Enzymes in Darmstadt produziert geeignete Enzyme (Rohalase MPL) für eine verbesserte Entfernung qualitätsmindernder Phospholipide aus pflanzlichen Ölen (z. B. Speiseöle aus Sojabohnen, Rapssaat oder Sonnenblumenkernen) [13]. Die empfohlene Dosierung liegt bei 100 bis 200 g Rohalase MPL/t Öl [13]. Die Zugabe des Enzyms zum Truböl erfolgt analog des

EnzyMax-Verfahrens [43]. Der Temperaturbereich des zu behandelnden Öls wird mit 50 bis 55 °C angegeben, der angestrebte pH-Wert bei 3,8 bis 4,3. Für das Enzym Rohalase MPL (Phospholipase) ist mit Kosten von 10 bis 12 €/kg zu rechnen [13] [14]. Der Einsatz dieses enzymbasierten Verfahrens erscheint grundsätzlich auch für kleinere Produktionskapazitäten möglich [13]. Allerdings sind spezielle Misch- bzw. Rühreinrichtungen für die Herstellung einer Öl-Enzym-Emulsion mit einer durchschnittlichen Tröpfchengröße von 50 µm (40 bis 60 µm) erforderlich, damit für die eingesetzten Enzyme eine ausreichend große Reaktionsoberfläche vorliegen kann. Des Weiteren sind die im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung bekannten Verfahren Filtration und Sedimentation zur Reinigung des behandelten Öls bei diesem Verfahren nicht möglich. Nachdem es sich um eine stabile Emulsion von Öl und Enzymen handelt, ist eine Filtration nicht zielführend und eine Sedimentation ist zu zeitaufwendig. Deshalb wird der Einsatz einer Zentrifuge zur Ölreinigung empfohlen [13], was nach ARNDT (2007) [2] wiederum mit hohen Investitionskosten verbunden ist.

3.4.7 Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart von Bleicherde

Nach ZSCHAU (1998) [84] dürfte der Prozess zur Extraktion von Pflanzenöl mit überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart von Bleicherde [73] nur für Spezialzwecke geeignet sein. Die Investitionskosten für die Hochdrucktechnik sind sehr hoch und aufgrund der geringen Löslichkeit von Triglyceriden in überkritischem Kohlendioxid ist der Durchsatz gering.

Auch CMOLIK und POKORNY (2000) [18] sind der Ansicht, dass sich die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart von Bleicherde zwar als erfolgversprechend herausgestellt hat, aber leider zu hohe Kosten verursacht.

3.4.8 Membranfiltrationsverfahren

3.4.8.1 Ultrafiltration durch semipermeable Membranen

SEN GUPTA (1977) [63] beschreibt ein Verfahren zum Raffinieren von Glyceridölen mittels einer semipermeablen Membran. Rohes Pflanzenöl wird in Lösung mit einem nicht polaren organischen Lösungsmittel und einem Adsorber (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid oder Siliciumdioxidgel) in Berührung gebracht und unter Druck mit einer semipermeablen Membran in Berührung gebracht. Dabei herrschen Temperaturen von 0 bis 70 °C. Unter den für das Verfahren in Frage kommenden Pflanzenölen wird auch Rapsöl angeführt. Es handelt sich um ein physikalisches Raffinationsverfahren, bei dem der Einsatz chemischer Mittel und Wasser vermieden wird und bei Umgebungstemperatur ausgeführt werden kann. Ein Phosphorgehalt in rohem Rapsöl von 670 mg/kg wurde in einem Versuch mittels Ultrafiltration auf 10 mg/kg abgesenkt, mittels Ultrafiltration nach Behandlung mit Siliciumdioxid auf 4 mg/kg.

Die Ultrafiltration durch semipermeable Membranen [64] stellt nach ZSCHAU (1998) [84] eine interessante Alternative (kein Neutralölverlust, kein Abwasser, wenig Abfall und niedriger Energieverbrauch) zur konventionellen Entschleimung dar, aber sie kann – von wenigen Ausnahmen abgesehen – die Bleichung nicht ersetzen.

Eine Membranentschleimung nach CHERYAN et al. (1993) [17], bei der das Rohöl eine halbdurchlässige Membran passiert und dabei Phospholipide zurückgehalten werden, ist nach CMOLIK und POKORNY (2000) [18] als elegantes Verfahren anzusehen. Angeführt wird auch ein Verfahren zur Membranentschleimung von rohem Soja- und Rapsöl bei einem Druck von 30 bar und einer Temperatur von 40 °C [65]. Allerdings erscheint die Membranentschleimung für industrielle Zwecke zu teuer [18].

VAN DE SANDE und SEGERS (1993) [71] beschreiben ein Verfahren zur Raffination von Glyceridölen. Entschleimtes Öl wird über einen Mikrofilter geeigneter Porengröße filtriert. Empfohlen wird die Zugabe eines Adsorptionsmittels (z. B. Bleicherde, Aktivkohle, Cellulosematerial (Arbocel / J. RETTENMAIER & SÖHNE), mikroporöse Silicamassen und Alumosilicamassen (z. B. Trisyl / GRACE Davison)). Ein Phosphorgehalt in entschleimtem Rapsöl von 20 mg/kg wurde in einem Versuch mittels Mikrofiltration (Porenweite 1,20 µm bis 0,22 µm) auf 10 mg/kg bis 4 mg/kg abgesenkt. Versuche mit nicht-entschleimtem Rapsöl zeigten, dass der Mikrofiltrationsschritt geeigneterweise nur auf entschleimte Öle angewandt werden sollte.

Zur Abtrennung von hydratisierbaren und nicht-hydratisierbaren Phospholipiden aus Rapsöl mittels Ultrafiltration wurden pilottechnische Untersuchungen durchgeführt [50].

Die Firma GEA Filtration ist spezialisiert auf die Crossflow-Filtrationstechnik (Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration) und bietet ein breites Spektrum an Systemkonfigurationen und Membrantypen für jede Filtrationsanwendung [31]. Nach Firmenangaben kann Pflanzenöl mittels Ultrafiltration (4,8 bis 13,8 bar) zur Entfernung von Schleimstoffen behandelt werden.

3.4.8.2 Filtration von kaltgepresstem Rapsöl mit hydrophoben Membranen

Am Lehrstuhl für Prozesstechnik der Universität des Saarlandes in Saarbrücken wurde im Mai 2007 in Kooperation mit weiteren Einrichtungen ein von der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) gefördertes Projekt zur Filtration von kaltgepresstem Rapsöl mit drei unterschiedlichen hydrophoben Membranen und Untersuchung der erzielten Qualität des Öls begonnen [68]. Ziel des Projektes ist es, Membranmaterialien zu finden, mit denen ein marktfähiges Filtrationsverfahren entwickelt werden kann, das sowohl für die Gewinnung von Rapsöl zur Nutzung als Kraftstoff, als auch für Speisezwecke eingesetzt werden kann.

3.4.9 Elektrofiltrationsverfahren beim Einsatz feinkörniger Bleicherde

Die Elektrofiltration trennt Bleicherde und andere elektrisch geladene Partikel aus pflanzlichen Ölen und Fetten [10]. Durch die Anwendung elektrostatischer Felder in Öl als nicht leitende Flüssigkeit findet eine Abscheidung der elektrisch geladenen Bleicherdepartikel an einer Elektrode unter Agglomeration statt. Das Öl verlässt den Elektrofilter vollständig geklärt. Die an der Elektrode abgeschiedene und agglomerierte Bleicherde wird durch Abschalten des elektrischen Felds abgeworfen, im Konus gesammelt und als Schlamm aus dem Filter ausgetragen [84].

Bei der Anwendung der Elektrofiltration hat der Korndurchmesser der Bleicherde dabei keinerlei Einfluss auf die Trennwirkung. Somit ist es möglich, unter Anwendung der Elektrofiltration

Bleicherde mit einem sehr geringen Korndurchmesser und einer erhöhten Adsorptionswirkung einzusetzen [10].

Nachdem feinkörnige Bleicherde unerwünschte Fettbegleitstoffe in höherem Maße adsorbiert als grobkörnige, erlaubt die Elektrofiltration eine Reduzierung der erforderlichen Bleicherdemenge. Bei Untersuchungen mit entschleimtem Rapsöl konnte die Bleicherdemenge von bisher über 0,6 Masse-% auf etwa 0,3 Masse-% reduziert werden [38]. Dagegen kann feinkörnige Bleicherde nach ZSCHAU (1998) [84] durch üblich vorhandene Filtertechnik nicht wirtschaftlich vertretbar abgetrennt werden.

Für die industrielle Anwendung ist die Elektrofiltration nach BÖRNER und SCHNEIDER (1999) [10] verfügbar.

Kompakte Elektrofiltrationsanlagen ermöglichen eine Bleicherdefiltration unabhängig von der Größe des Kornspektrums der Bleicherde, reduzieren den Verbrauch an Elektroenergie, können mit Hilfe der Konstruktionsprinzipien für die Filterzellen an jede beliebige Kapazität angepasst werden, verringern den Aufwand für eine Säuberung der Filter und nutzen sich langsamer ab, im Vergleich zur konventionellen Kuchenfiltration [10].

3.5 Zusammenfassung

Die Voraussetzungen für die Erzeugung von Rapsölkraftstoff gemäß den Anforderungen nach DIN V 51605 in dezentralen Ölmühlen sind bei REMMELE et. al (2007) [58] und bei REMMELE (2007) [59] ausführlich beschrieben. Phosphor, Calcium und Magnesium im erzeugten Öl lassen sich durch die schonende Verarbeitung reifer Rapssaat reduzieren.

Damit die Gehalte der ablagerungs- und aschebildenden Elemente Phosphor, Calcium und Magnesium in dezentral erzeugtem Rapsölkraftstoff noch weiter unter die bestehenden Grenzwerte gemäß DIN V 51605 gesenkt werden können, existieren verschiedene Verfahren, z. T. unter Verwendung von sorptivwirkenden Hilfsstoffen (natürliche und synthetische Bleicherden, synthetische Kieselgele (Silicagele)), von Säuren (Zitronensäure, Phosphorsäure) und Wasser bzw. von Enzymen zur Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten mit anschließender Neutralisation und Trocknung. Darüberhinaus sind die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid in Gegenwart von Bleicherde, Membranfiltrationsverfahren und Elektrofiltrationsverfahren bekannt.

Eine wesentliche Voraussetzung für den Einsatz solcher Verfahren z. B. mit sorptivwirkenden Hilfsstoffen im Praxisbetrieb dezentraler Ölmühlen stellen die erreichbaren Effekte zur Verbesserung der Produktqualität und die damit verbundenen Kosten dar, u. a. für notwendige Investitionen und den laufenden Betrieb.

Die genannten Entschleimungs- und Filtrationsverfahren erscheinen aus Kostengründen für dezentrale Ölmühlen nicht geeignet, da für diese Verfahren im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung zu geringe Saatverarbeitungskapazitäten vorliegen.

Der Einsatz von sorptivwirkenden Hilfsstoffen wie Bleicherden, Kieselguren, Cellulosen und Silicagelen in dezentralen Ölmühlen ist grundsätzlich möglich und wird z. T. bereits praktiziert.

Das selbe gilt für den ergänzenden Einsatz von Zitronensäure mit den genannten sorptivwirkenden Hilfsstoffen zur Nachbehandlung von Öl, allerdings ohne eine zusätzliche Wasserzufuhr zum Öl. Angesichts der vorhandenen technischen Ausstattung in dezentralen Ölmühlen sind für den Einsatz von Hilfsstoffen bzw. Zitronensäure in der Regel zusätzlich geeignete Lager-, Dosier-, Misch- und evtl. Temperiereinrichtungen erforderlich. Die Vorgehensweise für den Einsatz solcher Hilfsstoffe bzw. von Säuren (z. B. Zitronensäure) im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung, z. B. bezüglich anzuwendender Konzentrationen, Behandlungstemperatur und -dauer ist bisher nicht im Detail beschrieben. Die erfolgreiche Anwendung der angeführten Zuschlagstoffe bzw. von Säuren in dezentralen Ölmühlen erfordert für jeden Zuschlagstoff bzw. die eingesetzte Säure und das damit zu behandelnde Öl detaillierte Kenntnisse bezüglich der individuell zu optimierenden Konditionierungsbedingungen (Konzentration von Zuschlagstoff bzw. Säure, Öltemperatur während der Konditionierung, Konditionierungsdauer). Des Weiteren ist es jeweils notwendig, die technischen Anforderungen bezüglich der Zudosierung der Zuschlagstoffe bzw. Säure zum Öl und die Auswirkungen von Zuschlagstoffen bzw. Säure auf die Filtrierbarkeit des Öls in Erfahrung zu bringen. Betriebswirtschaftliche Daten für den Verfahrensschritt der Nachbehandlung von Öl in dezentralen Ölmühlen sind bisher nicht erfasst worden, eine Kostenabschätzung wurde noch nicht vorgenommen. Einen erheblichen Einfluss haben dabei die wiederkehrenden Bezugskosten der Zuschlagstoffe bzw. Säure und die jeweils erforderlichen Konzentrationen von Zuschlagstoffen bzw. Säure in Abhängigkeit von der vorliegenden Ölqualität. Nicht bekannt sind diesbezüglich die im Einzelfall optimalen Konditionierungsbedingungen (Konzentration von Zuschlagstoff bzw. Säure, Öltemperatur während der Konditionierung, Konditionierungsdauer), die mit der Behandlung erreichbaren Ölqualitäten, unerwünschte Nebeneffekte (z. B. negative Beeinflussung weiterer Qualitätsparameter, Eintrag von Elementen ins Öl, etc.) sowie die zu erwartenden Kosten für Investitionen in die erforderliche Technik und den laufenden Betrieb. Darüber hinaus besteht keine Kenntnis über die finanzielle Honorierung entsprechend verbesserter Produktqualitäten am Markt.

4 Methodisches Vorgehen

Im Rahmen des Projekts werden Möglichkeiten zur Minderung des Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalts im Rapsölkraftstoff im Labor- und Technikumsmaßstab geprüft.

In Laborversuchen wird ein kaltgepresstes Rapsöl mit untypisch hohen Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium mit zehn verschiedenen, am Markt verfügbaren sorptivwirkenden Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure sowie mit Zuschlagstoff und Zitronensäure in Kombination bei unterschiedlichen Öltemperaturen behandelt, gereinigt (Fest/Flüssig-Trennung) und auf relevante Kennwerte gemäß DIN V 51605 analysiert.

Im Anschluss an die Laborversuche werden ausgewählte Zuschlagstoffe im Technikumsmaßstab geprüft. Mit zwei kaltgepressten Rapsölen unterschiedlicher Qualität werden Versuche mit ausgewählten sorptivwirkenden Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure sowie mit Zuschlagstoff und Zitronensäure in Kombination durchgeführt. Mit Hilfe dieser Versuchsreihen soll neben der Wirksamkeit der verwendeten Zuschlagstoffe und Zitronensäure zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff auch die Praxistauglichkeit solcher Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen untersucht werden. Dazu wird in einer ersten Versuchsreihe (Technikumsversuche I) ein normkonformes Rapsöl mit sorptivwirkenden Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure sowie mit Zuschlagstoff und Zitronensäure in Kombination behandelt, mit dem Ziel die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium auf Werte nahe der Nachweisgrenze abzusenken. In einer zweiten Versuchsreihe (Technikumsversuche II) wird ein Rapsöl mit erhöhten Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium (Grenzwerte gemäß DIN V 51605 jeweils überschritten) mit sorptivwirkenden Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure sowie mit Zuschlagstoff und Zitronensäure in Kombination behandelt. Nach erfolgter Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) werden die Öle jeweils auf die entsprechenden Zielgrößen untersucht.

An allen Ölproben aus den Technikumsversuchen werden eine Analyse der Gesamtverschmutzung und der Partikelgrößenverteilung durchgeführt. Auf diese Weise soll ein etwaiger Einfluss der Zugabe von Zuschlagstoffen und Zitronensäure auf die Partikel im Öl ermittelt werden.

Abschließend wird eine verfahrenstechnische und kostenseitige Bewertung der erforderlichen Technik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff am Beispiel dreier dezentraler Ölgewinnungsanlagen mit verschiedenen Saatverarbeitungskapazitäten durchgeführt.

4.1 Materialien für Versuche im Labormaßstab

4.1.1 Rapsöl

Für die Laborversuche wurde ein kaltgepresstes Rapsöl (Öl 1) verwendet, bei dem die Grenzwerte nach DIN V 51605 für Phosphor, Calcium und Magnesium um ein Vielfaches überschritten sind. Bei Öl 1 handelt es sich um Rapsöl aus zweiter Pressung mit erhöhten Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium, ungereinigt, mit Trubstoffen.

4.1.2 Zuschlagstoffe

Die Auswahl der verschiedenen Zuschlagstoffe (adsorptiv bzw. absorptiv wirkend) erfolgte zum einen anhand der durchgeführten Recherche (Hersteller, Zuschlagstoffgruppe) (vgl. Kapitel 3.4), zum anderen jeweils entsprechend der Empfehlung des einzelnen Herstellers. In Tabelle 2 sind die zehn Zuschlagstoffe mit ergänzenden Informationen aufgelistet.

Tabelle 2: Übersicht der für die Laborversuche verwendeten Zuschlagstoffe

Zuschlagstoff	Zuschlagstoffgruppe	Typenbezeichnung	Hersteller
KG1	Kieselgur	Celatom FW-14	EAGLEPICHER Minerals
KG2	Kieselgur	Celatom FW-60	EAGLEPICHER Minerals
SG1	Silicagel	Trisyl	GRACE Davison
SG2	Silicagel	Trisyl 300	GRACE Davison
SG3	Silicagel	BFX	PQ Europe
CE1	Cellulose	EFC 250 C	J. RETTENMAIER & SÖHNE
CE2	Cellulose	EFC 250 C-PLUS	J. RETTENMAIER & SÖHNE
BE1	Bleicherde	Tonsil 919 FF	SÜD-CHEMIE
BE2	Bleicherde	Tonsil 9191 FF	SÜD-CHEMIE
BEM	Bleicherdemischung	Obefil	ÖL- u. BIOENERGIE GmbH

Abbildung 1 bis Abbildung 6 zeigen jeweils eine Einwaage von 10 g der verwendeten Zuschlagstoffe.

Abbildung 1: Kieselguren KG1 (Celatom FW-14) (links) und KG2 (Celatom FW-60) des Herstellers EAGLEPICHER Minerals

Abbildung 2: Silicagele SG1 (Trisyl) (links) und SG2 (Trisyl 300) des Herstellers GRACE Davison

Abbildung 3: Silicagel SG3 (BFX) des Herstellers PQ Europe

Abbildung 4: Cellulose CE1 (EFC 250 C) (links) und CE2 (EFC 250 C-PLUS) des Herstellers J. RETTENMAIER & SÖHNE

Abbildung 5: Bleicherde BE1 (Tonsil 919 FF) (links) und BE2 (Tonsil 9191 FF) des Herstellers SÜD-CHEMIE

Abbildung 6: Bleicherdemischung BEM (Obefil) des Herstellers ÖL- u. BIOENERGIE GmbH

4.1.3 Zitronensäure

Für die Behandlung von Öl mit Zitronensäure (20 %-ig) im Rahmen der Laborversuche wurde konzentrierte Zitronensäure (≥ 99,5 %, p.a., ACS, wasserfrei, Bezug über die Firma Carl Roth, Art.-Nr. X863.2) – als Feststoff vorliegend – durch Zugabe von VE-Wasser (voll entsalzt) auf eine Konzentration von 20 % eingestellt. Dazu wurden für die Herstellung von 100 g Zitronensäure (20 %-ig) 20,1 g konzentrierte Zitronensäure in 79,8 g VE-Wasser aufgelöst. Zur Kennzeichnung der Varianten mit Zitronensäurezugabe wird die Probenbezeichnung mit der Abkürzung „Z“ versehen.

4.1.4 Verbrauchsmaterialien

Im Filtrationsstand (vgl. Kapitel 4.5.7) werden die Membranfilter 82121-008-04 der Firma SARTORIUS (Zellulosenitrat, Porengröße 1,2 µm, Durchmesser 90 mm) verwendet.

Im Rahme der Laborversuche erfolgt die Zugabe der Zuschlagstoffe KG1 bis BEM zum zu behandelnden Öl jeweils von einem gereinigten Uhrglas mittels eines für jeden Zuschlagstoff bereitgehaltenen Pinsels. Auf diese Weise können Verunreinigungen der Zuschlagstoffe untereinander infolge Materialverschleppungen über die Pinselhaare bei der Verwendung von nur einem Pinsel sicher vermieden werden.

Als Probengefäße werden jeweils dicht verschließbare HDPE-Flaschen (High-Density-Polyethylen) verwendet. Die gereinigten Öle werden in die Probenflaschen gefüllt und zur Analyse gegeben bzw. als Rückstellmuster in einer Kühlzelle bei 6 °C eingelagert.

4.2 Planung der Versuche im Labormaßstab

Kaltgepresstes Rapsöl unterschiedlicher Qualität – hinsichtlich der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium – wird mit verschiedenen Zuschlagstoffen (adsorptiv bzw. absorptiv wirkend) versetzt und gereinigt, mit dem Ziel die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium abzusenken und dabei weitere Qualitätsparameter des Rapsöls durch diese Behandlung nicht zu beeinträchtigen.

Abbildung 7 zeigt die einzelnen Varianten für die Laborversuche dieses Vorhabens zur Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung. Aus diesen möglichen Kombinationen werden sinnvolle Varianten im Laufe des Vorhabens ausgewählt und durchgeführt.

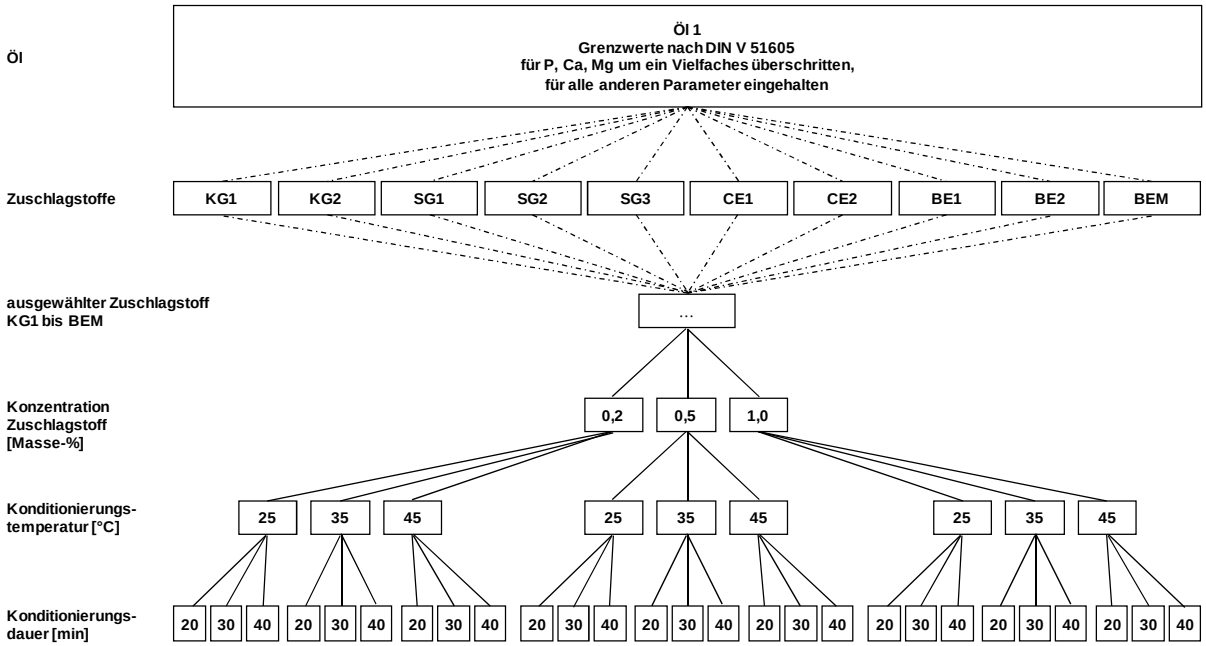


Abbildung 7: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor (Übersicht)

In Laborversuchen wird ein kaltgepresstes Rapsöl verwendet, bei dem die Grenzwerte nach DIN V 51605 für Phosphor, Calcium und Magnesium um ein Vielfaches überschritten sind, für alle anderen Parameter aber eingehalten werden (Öl 1) – mit Ausnahme des Aschegehaltes.

Mit den verschiedenen Zuschlagstoffen werden die Zuschlagstoffkonzentration, die Öltemperatur während der Konditionierung und die Konditionierungsdauer variiert (vgl. Abbildung 7 bzw. Tabelle 3). Des Weiteren wird der Einfluss von Zitronensäure auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl überprüft (vgl. Kapitel 4.2.4 und Kapitel 4.2.5). Im Labormaßstab werden entsprechende Batch-Versuche durchgeführt (vgl. Kapitel 4.6).

Die im Folgenden verwendete Probenbezeichnung orientiert sich an:

- Konzentration des Zuschlagstoffs
- Temperatur des Rapsöls während der Konditionierung
- Dauer der Konditionierung
- Platzhalter, z. B. zur Kennzeichnung der Zugabe von Zitronensäure (Z)

Der Versuchsplan nach Abbildung 7 umfasst für jeden Zuschlagstoff insgesamt 27 Versuchsglieder deren Eckdaten in Tabelle 3 näher beschrieben werden.

Tabelle 3: Variation von Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung und Konditionierungsdauer entsprechend Versuchsplan

Variation	Einheit	Abstufung der zu variierenden Parameter		
Zuschlagstoffkonzentration	Masse-%	0,2	0,5	1,0
Öltemperatur	°C	25	35	45
Konditionierungsdauer	min	20	30	40

4.2.1 Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls

Zur Dokumentation der Ölqualität während der Lagerung werden im Abstand von zwei Wochen Trubölproben aus dem Lagertank entnommen und bei Raumtemperatur (20 bis 22 °C) gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2). Das erzeugte Reinöl (Nullprobe 1 bis 8) wird zur Analyse der festgelegten Parameter gegeben (vgl. Kapitel 4.3 bzw. Tabelle 11, Tabelle 11 und Tabelle 13). Auf diese Weise sollen zum einen etwaige Veränderungen im gelagerten Öl aufgrund der Anwesenheit von Trubstoffen erfasst werden, zum anderen soll sichergestellt werden, dass über den gesamten Versuchszeitraum hinweg hinsichtlich der relevanten Kennwerte jeweils qualitativ gleichwertiges Öl für die Laborversuche zur Verfügung steht. Sofern sich nach den ersten vier Beprobungen keine Veränderungen im Öl ergeben, wird das Intervall von zwei auf vier Wochen erweitert. Tabelle 4 zeigt die Termine zur Probenahme der Nullproben 1 bis 8.

Tabelle 4: Probenahmetermine für die Nullproben 1 bis 8

Probenbezeichnung	Probenahmetermin
Nullprobe 1	07.11.2007
Nullprobe 2	21.11.2007
Nullprobe 3	05.12.2007
Nullprobe 4	19.12.2007
Nullprobe 5	16.01.2008
Nullprobe 6	13.02.2008
Nullprobe 7	12.03.2008
Nullprobe 8	09.04.2008

4.2.2 Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen

Anhand dieser Versuchsreihe soll ein etwaiger Einfluss ausschließlich der Temperaturbehandlung auf die Ölqualität ermittelt werden. Truböl wird nach der Entnahme aus dem Lagertank mit einer Temperatur von 18 °C auf 25, 35 bzw. 45 °C erwärmt, für 20, 30 bzw. 40 min konditioniert und gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2). Die Variation der Öltemperatur während der Konditionierung und der Konditionierungsdauer erfolgen entsprechend Abbildung 8 und Tabelle 5.

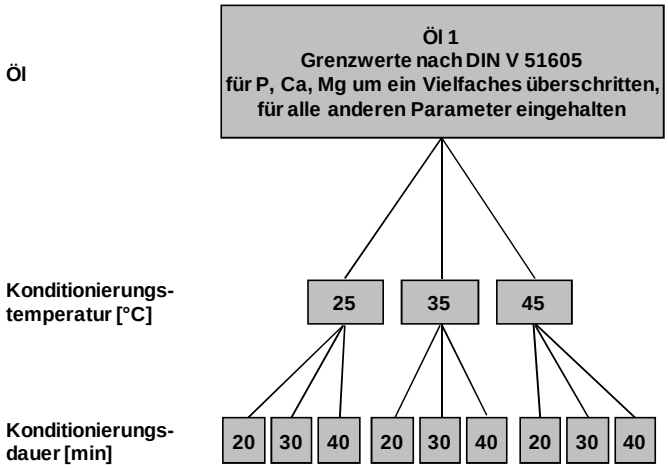


Abbildung 8: Versuchsplan zur Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor (Auswahl)

Tabelle 5: Varianten für Versuche im Labormaßstab zur Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen

Probenbezeichnung	Öltemperatur	Konditionierungsdauer
25 °C – 20 min	25 °C	20 min
25 °C – 30 min	25 °C	30 min
25 °C – 40 min	25 °C	40 min
35 °C – 20 min	35 °C	20 min
35 °C – 30 min	35 °C	30 min
35 °C – 40 min	35 °C	40 min
45 °C – 20 min	45 °C	20 min
45 °C – 30 min	45 °C	30 min
45 °C – 40 min	45 °C	40 min

4.2.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen

Zur sinnvollen Eingrenzung der Versuchsvarianten soll aus den 27 Versuchsgliedern eines jeden Zuschlagstoffes nach Abbildung 7 in Tastversuchen über die Variation „Zuschlagstoffkonzentration“ und „Öltemperatur während der Konditionierung“ mit Minimum und Maximum bei mittlerer Konditionierungsdauer (vgl. Abbildung 9 und Tabelle 6) die grundsätzliche Eignung und die Effektivität der ausgewählten Zuschlagstoffe KG1 bis BEM zur Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium ermittelt werden.

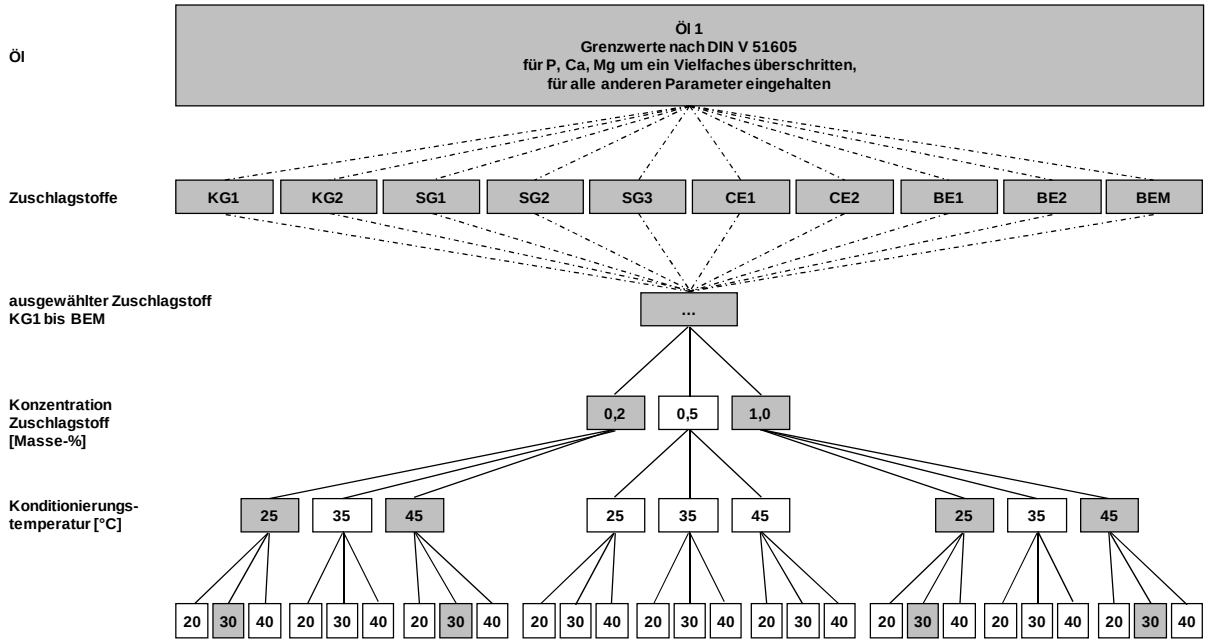


Abbildung 9: Ausgewählte Versuchsvarianten zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor

Tabelle 6: Ausgewählte Varianten für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen

Proben-bezeichnung	Zuschlagstoff-konzentration	Öl-temperatur	Konditionierungs-dauer
0,2 M-% – 25 °C	0,2 Masse-%	25 °C	30 min
0,2 M-% – 45 °C	0,2 Masse-%	45 °C	30 min
1,0 M-% – 25 °C	1,0 Masse-%	25 °C	30 min
1,0 M-% – 45 °C	1,0 Masse-%	45 °C	30 min

In den Versuchen wird Truböl nach der Entnahme aus dem Lagertank mit einer Temperatur von 18 °C auf 25 bzw. 45 °C erwärmt, mit Zuschlagstoffen versetzt, für 30 min konditioniert und gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2). Hierüber soll eine Beschränkung auf die erfolgversprechendsten Zuschlagstoffe für die weiteren Schritte im Projekt erfolgen.

4.2.4 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure

Dem aus der Literatur bekannten positiven Effekt einer Zitronensäurezugabe zur Entschleimung von Pflanzenölen (vgl. Kapitel 3.1.1 und Kapitel 3.4.5 sowie [30] und [76]) soll mit Hilfe von Laborversuchen ebenfalls nachgegangen werden. Dazu wird entsprechend Abbildung 10 Truböl nach der Entnahme aus dem Lagertank mit einer Temperatur von 18 °C auf 45 °C erwärmt, mit 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2).

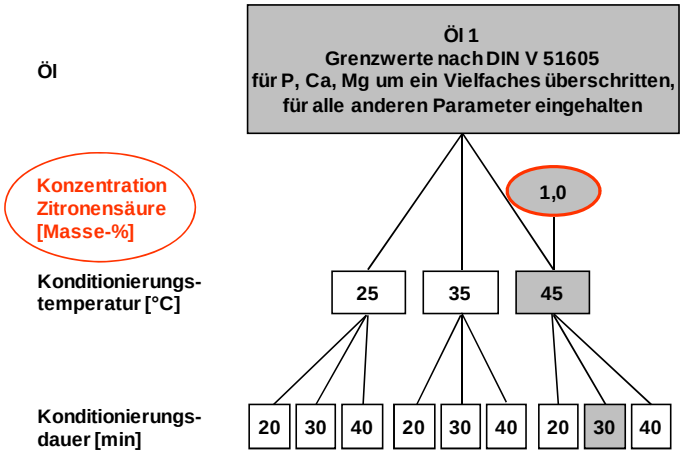


Abbildung 10: Ausgewählte Versuchsvariante zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Labor

Mit dieser Variante soll der Einfluss der ausschließlichen Zugabe von Zitronensäure zum Truböl bei hoher Öltemperatur während der Konditionierung und mittlerer Konditionierungsdauer auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium gegenüber den zugehörigen Varianten mit Zuschlagstoff und Zitronensäure ermittelt werden. Für die Öltemperatur während der Konditionierung, die Konditionierungsdauer und die Beladung mit Zitronensäure gelten die Werte entsprechend Tabelle 7.

Tabelle 7: Ausgewählte Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure

Probenbezeichnung	0,0 M-% – Z 1,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	1,0 Masse-%

4.2.5 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure

Neben der alleinigen Zitronensäurezugabe zum Truböl entsprechend Kapitel 4.2.4 wird für die Zuschlagstoffe KG1 bis BEM auch die Kombination „Zuschlagstoff und Zitronensäure“ hinsichtlich der Effektivität zur Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium getestet. Abbildung 11 zeigt die ausgewählte Versuchsvariante.

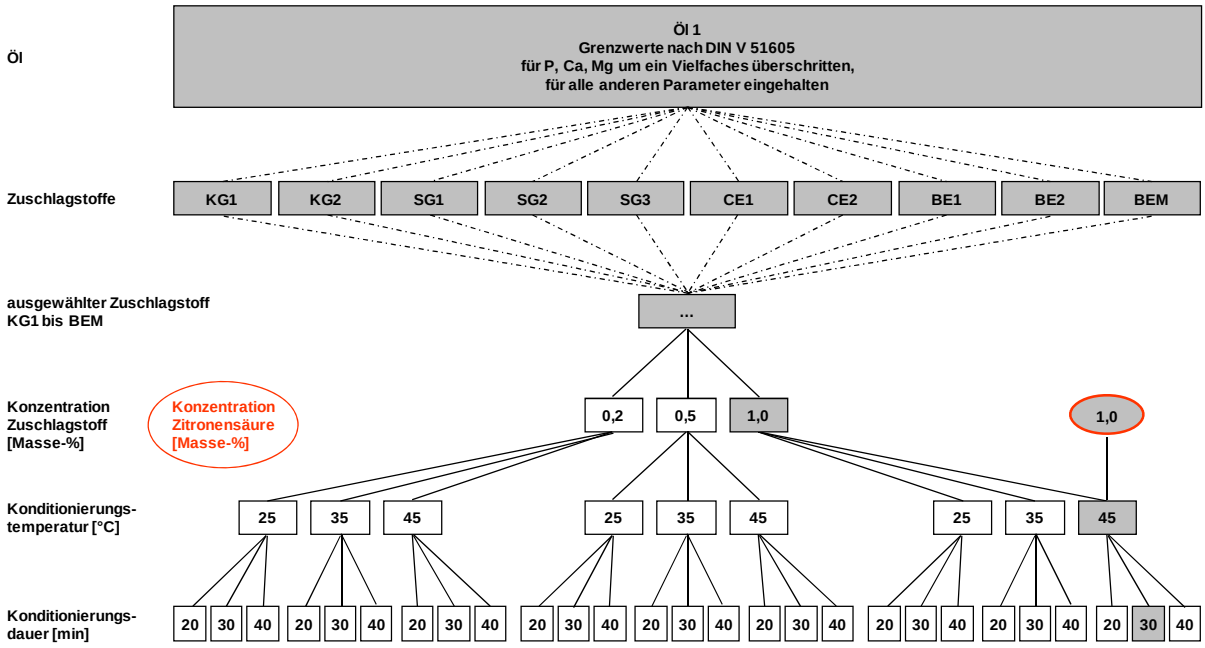


Abbildung 11: Ausgewählte Versuchsvariante zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor

Mit dieser Versuchsreihe soll der Effekt ermittelt werden, den die kombinierte Behandlung von Öl mit Zuschlagstoff und Zitronensäure neben dem Einsatz der Zuschlagstoffe bei hoher Öltemperatur während der Konditionierung und mittlerer Konditionierungsdauer auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium hat. Dazu wird entsprechend Abbildung 11 Truböl nach der Entnahme aus dem Lagertank von 18 °C auf 45 °C erwärmt, mit 1,0 Masse-% Zitronen-

säure (20 %-ig) und Zuschlagstoff versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2). Für die Beladung mit Zuschlagstoff und Zitronensäure sowie für die Öltemperatur während der Konditionierung und die Konditionierungsdauer gelten die Werte entsprechend Tabelle 8.

Tabelle 8: Ausgewählte Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure

Probenbezeichnung	1,0 M-% – Z 1,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	1,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	1,0 Masse-%

4.2.6 Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter

Neben den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Versuchsvarianten (vgl. Tabelle 6) wird Truböl entsprechend den Empfehlungen der Produktanbieter von Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM zusätzlich bei abweichender Zuschlagstoffkonzentration, z. T. abweichender Öltemperatur während der Konditionierung und abweichender Konditionierungsdauer behandelt (vgl. Tabelle 9). Truböl wird nach der Entnahme aus dem Lagertank mit einer Temperatur von 18 °C auf 45 bzw. 38 °C erwärmt, mit den Zuschlagstoffen versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.6.2). Auf diese Weise soll der Effekt veränderter Bedingungen gegenüber den in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Versuchsvarianten erfasst und ein gegebenenfalls vorliegendes Optimum im Zusammenspiel von Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur und Konditionierungsdauer beschrieben werden. Liegen zu einer Ölprobe Analyseergebnisse von verschiedenen Laboren (z. B. eigene Anaylseergebnisse der Produktanbieter) vor, werden diese Analyseergebnisse in der jeweiligen Abbildung dargestellt.

Tabelle 9: Varianten für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter

Proben-bezeichnung	**Zuschlagstoff-konzentration**	**Öl-temperatur**	**Konditionierungs-dauer**
Zuschlagstoff SG3			
1,0 M-%	1,0 Masse-%	45 °C	45 min
2,0 M-%	2,0 Masse-%	45 °C	45 min
5,0 M-%	5,0 Masse-%	45 °C	45 min
Zuschlagstoff BEM			
1,1 M-%	1,1 Masse-%	38 °C	45 min
1,9 M-%	1,9 Masse-%	38 °C	45 min
2,7 M-%	2,7 Masse-%	38 °C	45 min

4.2.7 Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration

Nachdem das verwendete kaltgepresste Rapsöl untypisch hohe Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium aufweist, soll mit dieser Versuchsreihe der in Kapitel 3.4.1 beschriebene Effekt einer Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration zur Entfernung größerer Anteile an Elementgehalten aus dem Öl untersucht werden. Wenn überproportional viele Schleimstoffe im Öl vorhanden sind, kann es zu einer Blockierung der Oberfläche, aber auch zu einer Deaktivierung der aktiven Zentren kommen [80]. Mit zunehmendem Einsatz an Bleicherde sinkt der Gehalt an Phospholipiden im Öl [37], weshalb die Zugabe einer erhöhten Zuschlagstoffkonzentration [80] angeraten wird.

Die in Kapitel 4.2.6 für das Silicagel SG3 beschriebene Empfehlung des Produktanbieters hinsichtlich der Zuschlagstoffkonzentration in Höhe von 5,0 Masse-% soll für die getroffene Auswahl der Zuschlagstoffe KG1, SG2, SG3, CE1, BE2 und BEM untersucht werden (vgl. Tabelle 10). Damit soll der Effekt ermittelt werden, den die Zugabe der Zuschlagstoffe bei deutlich erhöhter Zuschlagstoffkonzentration analog der Variante SG3 5,0 M-% (nach Empfehlung des Produktanbieters von SG3) bei einer Öltemperatur von 45 °C während der Konditionierung und einer Konditionierungsdauer von 30 min auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium gegenüber den Varianten 1,0 M-% – 45 °C entsprechend Kapitel 4.2.3 hat.

Tabelle 10: Variante für Tastversuche im Labormaßstab zur Behandlung von Rapsöl mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration

Probenbezeichnung	5,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	5,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min

4.3 Analyse von Ölproben der Versuche im Labormaßstab

Für die Nullprobe 1 werden alle Parameter nach DIN V 51605 bestimmt (vgl. Tabelle 11). Bei den Nullproben 2 bis 8 und allen Varianten mit Zuschlagstoffen sowie ohne bzw. mit Zugabe von Zitronensäure erfolgt diesbezüglich eine Beschränkung auf die Kennwerte nach Tabelle 12.

Der Kennwert Gesamtverschmutzung stellt zwar keine Zielgröße dieser Untersuchungen dar, wurde bei der Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen dennoch exemplarisch für die Variante 1,0 M-% – 45 °C betrachtet. Die Gesamtverschmutzung der mit Zuschlagstoffen behandelten und gereinigten Öle sollte für alle Zuschlagstoffe unter dem Grenzwert von 24 mg/kg gemäß DIN V 51605 liegen. Eine Verschleppung der eingesetzten Zuschlagstoffe ins Öl bzw. eine Verschmutzung des Öls durch die Zuschlagstoffe sollte nicht stattfinden. Des Weiteren sollte eine Beeinflussung der Ergebnisse der Ölbehandlung mit Zuschlagstoffen auf die relevanten Parameter durch eine ungenügende Reinigung ausgeschlossen werden können.

Zusätzlich erfolgt für alle Proben ein Elementscreening mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) entsprechend Tabelle 13, um eventuelle Verunreinigungen im Reinöl (z. B. mit Silicium, Aluminium, etc.) infolge der Behandlung mit Zuschlagstoffen überprüfen zu können. Die Ölanalysen wurden jeweils vom Analyselabor PetroLab (Labor 1, PetroLab GmbH, Laboratorium für Mineralöl- und Umweltanalytik, Brunckstraße 12, D-67346 Speyer) durchgeführt.

Bei den Varianten entsprechend Kapitel 4.2.6 erfolgte zusätzlich die Analyse der mit Zuschlagstoff SG3 behandelten Öle durch das Analyselabor ASG (Labor 2, ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Trentiner Ring 30, D-86356 Neusäss) und die Analyse der mit Zuschlagstoff BEM behandelten Öle durch das Analyselabor CHEMCON (Labor 3, CHEMCON Technisches Büro für technische Chemie GmbH, Zirkusgasse 23, A-1020 Wien). Diese zusätzlich durchgeführten Analysen einzelner Parameter erfolgten auf Initiative der jeweiligen Produktanbieter.

Tabelle 11: Kennwerte und Prüfmethoden für Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605

Prüfparameter	**Prüfmethode**
Dichte	DIN EN ISO 12185
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719
Kinematische Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104
Heizwert	DIN 51900-1
Zündwilligkeit	IP 498
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370
Iodzahl	DIN EN 14111
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662
Säurezahl	DIN EN 14104
Oxidationsstabilität bei 110 °C (Rancimat-Methode)	DIN EN 14112
Phosphorgehalt	DIN EN 14107
Calciumgehalt	E DIN EN 14538
Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt (K.F.)	DIN EN ISO 12937

Tabelle 12: Kennwerte und Prüfmethoden für Rapsölkraftstoff nach DIN V 51605 (Auswahl für Tastversuche)

Prüfparameter	**Prüfmethode**
Phosphorgehalt	DIN EN 14107
Calciumgehalt	E DIN EN 14538
Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662
Säurezahl	DIN EN 14104
Oxidationsstabilität bei 110 °C (Rancimat-Methode)	DIN EN 14112
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt (K.F.)	DIN EN ISO 12937

Tabelle 13: Elementscreening mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

Element	**Messung mittels ICP, als**	**Einheit**	**Nachweisgrenze**
Aluminium	Al	mg/kg	unter 1
Barium	Ba	mg/kg	unter 0,5
Beryllium	Be	mg/kg	unter 1
Blei	Pb	mg/kg	unter 0,5
Bor	B	mg/kg	unter 2
Cadmium	Cd	mg/kg	unter 0,2
Chrom	Cr	mg/kg	unter 0,5
Eisen	Fe	mg/kg	unter 0,5
Kalium	K	mg/kg	unter 0,5
Kobalt	Co	mg/kg	unter 0,5
Kupfer	Cu	mg/kg	unter 0,5
Lithium	Li	mg/kg	unter 0,5
Mangan	Mn	mg/kg	unter 0,5
Molybdän	Mo	mg/kg	unter 0,5
Natrium	Na	mg/kg	unter 0,5
Nickel	Ni	mg/kg	unter 0,5
Schwefel	S	mg/kg	unter 5
Silicium	Si	mg/kg	unter 1
Titan	Ti	mg/kg	unter 0,5
Wismut	Bi	mg/kg	unter 2
Zinn	Sn	mg/kg	unter 2
Zink	Zn	mg/kg	unter 0,5

4.4 Analyseergebnisse unter der Nachweisgrenze

Die im Rahmen der durchgeführten Laborversuche entsprechend Kapitel 4.2.1 bis Kapitel 4.2.7 erzeugten Öle wurden jeweils im Analyselabor PetroLab (Labor 1) auf ausgewählte Kennwerte gemäß DIN V 51605 untersucht. Für die in Tabelle 14 aufgeführten Kennwerten wurde als Analyseergebnis z. T. „unter der Nachweisgrenze“ angegeben. Diese Analyseergebnisse „unter der Nachweisgrenze“ sind in den jeweiligen Abbildungen zwar enthalten und mit dem Symbol „X“ gekennzeichnet, werden aber zusätzlich in Tabellen dargestellt, damit diese den einzelnen Versuchsreihen eindeutig zugeordnet werden können.

Tabelle 14: Nachweisgrenzen für einzelne Prüfparameter

Prüfparameter		Prüfmethode	Einheit	Nachweisgrenze
Ca	Calciumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	unter 1
Mg	Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	unter 1
Asche	Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	unter 0,005
Fe	Eisengehalt	ICP-OES	mg/kg	unter 0,5
K	Kaliumgehalt	ICP-OES	mg/kg	unter 0,5
Cu	Kupfergehalt	ICP-OES	mg/kg	unter 0,5
Na	Natriumgehalt	ICP-OES	mg/kg	unter 0,5
Zn	Zinkgehalt	ICP-OES	mg/kg	unter 0,5

4.5 Aufbau der Versuche im Labormaßstab

Im Folgenden werden die Versuchsaufbauten und das Vorgehen bei den Laborversuchen näher beschrieben.

4.5.1 Lagerung des Rapsöls

Abbildung 12 zeigt den Lagertank mit Rührwerk und Krystat zur Temperierung und Homogenisierung des ungereinigten Rapsöls sowie die verwendete Pumpe zur Ölentnahme aus dem Lagertank.

Abbildung 12: Lagertank mit Rührwerk und Kryostat für die Lagerung des ungereinigten Rapsöls sowie Schlauchpumpe zur Ölentnahme

Zur Lagerung des ungereinigten Rapsöls wird ein doppelwandiger Edelstahltank (Fassungsvermögen 400 l) mit Kryostat zur Temperierung des eingefüllten Öls genutzt. Die Temperierung des Öls bei 18 °C erfolgt mit einem angeschlossenen Kryostat LAUDA Compact-Kältethermostat RC 6 CP mit VE-Wasser (voll entsalzt) als Wärmeübertragungsmedium. Für alle durchzuführenden Varianten soll jeweils Truböl gleicher Qualität verwendet werden können. Dafür sind u. a. eine permanente Homogenisierung und Temperierung des Öls nötig. Das vorhandene grosspaddelige Rührwerk dient zur Homogenisierung des Rapsöls und hält die im Öl befindlichen Trubstoffe in Schwebe. Die Einstellungen am zugehörigen Frequenzumrichter erlauben ein schonendes Rühren mit 30 min^{-1} Paddelumdrehungen bei ruhiger Öloberfläche und weitestgehend ohne Wellen- und Blasenbildung und direktem Lufteintrag.

4.5.2 Entnahme von Rapsöl aus dem Lagertank

Die Ölentnahme aus dem Lagertank erfolgt mit Hilfe einer Pumpe HEIDOLPH RZR 2 und einer Schlauchleitung in einen Messbecher. Der Saugschlauch ist über eine Abstandhalterung aus Edelstahl im Tank fixiert, wodurch die Entnahme jeweils aus der selben Höhe, nämlich in 2 cm Höhe vom Behälterboden, gewährleistet ist.

4.5.3 Einwaage von Rapsöl

Truböl wird mit einer Laborwaage PRECISA XT 1200C (Messgenauigkeit 0,01 g) in ein Becherglas eingewogen. Ziel ist es dabei, möglichst homogene Ölchargen für die Batchversuche herzustellen und die im Öl vorhandenen Trubstoffe mit in das Becherglas zu transferieren.

4.5.4 Einwaage von Zuschlagstoffen und Zitronensäure

Die Zuschlagstoffe KG1 bis BEM und Zitronensäure werden jeweils mit der Präzisionswaage SARTORIUS LA 310 S (Messgenauigkeit 0,1 mg) auf Uhrgläsern eingewogen.

4.5.5 Temperierung und Homogenisierung des Rapsöls

Die Temperierung und Homogenisierung der in ein Becherglas jeweils eingewogenen Menge Rapsöl wird mit einem Heiz- und Magnetrührer YELLOWLINE MSC BASIC C mit elektronischem Kontaktthermometer YELLOWLINE TC 3 durchgeführt.

Die Temperatureinstellung des Truböls erfolgt über ein ins Truböl getauchtes elektronisches Kontaktthermometer. Sobald Istwert und Sollwert der eingestellten Temperatur übereinstimmen, beginnt die entsprechend Tabelle 3 jeweils festgelegte Konditionierungsdauer.

4.5.6 Zugabe von Zuschlagstoffen und Zitronensäure sowie Konditionierung der jeweiligen Gemische

Die Zugabe der jeweiligen Zuschlagstoffe und der Zitronensäure erfolgt von einem Uhrglas in das Becherglas mit dem bereits temperierten Truböl (vgl. Abbildung 13). Die Homogenisierung und Konditionierung der Gemische wird bei der jeweils festgelegten Öltemperatur auf dem Heiz- und Magnetrührer durchgeführt.

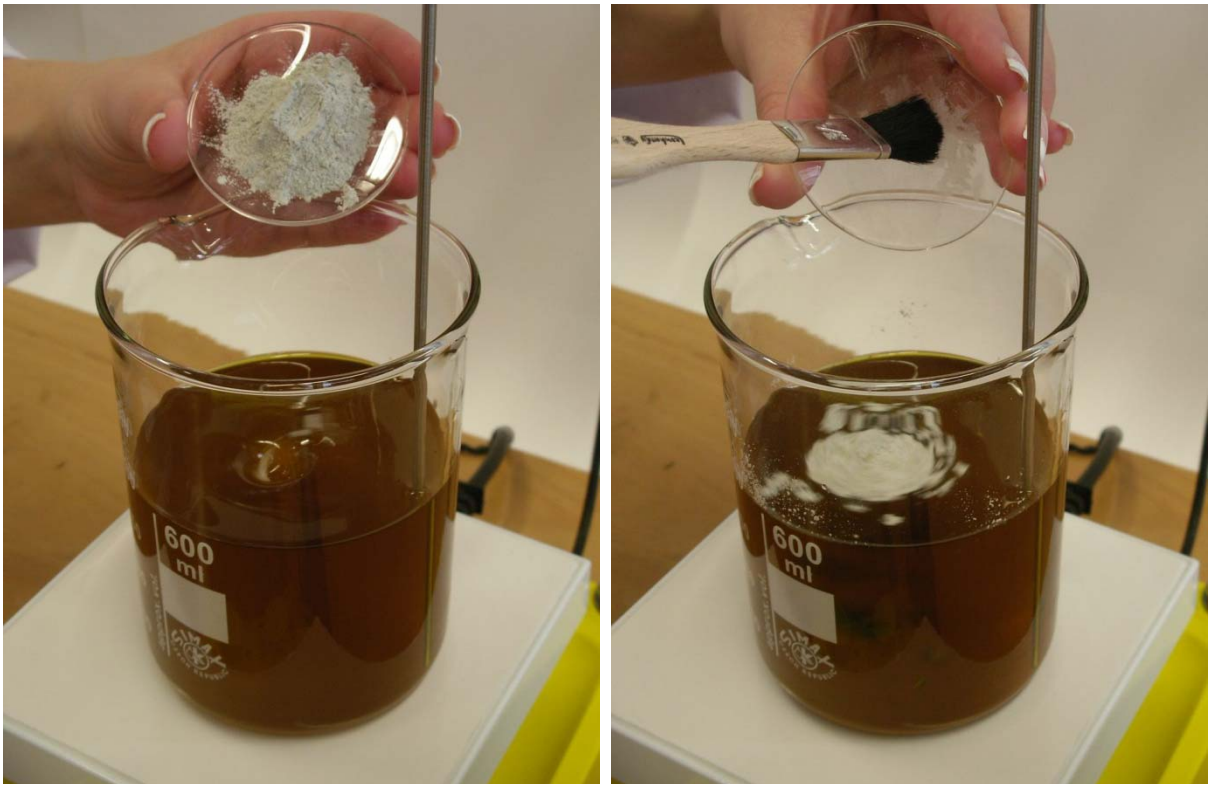


Abbildung 13: Zugabe eines Zuschlagstoffs von einem Uhrglas in ein Becherglas mit temperiertem Truböl im Rahmen der Laborversuche

4.5.7 Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) der Rapsöle im Labor

Im Rahmen des Projekts erfolgt die Reinigung des kaltgepressten Rapsöls für die Versuchsvarianten jeweils in zwei Stufen per Zentrifugation und Vakuumfiltration über eine Filtermembran im standardisierten Verfahren in Anlehnung an die Vorgehensweise von ATTENBERGER et al. (2005) [4].

Die bei den verschiedenen Varianten vorgegebene Konditionierungsdauer (vgl. Tabelle 3) und damit die Kontaktdauer von Truböl, Zuschlagstoffen und Zitronensäure soll exakt eingehalten werden können. Damit eine Verlängerung der Kontaktzeiten einzelner Zuschlagstoffe im behandelten Öl aufgrund eines eventuell längeren Filtrationsvorganges als Einflussfaktor auf die Ergebnisse sicher ausgeschlossen werden kann, wird das jeweilige Truböl zunächst mit Hilfe einer Zentrifuge vorgereinigt und das zentrifugierte Öl (Überstand) anschließend bei Raumtemperatur (20 bis 22 °C) filtriert. Ein solch unerwünschter längerer Filtrationsvorgang wäre infolge einer durch Feinteile im Öl bzw. Zuschlagstoffe schlecht durchlässig werdenden Filtermembran denkbar, wird durch das beschriebene Vorgehen aber weitgehend unterbunden.

Bei der verwendeten Zentrifuge handelt es sich um eine Universal Laborzentrifuge Z 323 der Firma HERMLE Labortechnik GmbH. Diese Zentrifuge besitzt einen beweglichen Rotor mit vier Einsätzen in denen jeweils ein verschließbares Zentrifugenröhrchen platziert wird (vgl. Abbildung 14).

Abbildung 14: Universal Laborzentrifuge Z 323 der Firma HERMLE Labortechnik GmbH mit beweglichem Rotor und befüllten Zentrifugenröhrchen im Rahmen der Laborversuche

Die Fest/Flüssig-Trennung bei den Laborversuchen, wie bei ATTENBERGER et al. (2005) [4] beschrieben, erfolgt durch Vakuumfiltration mittels Filtermembran, Filternutsche und Saugflasche.

Der für die Laborversuche verwendete Filtrationsstand ist in Abbildung 15 dargestellt. In einer Filternutsche mit einem Durchmesser von 90 mm und einem Fassungsvermögen von 400 ml werden als Filterpapier Membranfilter SARTORIUS 82121-008-04 (Zellulosenitrat, Porengröße 1,2 µm, Durchmesser 90 mm) verwendet. Als Vakuumpumpe kommt eine KNF NEUBERGER LABOPORT zum Einsatz, die an eine Saugflasche mit einem Fassungsvermögen von 500 ml angeschlossen ist. Das filtrierte Öl wird mit Hilfe eines Magnetrührers VWR LAB DISC bereits während der Filtration homogenisiert (vgl. Abbildung 15). Zusätzliche Filterhilfsmittel werden nicht verwendet.

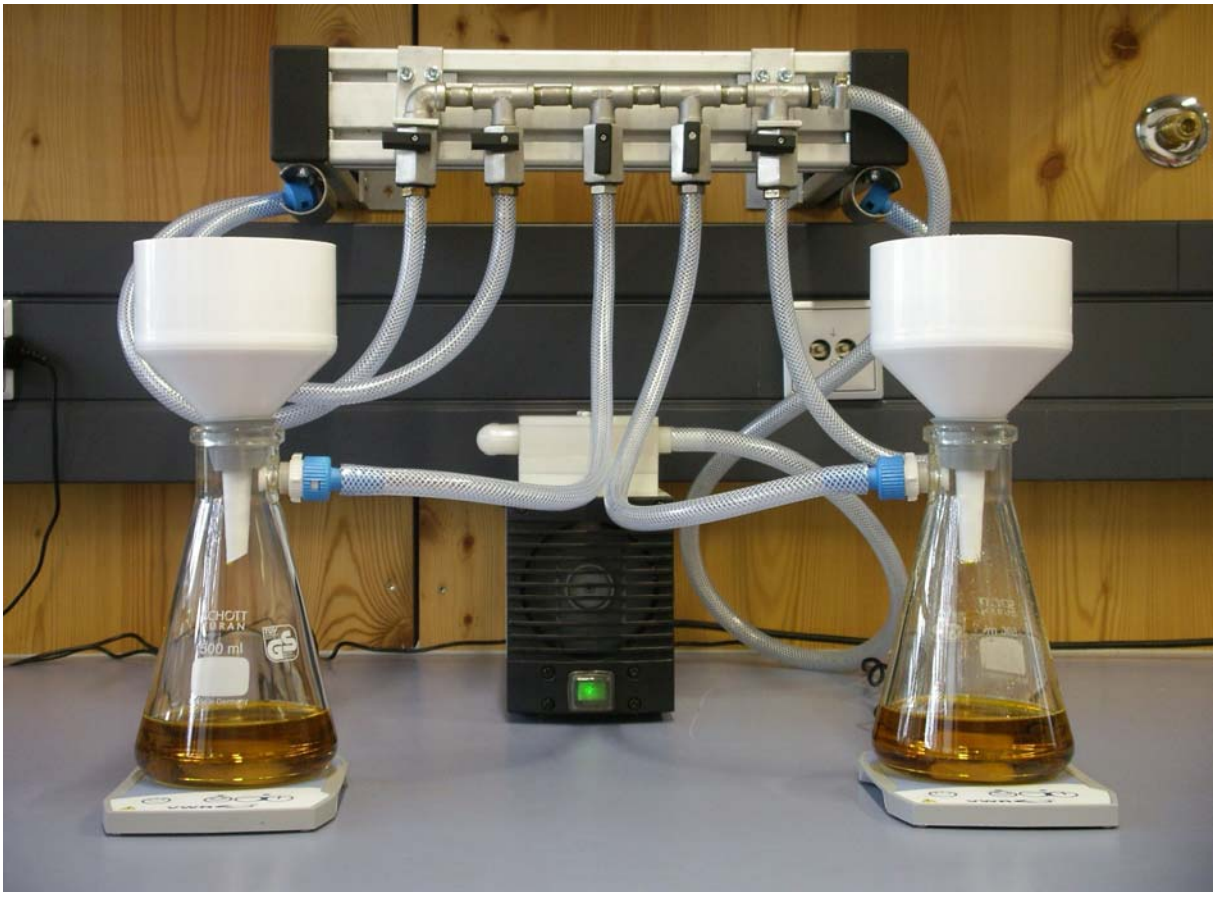


Abbildung 15: Filtrationsstand zur Reinigung der zentrifugierten Öle im Rahmen der Laborversuche

Zur Abstimmung von Zentrifugationsdauer, Art der verwendeten Filter, zu erwartende Dauer des Filtrationsvorganges und der erzielbaren Ölreinheit wurden Vorversuche mit ungereinigtem Rapsöl (mit Trubstoffen) durchgeführt. Mit einer Zentrifugationsdauer von 20 min und mit dem Einsatz der Membranfilter SARTORIUS 82121-008-04 konnte eine Optimierung der Versuchsschritte hinsichtlich Zeitaufwand und erzielbarer Ölreinheit erreicht werden. Bei kürzerer Zentrifugation (3 min, 5 min und 10 min) bzw. analog mit verschiedenen Glasfaserfiltern dauerte die Filtration deutlich länger und die Gesamtverschmutzung war unbefriedigend.

4.6 Durchführung der Versuche im Labormaßstab

4.6.1 Lagerung des Rapsöls

Das Rapsöl wurde vor Beginn der Laborversuche für fünf Tage in einer Kühlzelle bei 6 °C und anschließend zwei Tage bei Raumtemperatur (20 bis 22 °C) zwischengelagert. Vor der Entleerung des Transportfasses in den Lagertank erfolgte eine Homogenisierung des Truböls durch intensives Rollen und Schütteln, damit das Öl mitsamt der vorhandenen, am Fassboden abgesetzten Trubstoffe in den vorbereiteten, gereinigten Lagertank transferiert werden konnte (vgl. Abbildung 16). Im Lagertank fand eine permanente Homogenisierung und Temperierung des Truböls bei 18 °C statt.

Abbildung 16: Mit Truböl befüllter Lagertank unmittelbar nach Entleerung des Transportfasses

4.6.2 Behandlung von Rapsöl im Labor

Die Entnahme von Truböl aus dem Lagertank erfolgt über eine Schlauchpumpe (2 cm Abstand vom Behälterboden) in einen ausreichend großen Messbecher.

Das Rapsöl wird unmittelbar nach der Entnahme aus dem Lagertank im Labor je nach Versuchsvariante behandelt. Der Behandlung des Öls schließt sich jeweils eine Reinigung per Zentrifugation und Filtration an. Das Truböl wird nach der Entnahme aus dem Lagertank mit der

Laborwaage PRECISA XT 1200C mit einer definierten Menge in ein Becherglas eingewogen. Die festgelegte Menge des jeweiligen Zuschlagstoffes bzw. der Zitronensäure wird mit einer Präzisionswaage SARTORIUS LA 310 S auf Uhrgläsern eingewogen.

Das Truböl im Becherglas wird anschließend auf die jeweils vorgegebene Temperatur erwärmt. Die Temperatureinstellung des Truböls erfolgt über ein ins Truböl getauchtes elektronisches Kontaktthermometer auf einem Heiz- und Magnetrührer. Während der Temperierung wird das Truböl mittels Magnetrührer homogenisiert.

Bei den Varianten ohne Zugabe von Zuschlagstoffen wird das Truböl bei der gewünschten Temperatur für die festgelegte Dauer auf dem Heiz- und Magnetrührer homogenisiert, sobald es diese erreicht hat. Bei den übrigen Varianten wird dem Truböl die vorbereitete Menge Zuschlagstoff, bzw. Zitronensäure, bzw. Zuschlagstoff und Zitronensäure zugegeben, sobald das Truböl die gewünschte Temperatur erreicht hat. Zuschlagstoffe werden mit einem Pinsel vom Uhrglas ins Truböl eingebracht. Bei der Kombination von Zuschlagstoffen und Zitronensäure wird zunächst dem Truböl die vorbereitete Menge Zitronensäure zugegeben, für zwei Minuten ins Öl eingerührt und dann erst der Zuschlagstoff eingebracht. Die so behandelten Öle werden bei der jeweiligen Temperatur für die festgelegte Dauer auf dem Heiz- und Magnetrührer homogenisiert.

Das Truböl, bzw. die Truböl-Zuschlagstoff-Gemische, Truböl-Zitronensäure-Gemische und Truböl-Zitronensäure-Zuschlagstoff-Gemische werden anschließend gleichmäßig auf die vier Zentrifugenröhrchen verteilt, 20 min zentrifugiert (5.000 min^{-1}) und anschließend bei Raumtemperatur (20 bis 22 °C) filtriert. Dazu wird der Inhalt der vier Zentrifugenröhrchen über die selbe Membran gefiltert und das Filtrat bereits während der Filtration mittels Magnetrührer gerührt und homogenisiert. Die hierfür erforderliche Zeit wird mit einer Stopuhr erfasst.

Das jeweils erzeugte homogenisierte Reinöl wird in HDPE-Probenflaschen gefüllt und zur Analyse gegeben bzw. als Rückstellmuster in der Kühlzelle eingelagert.

4.7 Materialien für Versuche im Technikumsmaßstab

4.7.1 Rapsöle

Für die Technikumsversuche wurde zunächst für eine erste Versuchsreihe (Technikumsversuche I) ein ungereinigtes, kaltgepresstes Rapsöl mit Trubstoffen (Öl 2) beschafft, das nach der Fest/Flüssig-Trennung alle Parameter nach DIN V 51605 einhalten sollte.

In einer zweiten Versuchsreihe (Technikumsversuche II) wurde ein ungereinigtes, kaltgepresstes Rapsöl mit Trubstoffen (Öl 3) verwendet, das nach der Fest/Flüssig-Trennung alle Grenzwerte nach DIN V 51605 einhalten sollte, mit Ausnahme der Grenzwerte für Phosphor, Calcium und Magnesium.

4.7.2 Zuschlagstoffe

In den Technikumsversuchen I wurden Zuschlagstoffe eingesetzt, die sich in den Laborversuchen als aussichtsreich erwiesen haben. Diese Zuschlagstoffe sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Übersicht der im Technikum verwendeten Zuschlagstoffe (Technikumsversuche I)

Zuschlagstoff	Zuschlagstoffgruppe	Typenbezeichnung	Hersteller
KG1	Kieselgur	Celatom FW-14	EAGLEPICHER Minerals
SG2	Silicagel	Trisyl 300	GRACE Davison
SG3	Silicagel	BFX	PQ Europe
CE1	Cellulose	EFC 250 C	J. RETTENMAIER & SÖHNE
BE2	Bleicherde	Tonsil 9191 FF	SÜD-CHEMIE
BEM	Bleicherdemischung	Obefil	ÖL- u. BIOENERGIE GmbH

Aus den Technikumsversuchen I wurden die am Besten geeignet erscheinenden Zuschlagstoffe für die Technikumsversuche II ausgewählt (SG3, BE2, BEM), um weitere Erfahrungen hinsichtlich der Reduktion von Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsölkraftstoff aus dezentralen Ölmühlen zu sammeln. Mit der Bleicherdemischung BEM sollte in der zweiten Versuchsreihe im Technikum ebenfalls Rapsöl behandelt werden. Leider bestand vom Anbieter dieses Zuschlagstoffes kein Interesse, das erforderliche Material für diese Untersuchungen bereitzustellen. In Tabelle 16 sind die im Rahmen der Technikumsversuche II verwendeten Zuschlagstoffe aufgeführt.

Tabelle 16: Übersicht der im Technikum verwendeten Zuschlagstoffe (Technikumsversuche II)

Zuschlagstoff	Zuschlagstoffgruppe	Typenbezeichnung	Hersteller
SG3	Silicagel	BFX	PQ Europe
BE2	Bleicherde	Tonsil 9191 FF	SÜD-CHEMIE

4.7.3 Zitronensäure

Im Rahmen der Technikumsversuche I mit Öl 2 wurde analog der durchgeführten Laborversuche Zitronensäure (20 %-ig) verwendet, für die Technikumsversuche II mit Öl 3 wurde dagegen Zitronensäure (40 %-ig) eingesetzt, um die mit der Zitronensäure dem Öl zugegebene Wassermenge reduzieren zu können. Bei Zugabe einer konstanten Zitronensäuremenge werden mit 50 g Zitronensäure (40 %-ig) gegenüber 100 g Zitronensäure (20 %-ig) dem zu behandelnden Öl um

50 g Wasser weniger zugesetzt. Damit sollen Probleme bei der Filtration aufgrund der Anwesenheit von erhöhten Wassermengen im Öl und eine Überschreitung des Grenzwertes für den Parameter Wassergehalt vermieden werden. Die Herstellung der Zitronensäurelösung erfolgte analog der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Weise.

4.7.4 Filterhilfsmittel

Im Rahmen der Technikumsversuche II mit Öl 3 wurde u. a. das Filterhilfsmittel Cellulose EFC 450 des Herstellers J. RETTENMAIER & SÖHNE verwendet. Für die Versuche wird dieses Filterhilfsmittel in einer Konzentration von 1,4 Masse-% nach Herstellerempfehlung eingesetzt. Diese Konzentration ergibt sich über die zum Truböl gegebene Menge an Zitronensäure (99,5 %-ig) im Verhältnis Zitronensäure : Filterhilfsmittel = 1 : 2.

4.8 Planung der Versuche im Technikumsmaßstab

Mit zwei kaltgepressten Rapsölen unterschiedlicher Qualität (vgl. Kapitel 4.7.1) werden Versuche mit ausgewählten Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig bzw. 40 %-ig) durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe (Technikumsversuche I) wird ein normkonformes Rapsöl mit Zuschlagstoffen sowie ohne und mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelt, mit dem Ziel die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium auf Werte nahe der Nachweisgrenze (1 mg/kg) abzusenken. In einer zweiten Versuchsreihe (Technikumsversuche II) wird ein Rapsöl mit erhöhten Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium (Grenzwerte gemäß DIN V 51605 jeweils überschritten) mit Zuschlagstoffen sowie ohne und mit Zitronensäure (40 %-ig) sowie ohne und mit dem Filterhilfsmittel Cellulose behandelt. Ziel ist es, zu untersuchen, ob höhere Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl zuverlässig auf ein Niveau deutlich unterhalb der Grenzwerte gemäß DIN V 51605 reduziert werden können. Ausserdem sollte untersucht werden, ob durch eine höher konzentrierte Zitronensäure der Anstieg des Wassergehalts im Öl vermieden werden kann. In Anlehnung an die Öltemperatur von 45 °C während der Konditionierung und die Konditionierungsdauer von 30 min von Varianten der Laborversuche wurden die Versuche im Technikumsmaßstab mit angepaßten Konzentrationen von Zuschlagstoffen (nach Empfehlung der jeweiligen Produktanbieter) und Zitronensäure durchgeführt. Die einzelnen Varianten sind in Kapitel 4.8.1 bis Kapitel 4.8.10 näher beschrieben.

4.8.1 Konditionierung von Rapsöl – Technikumsversuche I

Die Ölqualität des Truböls nach der Fest/Flüssig-Trennung wird als Vergleichsgröße ermittelt (Nullprobe). Hierzu wird das Truböl (Öl 2) auf 45 °C erwärmt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2), wie in Abbildung 17 und in Tabelle 17 dargestellt.

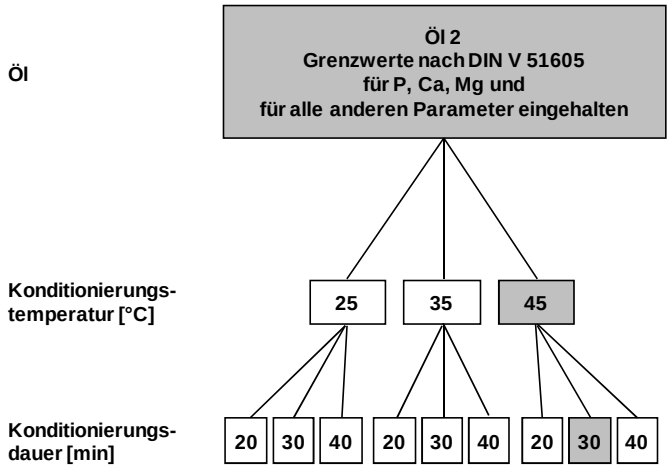


Abbildung 17: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Tabelle 17: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Probenbezeichnung	0,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	0,00 Masse-%

4.8.2 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure – Technikumsversuche I

Truböl (Öl 2) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,35 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Mit dieser Versuchsreihe soll der Einfluss der ausschließlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 2 ermittelt werden. Abbildung 18 und Tabelle 18 zeigen die Versuchsvarianten.

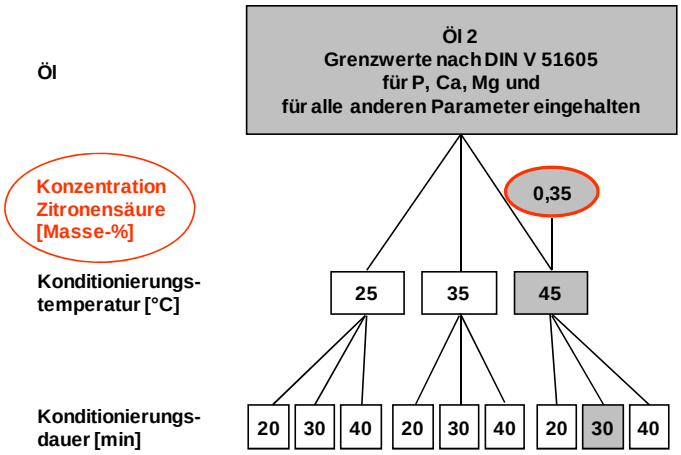


Abbildung 18: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Tabelle 18: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Probenbezeichnung	0,0 M-% – Z 0,35 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	0,35 Masse-%

4.8.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen – Technikumsversuche I

Truböl (Öl 2) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,5 Masse-% Zuschlagstoff versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Diese Versuchsreihe dient zur Ermittlung der alleinigen Wirkung der ausgewählten Zuschlagstoffe auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 2. In Abbildung 19 und Tabelle 19 sind die Versuchsvarianten dargestellt.

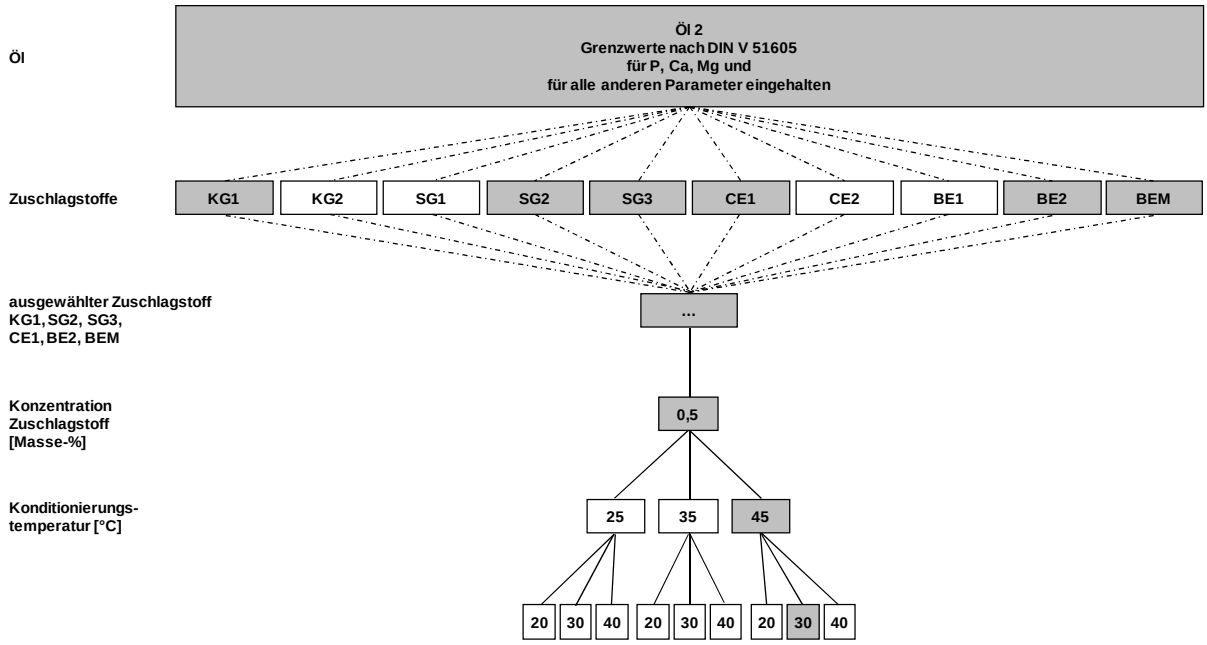


Abbildung 19: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Tabelle 19: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Probenbezeichnung	0,5 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,5 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	0,00 Masse-%

4.8.4 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure – Technikumsversuche I

Truböl (Öl 2) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,35 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) und 0,5 Masse-% Zuschlagstoff versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Diese Versuchsreihe dient zur Beschreibung der Wirkung von Zuschlagstoff und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 2. Abbildung 20 und Tabelle 20 geben einen Überblick bezüglich der Versuchsvarianten.

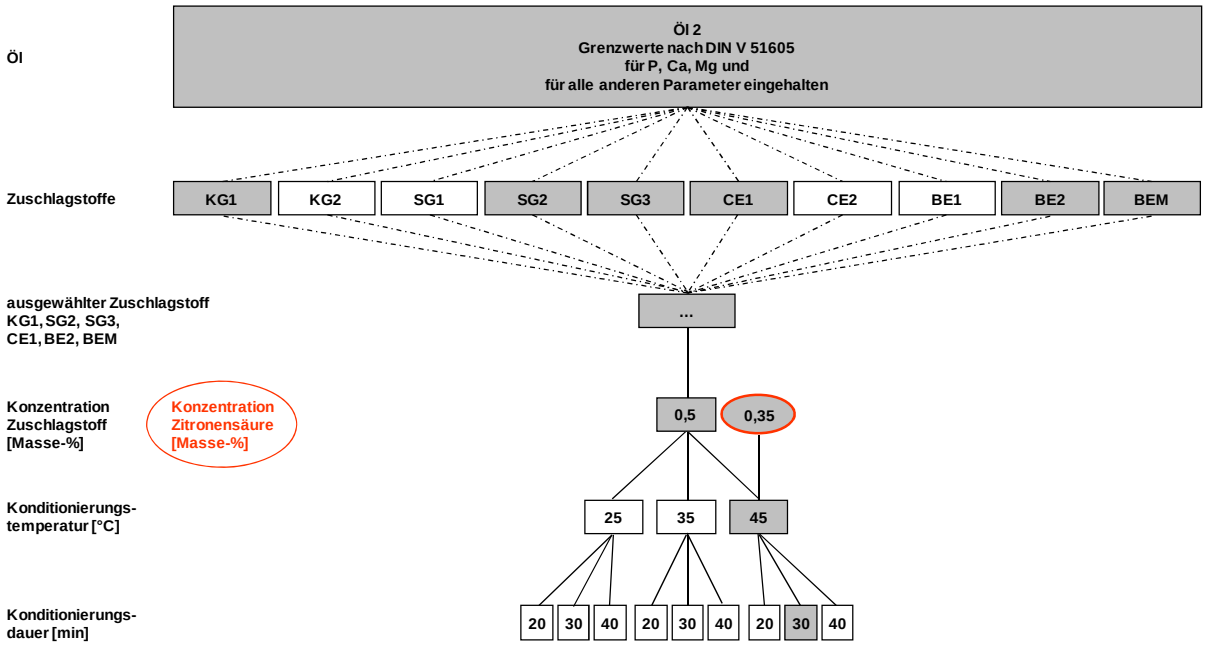


Abbildung 20: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Tabelle 20: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche I)

Probenbezeichnung	0,5 M-% – Z 0,35 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,5 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (20 %-ig)	0,35 Masse-%

4.8.5 Konditionierung von Rapsöl – Technikumsversuche II

Die Ölqualität des Truböls nach der Fest/Flüssig-Trennung wird als Vergleichsgröße ermittelt (Nullprobe). Hierzu wird das Truböl (Öl 3) auf 45 °C erwärmt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2), wie in Abbildung 21 und Tabelle 21 dargestellt.

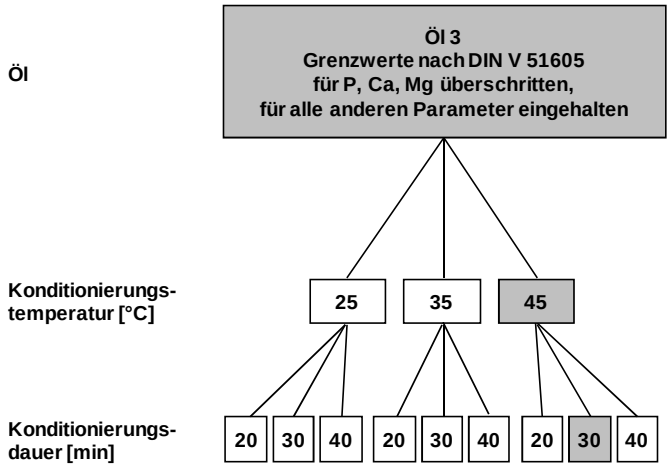


Abbildung 21: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 21: Nullprobe – Konditionierung von Rapsöl im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	0,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,000 Masse-%

4.8.6 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure – Technikumsversuche II

Truböl (Öl 3) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Mit dieser Versuchsreihe soll der Einfluss der ausschließlichen Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 3 ermittelt werden. Abbildung 22 und Tabelle 22 zeigen die Versuchsvarianten.

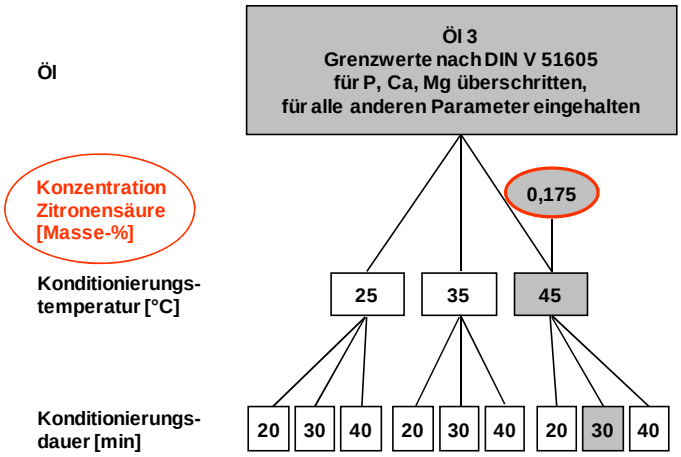


Abbildung 22: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 22: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	0,0 M-% – Z 0,175 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,175 Masse-%

4.8.7 Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel – Technikumsversuche II

Truböl (Öl 3) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) und 1,4 Masse-% Filterhilfsmittel (Cellulose) versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Der Einfluss der Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel (Cellulose) auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 3 soll mit dieser Versuchsreihe ermittelt werden. Durch die ergänzende Zugabe von Filterhilfsmittel (Cellulose) soll ein etwaiger Einfluss auf den Filtrationsverlauf erfasst werden. Abbildung 23 und Tabelle 23 geben einen Überblick bezüglich dieser Versuchsvarianten.

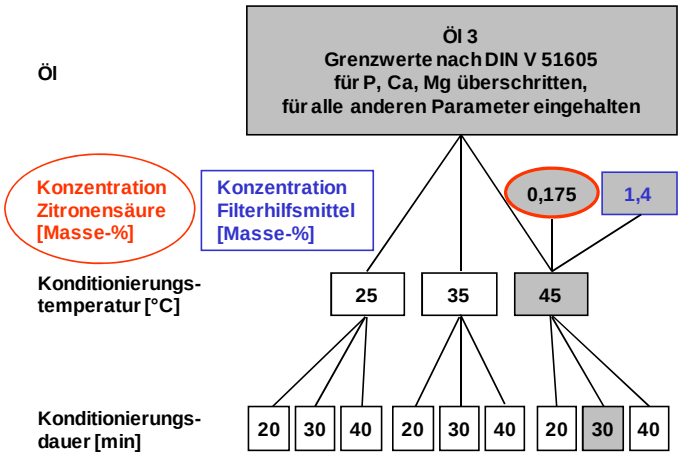


Abbildung 23: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 23: Behandlung von Rapsöl mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,175 Masse-%
Filterhilfsmittelkonzentration	1,4 Masse-%

4.8.8 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen – Technikumsversuche II

Truböl (Öl 3) wird auf 45 °C erwärmt, mit 1,0 Masse-% Zuschlagstoff versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Diese Versuchsreihe dient zur Ermittlung der alleinigen Wirkung der ausgewählten Zuschlagstoffe auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 3. In Abbildung 24 und Tabelle 24 sind die Versuchsvarianten dargestellt.

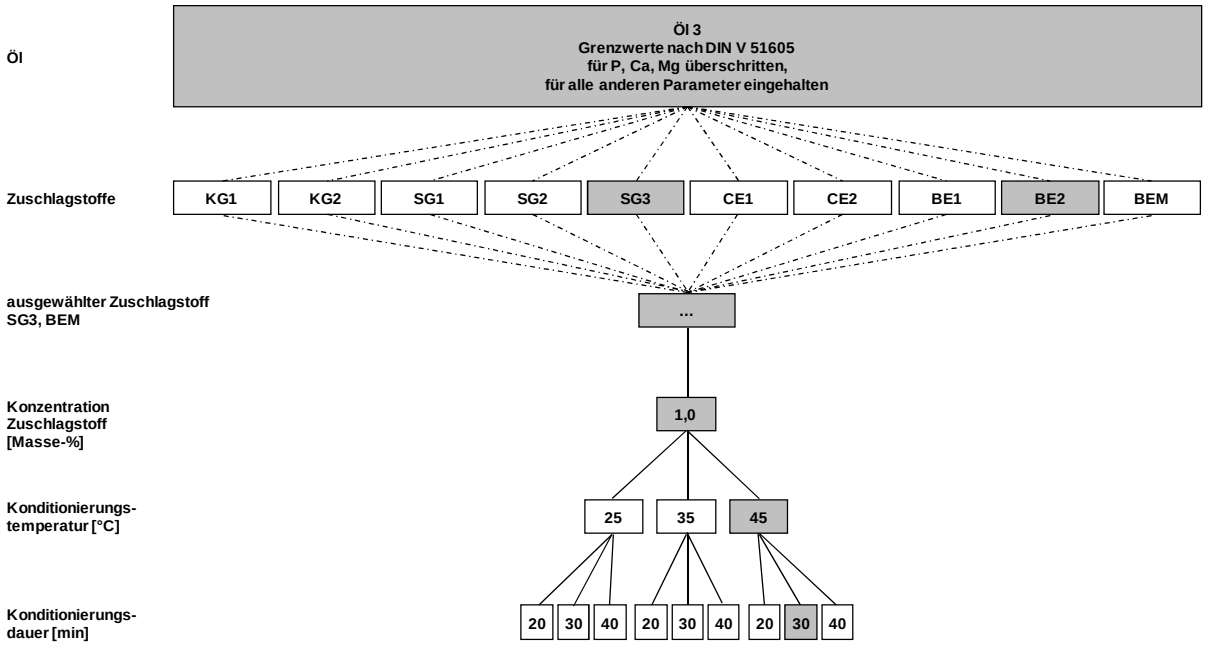


Abbildung 24: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 24: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	1,0 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	1,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,000 Masse-%

4.8.9 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure – Technikumsversuche II

Truböl (Öl 3) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) und 1,0 Masse-% Zuschlagstoff versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Mit dieser Versuchsreihe soll die Wirkung von Zuschlagstoff und Zitronensäure (40 %-ig) in Kombination auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 3 dargestellt werden. Abbildung 25 und Tabelle 25 zeigen diese Versuchsvarianten.

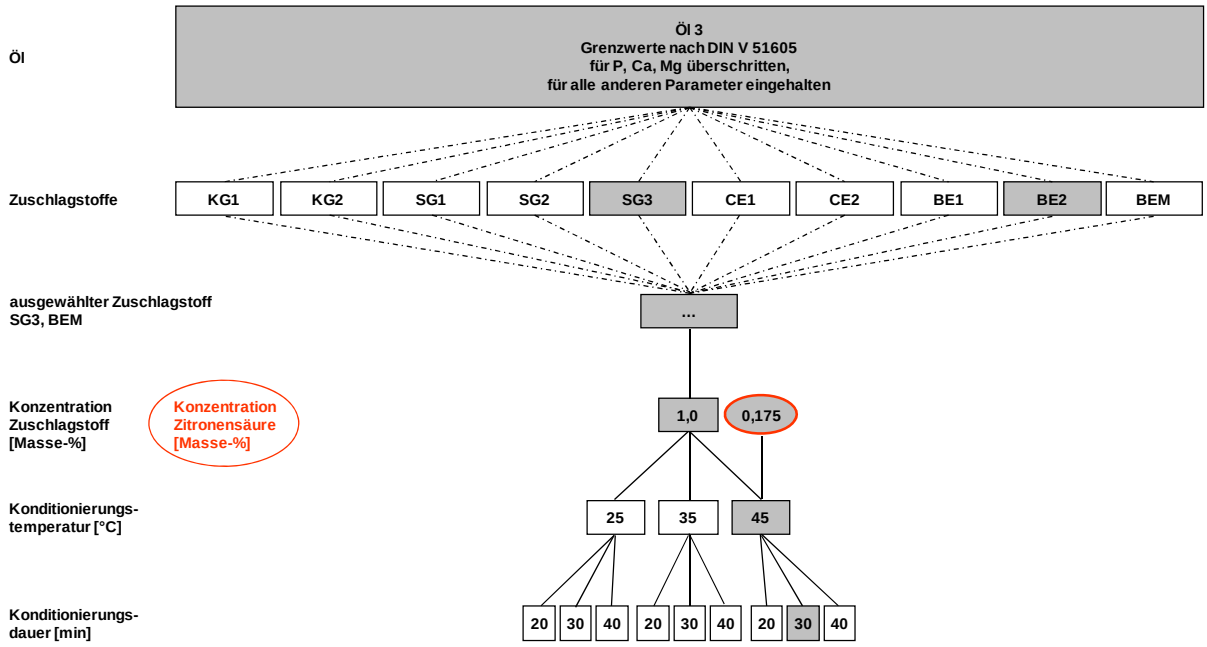


Abbildung 25: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 25: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	1,0 M-% – Z 0,175 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	0,5 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,175 Masse-%

4.8.10 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel – Technikumsversuche II

Truböl (Öl 3) wird auf 45 °C erwärmt, mit 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig), 1,0 Masse-% Zuschlagstoff und 1,4 Masse-% Filterhilfsmittel (Cellulose) versetzt und gereinigt (vgl. Kapitel 4.11.2). Diese Versuchsreihe dient zur Beschreibung der Wirkung von Zuschlagstoff, Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel (Cellulose) in Kombination auf die Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Öl 3. Durch die ergänzende Zugabe von Filterhilfsmittel (Cellulose) soll ein etwaiger Einfluss auf den Filtrationsverlauf erfasst werden. Diese Versuchsvarianten sind in Abbildung 26 und Tabelle 26 dargestellt.

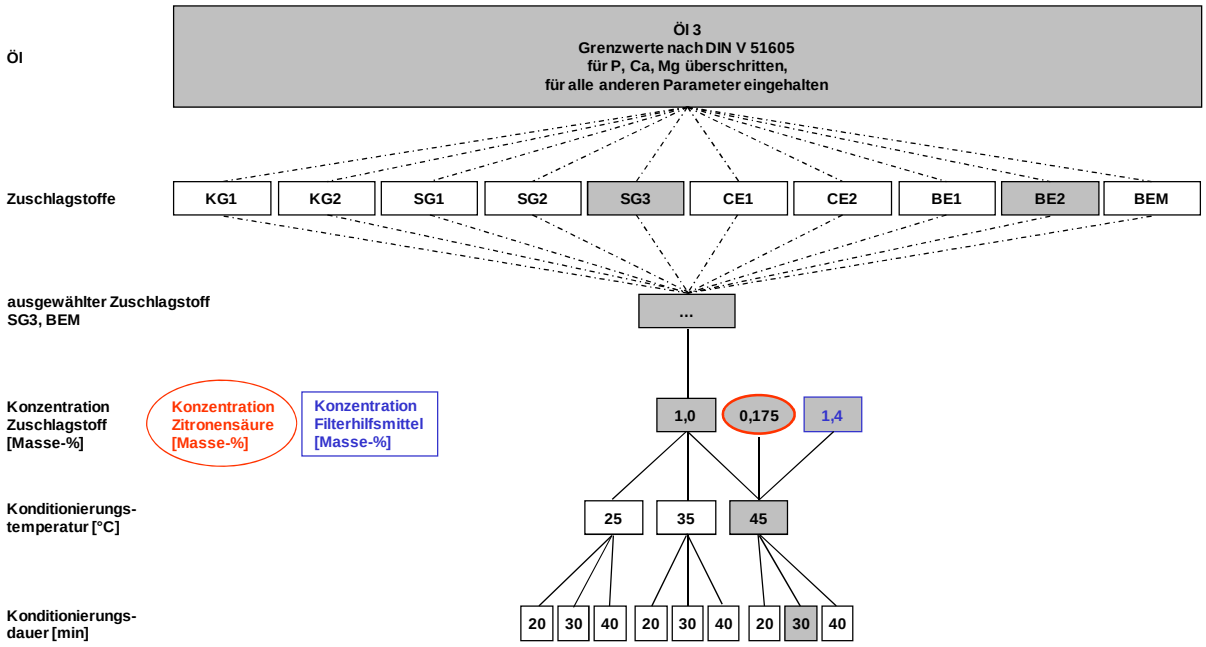


Abbildung 26: Versuchsplan zur Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Tabelle 26: Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Technikumsmaßstab (Technikumsversuche II)

Probenbezeichnung	1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-%
Zuschlagstoffkonzentration	1,0 Masse-%
Öltemperatur	45 °C
Konditionierungsdauer	30 min
Zitronensäurekonzentration (40 %-ig)	0,175 Masse-%
Filterhilfsmittelkonzentration	1,4 Masse-%

4.9 Analyse von Ölproben der Versuche im Technikumsmaßstab

Für die Varianten entsprechend Kapitel 4.8.1 (Nullprobe Öl 2) und Kapitel 4.8.5 (Nullprobe Öl 3) werden alle Parameter nach DIN V 51605 bestimmt (vgl. Tabelle 11). Bei allen weiteren Varianten erfolgt eine Beschränkung auf die Kennwerte nach Tabelle 12. Zusätzlich erfolgt für alle Proben ein Elementscreening mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) entsprechend Tabelle 13, um eventuelle Verunreinigungen im Reinöl infolge der Behandlung mit Zuschlagstoffen überprüfen zu können. Nach erfolgter Reinigung der Öle wurden die Ölanalysen jeweils vom Analyselabor ASG (ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH, Trentiner Ring 30, D-86356 Neusäss) durchgeführt.

Zusätzlich zu diesen genannten Analysen im Analyselabor ASG werden für alle Trub- und Reinöle am TFZ die Gesamtverschmutzung und die Partikelgrößenverteilung bestimmt. Die Gesamtverschmutzung wird gemäß DIN EN 12662 ermittelt. Die Partikelgrößenverteilung wird durch Laserbeugungsspektroskopie bestimmt und aus fünf einminütigen Einzelmessungen gemittelt, wie unter [55] näher beschrieben. Anhand der Partikelgrößenverteilung im Truböl und Reinöl sollte für Öl 2 und Öl 3 ein etwaiger Einfluss der Zuschlagstoffe bzw. Zitronensäure auf die Filtrierbarkeit des entsprechend behandelten Truböls und die Reinigungsleistung bei stets identischer Reinigungstechnik bzw. die erzielbare Reinheit des erzeugten Reinöls erfasst werden. Zugunsten einer anschaulichen Darstellung der Partikelgrößenverteilung werden die Messergebnisse auf die Nennung des 10-, 50- und 90-prozentigen Durchgangs reduziert. Dargestellt werden der x_{10}-, x_{50}- und x_{90}-Wert. Diese Werte bezeichnen den 10-, 50- und 90-prozentigen Anteil (Durchgang) kleiner einer Partikelgröße (angegeben in µm) einer Summenverteilung. Im jeweiligen Diagramm werden die Messwerte als „Bubble-Plot“ umgesetzt. Eine Wiedergabe der Ergebnisse im stets selben Wertebereich ermöglicht den einfachen Vergleich der Ergebnisse zwischen den einzelnen Versuchsdurchgängen.

4.10 Aufbau der Versuche im Technikumsmaßstab

4.10.1 Lagerung der Rapsöle

Das Truböl wurde nach der Pressung in Chargen zu ca. 200 l in Kunststofffässern HM-HDPE bis zur Versuchsdurchführung zwischengelagert. Für die einzelnen Versuche standen somit jeweils homogene Ölchargen mitsamt der im Öl vorhandenen Trubstoffe zur Verfügung. Dabei kann jeweils von annähernd identischen Trubstoffgehalten im Öl ausgegangen werden, da das homogenisierte Truböl unmittelbar nach der Pressung auf die Kunststofffässer verteilt wurde.

4.10.2 Trubölbehälter

Als Trubölbehälter wird der für die Laborversuche als Lagerbehälter genutzte doppelwandige Edelstahltank mit Kryostat zur Temperierung und Konditionierung des jeweils eingefüllten Öls verwendet (vgl. Kapitel 4.5.1).

4.10.3 Einwaage von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel

Zuschlagstoffe und Filterhilfsmittel werden jeweils auf Aluminiumschalen mit der Laborwaage METTLER Toledo PG 12001-S (Messgenauigkeit 0,1 g) eingewogen.

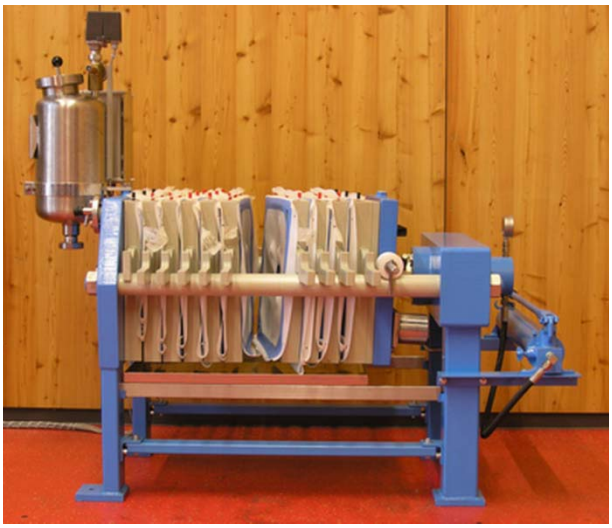
Zitronensäure wird mit der Präzisionswaage SARTORIUS LA 310 S (Messgenauigkeit 0,1 mg) in einem gläsernen Messbecher eingewogen.

4.10.4 Temperierung und Homogenisierung der Rapsöle

Die Temperierung des Öls auf 45 °C erfolgt im doppelwandigen Edelstahltank mit angeschlossenem Kryostat LAUDA Compact-Kältethermostat RC 6 CP mit VE-Wasser (voll entsalzt) als Wärmeübertragungsmedium (vgl. Kapitel 4.5.1). Zur Homogenisierung des Truböls dient das vorhandene grosspaddelige Rührwerk und hält die im Öl befindlichen Trubstoffe in Schwebe.

4.10.5 Reinigung (Fest/Flüssig-Trennung) der Rapsöle im Technikum

In Anlehnung an die Untersuchungen von REMMELE et al. (2000) [55] wurde zur Reinigung der jeweiligen Rapsöle im Technikumsmaßstab mittels einer Kammerfilterpresse ein Filterapparat KFP-470/10 des Herstellers SeitzSchenk Filtersystems GmbH, Waldstetten eingesetzt. Die Kammerfilterpresse und ihre technischen Daten zeigt Abbildung 27.



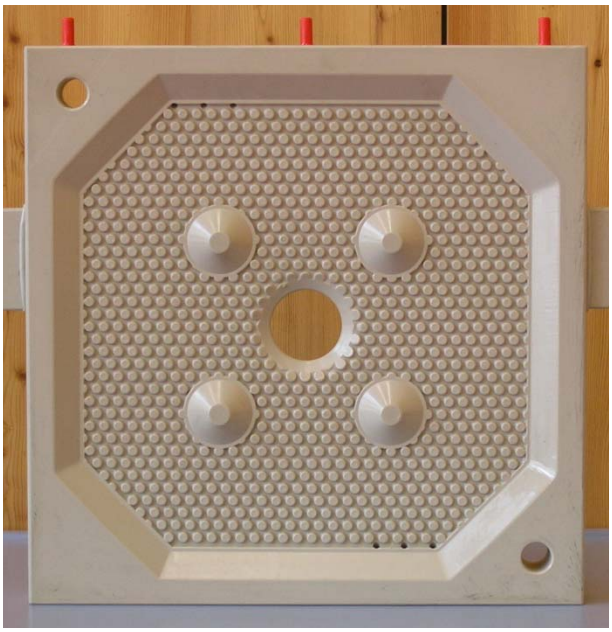
Kammerfilterpresse

Modell:	KFP-470/10
Hersteller:	SeitzSchenk Filtersystems GmbH
Betriebstemperatur:	45 °C max.
Betriebsdruck:	12 bar max.
Trubrahmen:	470 mm x 470 mm

Abbildung 27: Kammerfilterpresse KFP-470/10 des Herstellers SeitzSchenk Filtersystems GmbH

Die Kammerfilterpresse KFP-470/10 besteht aus einem Gestell mit einer Brücke, an deren einem Ende ein fester Deckel montiert ist und auf der die losen Trubrahmen mit einem verschiebbaren Deckel mit Hilfe eines Hydraulikaggregats zusammengepresst werden. Das Truböl wird durch eine Exzenterschneckenpumpe angesaugt und über einen Druckkessel den Trubrahmen zugeführt. Die Steuerung erfolgt über eine Druckschaltautomatik, die über dem Druckkessel angebracht ist [55]. Der Betrieb erfolgt im Druckbereich zwischen ca. 8 bar und 10 bar.

Das Filterpaket besteht aus einem Kopf- und einem Endrahmen, die mit Endfiltertüchern bestückt sind und dazwischenbefindlichen Trubrahmen, die mit Durchsteck-Filtertüchern ausgestattet werden. Ein Trubrahmen für die Kammerfilterpresse KFP-470/10 ist in Abbildung 28 dargestellt. Deutlich sind im Bereich der Filterfläche Noppen zu erkennen, die das Filtertuch stützen und einen leichten Filtratablauf ermöglichen. Die Bohrungen links oben und rechts unten in der Filterplatte dienen dem Filtratablauf.



Trubrahmen aus Polypropylen

Höhe:	470 mm
Breite:	470 mm
Filterfläche bei 2 Trubrahmen und Kopf- und Endplatte	0,96 m²
Filterkuchenvolumen bei 2 Trubrahmen und Kopf- und Endplatte	10,5 l

Abbildung 28: Trubrahmen für die Kammerfilterpresse KFP-470/10

Die Versuche zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit der Kammerfilterpresse wurden mit einem Filterpaket bestehend aus jeweils einer Kopf- und Endplatte und zwei Trubrahmen durchgeführt. Dies entspricht einer Filterfläche von 0,96 m² und einem maximalen Filterkuchenvolumen von 10,5 l. Diese vergleichsweise kleine Filterfläche wurde gewählt, um die Versuche im Technikum mit etwa 200 l Truböl pro Versuchsansatz durchführen zu können. Der Aufbau zur Durchführung dieser Versuche im Technikumsmaßstab ist in Abbildung 29 dargestellt.

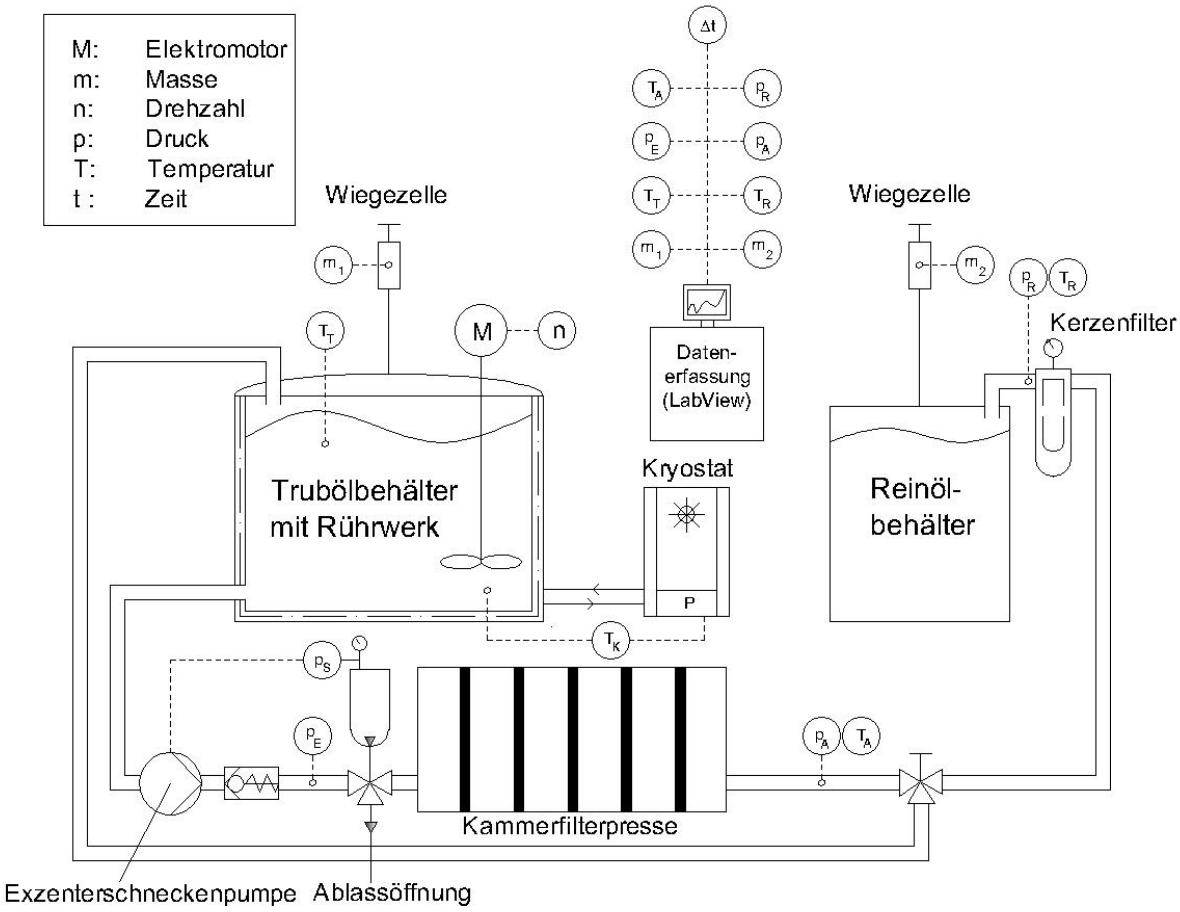
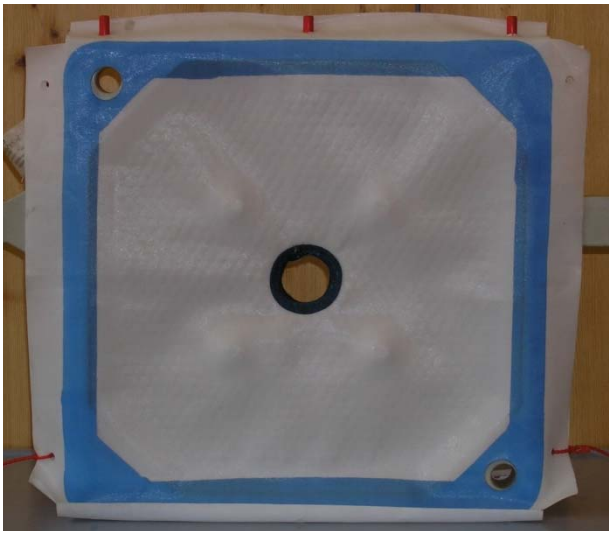


Abbildung 29: Versuchsaufbau zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab

Um die Änderung der Trubölmasse während des Filtrationsvorganges erfassen zu können, ist der Trubölbehälter an einer Wiegezelle aufgehängt. Das gereinigte Öl wird in einem Reinölbehälter gesammelt, der wiederum an einer Wiegezelle aufgehängt ist. Zwischen Trubölpumpe und Kammerfilterpresse wird der Flüssigkeitsdruck erfasst. Die Überwachung der Truböltemperatur erfolgt im Trubölbehälter. Mit einem Datalogger in Verbindung mit einem PC werden die Messdaten kontinuierlich in einem Intervall von fünf Sekunden erfasst. Die Software LabView wird dabei zur Messdatenerfassung eingesetzt. Die Entnahme von Truböl- und Reinölproben erfolgt mit einer Pumpe HEIDOLPH RZR 2 (vgl. Kapitel 4.5.2) aus dem Truböl- bzw. dem Reinölbehälter. Am Ende des Filtratiosprozesses wird der Filterkuchen aus der Kammerfilterpresse entfernt. Die Steuerung des Flüssigkeitsdrucks erfolgt nach vorgegebenen Einstellungen des Herstellers der Kammerfilterpresse. Die Ermittlung der in den Trubölbehälter eingefüllten Trubölmasse erfolgt über die verwendete Wiegezelle. Die erfasste Trubölmasse gibt entsprechend der jeweiligen Versuchsvariante die erforderliche Menge an Zuschlagstoff, Zitronensäure bzw. Filterhilfsmittel vor. Zum Aufbau eines Filterkuchens in der Kammerfilterpresse wird das Truböl bzw. das mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure bzw. Filterhilfsmittel behandelte Truböl an den Filtertüchern der Kammerfilterpresse für jeweils 15 min aus dem Trubölbehälter über die Kammerfilterpresse im Kreis zurück in den Trubölbehälter gepumpt. Zur Ermittlung dieses geeigneten Zeitintervalls wurden entsprechende Vorversuche durchgeführt. Nach der Anschwemmdauer von 15 min wird die eigentli-

che Filtration gestartet und das Öl von der Kammerfilterpresse über einen Kerzenfilter CW 001 A 10 U 1 µm (gebleichte Baumwolle, 254 mm) vom Hersteller amafiltergroup in den Reinölbehälter geleitet. Die Filtertücher Marsyntex (Mat-Nr. 20005228, BA-Nr. 200497012) – dargestellt in Abbildung 30 werden nach dem Filtrationsvorgang mit Wasser und Reinigungsmittel (nicht phosphorhaltig) gewaschen und getrocknet.



Filtertücher Marsyntex

Material:	Polyamid (Perlon Nylon)
Garnart:	Monofilament
Ausrüstung:	kalandriert
Gewicht:	335 g/m²
Dicke:	0,49 mm
Luftdurchlässigkeit pro 100 cm²/min/20 mm WS:	300 l
Temperaturbeständigkeit	
Dauertemperatur:	90 °C
Spitzentemperatur:	110 °C
Beständigkeit	
Säuren:	beschränkt
Laugen:	sehr gut
Oxidationsmittel:	beschränkt

Abbildung 30: Filtertücher Marsyntex für die Kammerfilterpresse KFP-470/10

Mit Hilfe dieser Versuchsanordnung soll die grundsätzliche Eignung der Zugabe von ausgewählten Zuschlagstoffen und von Zitronensäure – u. a. in Kombination miteinander sowie mit Cellulose als Filterhilfsmittel – bei der Reinigung des behandelten Rapsöls über eine Kammerfilterpresse untersucht werden. Die Reinigung von Rapsöl mittels kuchenbildender Filtration stellt nach UHL et al. (2008) [69] die in dezentralen Ölgewinnungsanlagen vorherrschende Technik dar. Deshalb ist ein möglicher Einsatz von Zuschlagstoffen und Zitronensäure in der Praxis zwangsläufig von der Eignung für diese Reinigungstechnik abhängig.

4.11 Durchführung der Versuche im Technikumsmaßstab

4.11.1 Befüllung des Trubölbehälters

Das Truböl in den Kunststofffässern (vgl. Kapitel 4.10.1) wurde vor dem jeweiligen Transfer in den Trubölbehälter mit einem Rührwerk (dreiflügeliger Rotor, Durchmesser 6 cm, 2.850 min^{-1}) homogenisiert, um die vorhandenen Trubstoffe aus den Kunststofffässern in den Trubölbehälter mit entnehmen zu können. Für die einzelnen Versuche standen somit jeweils homogene Ölchargen mitsamt der im Öl vorhandenen Trubstoffe zur Verfügung.

4.11.2 Behandlung der Rapsöle im Technikum

In Anlehnung an die Ergebnisse der Versuche im Labormaßstab werden die Rapsöle im Technikum im Rahmen der Behandlung mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im Trubölbehälter jeweils auf eine Temperatur von 45 °C erwärmt, ohne bzw. mit Zuschlagstoffen, ohne bzw. mit Zitronensäure, ohne bzw. mit Filterhilfsmittel behandelt und bei der eingestellten Temperatur von 45 °C für 30 min konditioniert. Nach der Konditionierung der behandelten Rapsöle mit permanenter Homogenisierung erfolgt die Reinigung der Öle über die Kammerfilterpresse.

Zur Erzeugung der Nullproben wird das Truböl auf eine Temperatur von 45 °C erwärmt und für 30 min homogenisiert. Bei den übrigen Varianten wird dem Truböl die vorbereitete Menge Zuschlagstoff, bzw. Zitronensäure, bzw. Zuschlagstoff und Zitronensäure zugegeben, sobald das Truböl die Temperatur von 45 °C erreicht hat. Bei ausschließlicher Zugabe von Zitronensäure beträgt die Konditionierungsdauer 15 Minuten + 30 min. Bei der Kombination von Zuschlagstoffen und Zitronensäure wird dem Truböl zunächst Zitronensäure zugegeben und für 15 Minuten ins Öl eingerührt, anschließend wird der Zuschlagstoff eingebracht und das Gemisch für 30 min homogenisiert. Bei der Kombination von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel erfolgt die Zugabe des Filterhilfsmittels zusammen mit dem Zuschlagstoff.

Damit die einzelnen Varianten hinsichtlich der Filtrierbarkeit einfach miteinander verglichen werden können wird der Ölvolumenstrom während der Filtration für jede Variante aus der Trubölmasse zu Beginn der Filtration (verrechnet mit der Dichte des Öls) und der erforderlichen Zeit für den Filtrationsvorgang berechnet.

4.12 Verfahrenstechnik und Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff

Die erforderliche Technik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölgewinnungsanlagen wird im Rahmen des Projekts recherchiert und am Beispiel von drei existierenden dezentralen Ölmühlen mit verschiedenen Saatverarbeitungskapazitäten exemplarisch dargestellt. Dabei wird die Technik auf die im Einzelfall nötigen Komponenten abgestimmt, woraus sich die Investitionskosten für das Nachbehandlungssystem der drei dezentralen Ölmühlen entsprechend der bei den Technikanbietern recherchierten Nettopreise ergeben.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Dokumentation der Qualität des Ausgangsöls für die Laborversuche

Die Nullprobe 1 (Öl 1) wurde entsprechend Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.6.2 erzeugt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 11 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Die Analyseergebnisse des gereinigten Öls finden sich in Tabelle 27.

Tabelle 27: Analyseergebnisse für Nullprobe 1 (Öl 1) gemäß DIN V 51605

Prüfparameter	**Prüfmethode**	**Einheit**	**Grenzwert DIN V 51605**		**Null-probe 1 (Öl 1)**
			min.	**max.**	
Dichte	DIN EN ISO 12185	kg/m³	900,0	930,0	920,5
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	220	--	261,0
Kinematische Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	mm²/s	--	36,0	35,4
Heizwert	DIN 51900-1	kJ/kg	36.000	--	36.950
Zündwilligkeit	IP 498	--	39	--	*n.b.*
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	--	0,40	0,37
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g	95	125	114
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	--	10	6
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	--	24	14
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g	--	2,0	1,72
Oxidationsstabilität bei 110 °C	DIN EN 14112	h	6,0	--	12,1
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg	--	12	84
Calciumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	46
Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	10
Summengehalt Calcium u. Magnesium		mg/kg	--	20	56
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	--	0,01	0,023
Wassergehalt (K.F.)	DIN EN ISO 12937	mg/kg	--	750	145

n.b. nicht bestimmt

--* Calcium und Magnesium werden in der Vornorm als Summe ausgewiesen.

Das verwendete Öl weist nach Durchführung der Reinigungsschritte entsprechend Kapitel 4.5.7 für Phosphor, Calcium und Magnesium gegenüber den Grenzwerten gemäß DIN V 51605 deutlich erhöhte Gehalte auf, beim Parameter „Aschegehalt“ wird der Grenzwert ebenfalls überschritten. Alle anderen Grenzwerte der DIN V 51605 werden mit Öl 1 eingehalten.

Um Änderungen der Qualität des Öls während der Lagerung erfassen zu können, wurde das Öl in regelmäßigen Abständen untersucht. Die Nullproben 2 bis 8 (Öl 1) wurden entsprechend Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.6.2 erzeugt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.1.1 Phosphorgehalt

Der Phosphorgehalt des für die Laborversuche verwendeten Öls lag entsprechend der Analysewerte während des gesamten Zeitraums zwischen 83 und 90 mg/kg, womit der Grenzwert nach DIN V 51605 etwa siebenfach überschritten wurde. Angesichts des sehr hohen Ausgangsniveaus beim Parameter Phosphor und der Präzision der angewandten Prüfmethode [23] mit einer Vergleichbarkeit von ± R mit 16,0 bis 17,3 mg/kg für diese Analysewerte der Nullproben 1 bis 8 ist davon auszugehen, dass im Zeitraum November 2007 bis April 2008 für alle Versuchsvarianten jeweils Öl von gleicher Qualität bereitgestellt werden konnte. Die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8 sind in Abbildung 31 dargestellt.

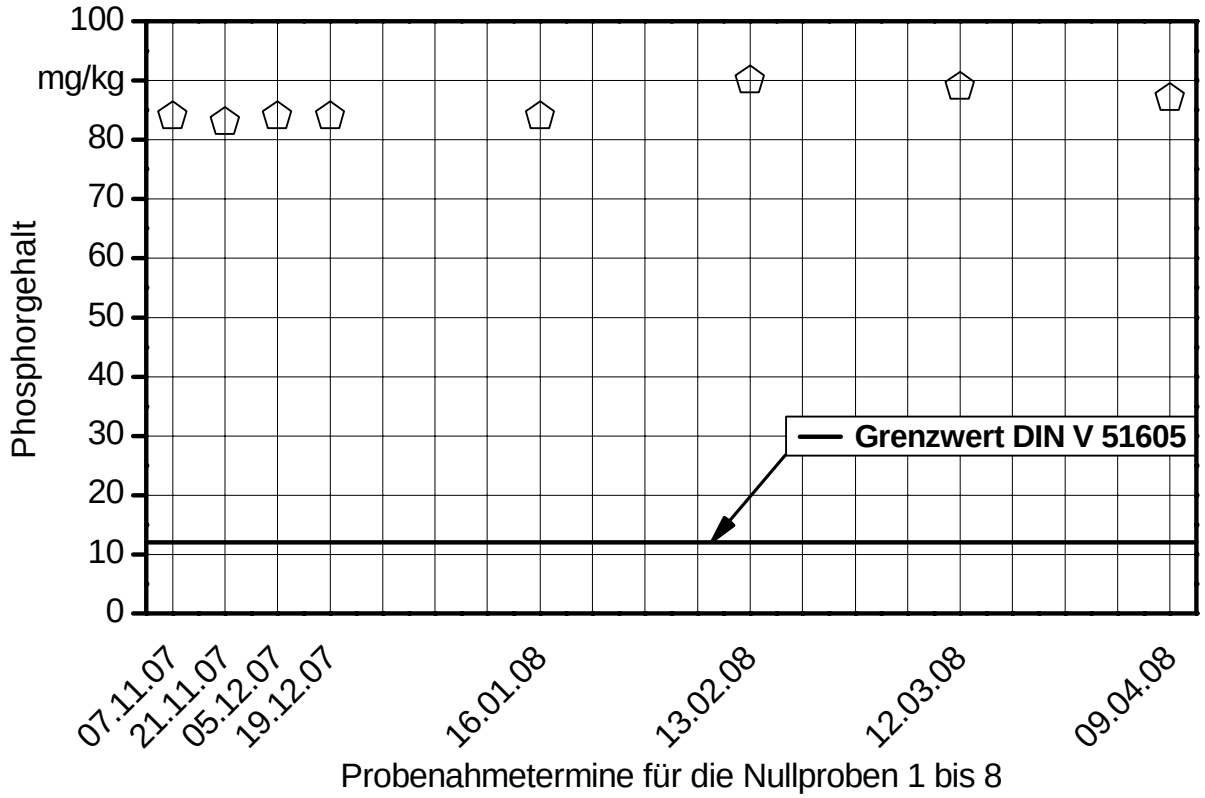


Abbildung 31: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Für das verwendete Öl wurde der Summengehalt an Calcium und Magnesium mit 45 bis 57 mg/kg bestimmt. Der Grenzwert nach DIN V 51605 wurde damit etwa dreifach überschritten. Für den Summengehalt an Calcium und Magnesium liegt wiederum ein hohes Ausgangsniveau vor und entsprechend Abbildung 32 ist eine geringfügige Schwankung der Analysewerte über den Versuchszeitraum hinweg zu beobachten. Wird die Präzision der angewandten Prüfmethode [25] mit einer Vergleichbarkeit von ± R mit 7,0 bis 8,8 mg/kg für die Analysewerte der Nullproben 1 bis 8 herangezogen, kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium als annähernd konstant betrachtet werden. Deshalb ist davon auszugehen, dass für alle Versuchsvarianten jeweils Öl von gleicher Qualität bereitgestellt werden konnte. Abbildung 32 zeigt die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8.

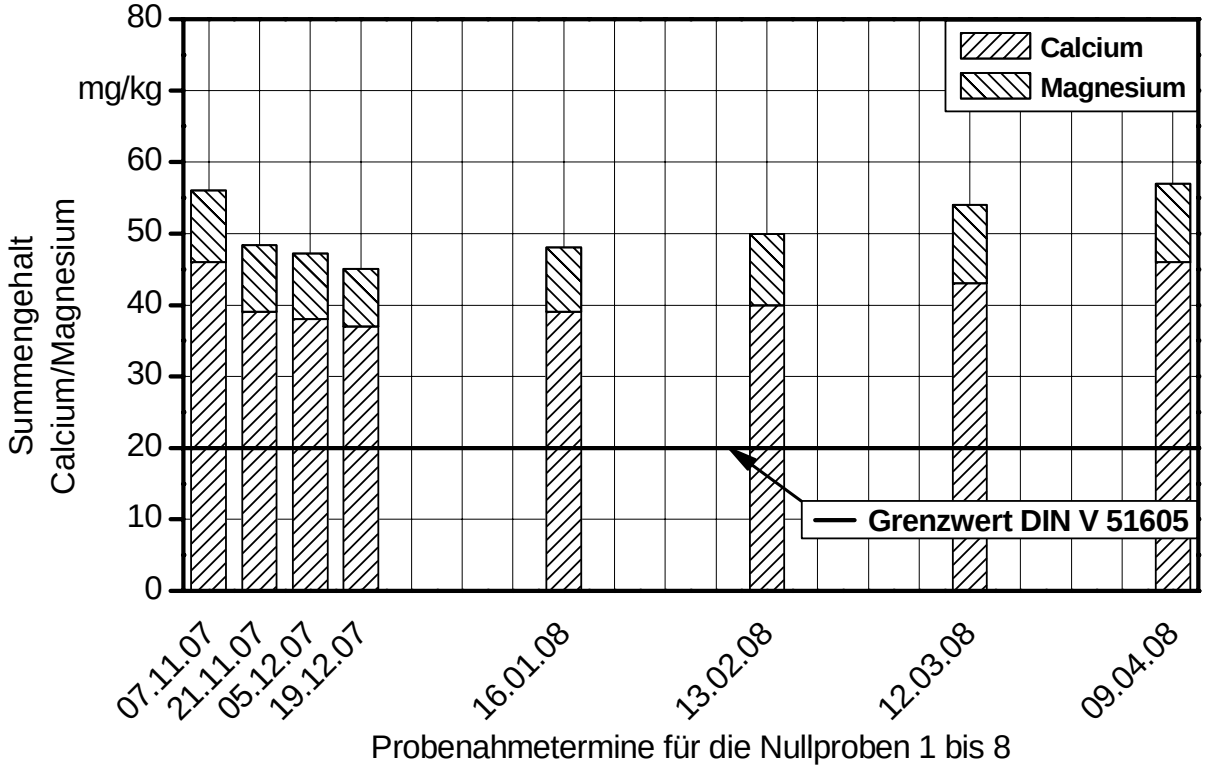


Abbildung 32: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.3 Säurezahl

Zu Beginn der Laborversuche steigt der Wert für die Säurezahl innerhalb von sechs Wochen ausgehend von 1,72 mg KOH/g annähernd bis zum Grenzwert nach DIN V 51605 an. Innerhalb der folgenden drei Monate pendelten sich die Analysewerte für die Säurezahl wieder auf geringem Niveau ein und bei der letzten Beprobung wurde wieder ein Wert knapp unter dem Grenzwert nach DIN V 51605 gemessen. Die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [22] liegt bei ± 0,06 mg KOH/g. Die Säurezahl schwankt zwischen 1,72 und 1,99 mg KOH/g. Für die Säurezahl lagen also während der Laborversuche unterschiedliche Ausgangswerte im Truböl vor, worauf bei der Interpretation der Analyseergebnisse zu achten ist. Die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8 sind in Abbildung 33 dargestellt.

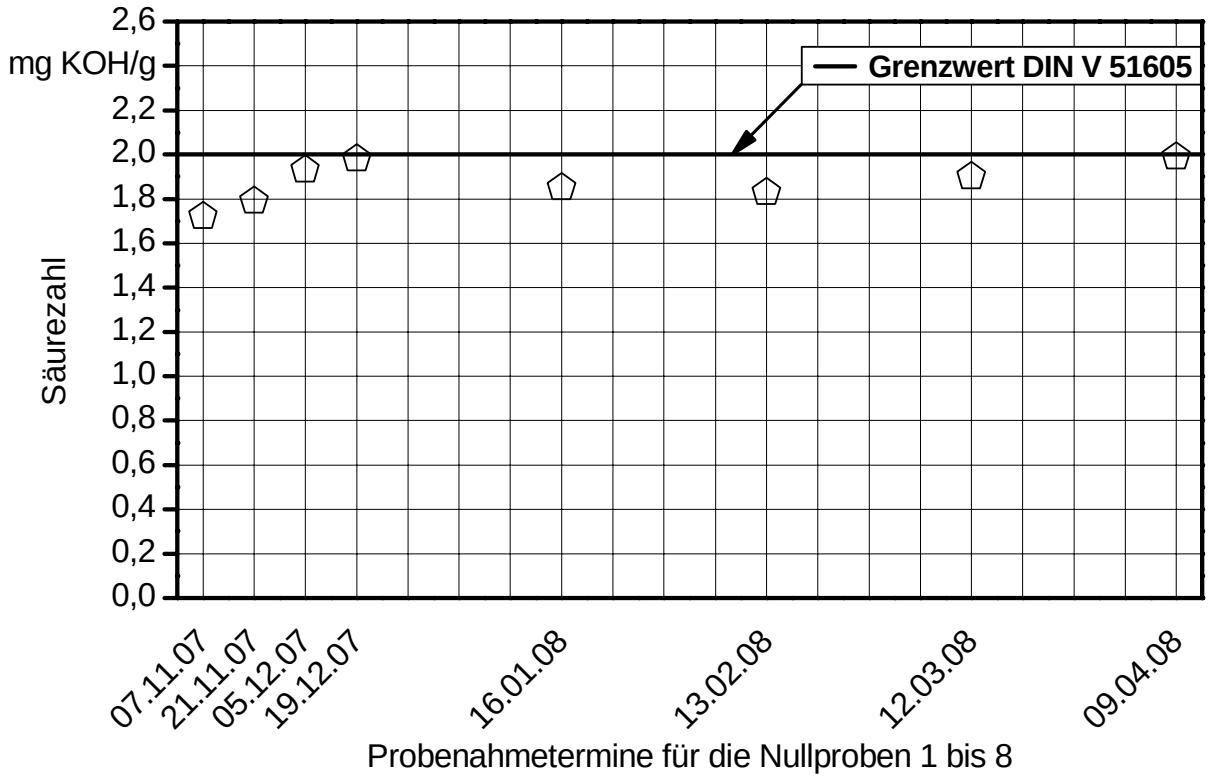


Abbildung 33: Säurezahl (DIN EN 14104) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.4 Oxidationsstabilität

Die Analysewerte für den Parameter Oxidationsstabilität des verwendeten Öls sind für den Zeitraum November 2007 bis März 2008 als konstant anzusehen (Nullproben 1 bis 7). Der Wert der letzten Beprobung im April 2008 fiel gemäß der Darstellung in Abbildung 34 auf 7,6 h stark ab. Die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [24] liegt bei ± 2,2 bis 3,6 h für die Analysewerte der Nullproben 1 bis 8. Der Grenzwert nach DIN V 51605 wurde zu jedem Zeitpunkt problemlos eingehalten. Mit Ausnahme der Nullprobe 8 ist das für die verschiedenen Versuchsvarianten bereitgestellte Öl hinsichtlich der Oxidationsstabilität qualitativ gleichwertig. Die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8 sind in Abbildung 34 dargestellt.

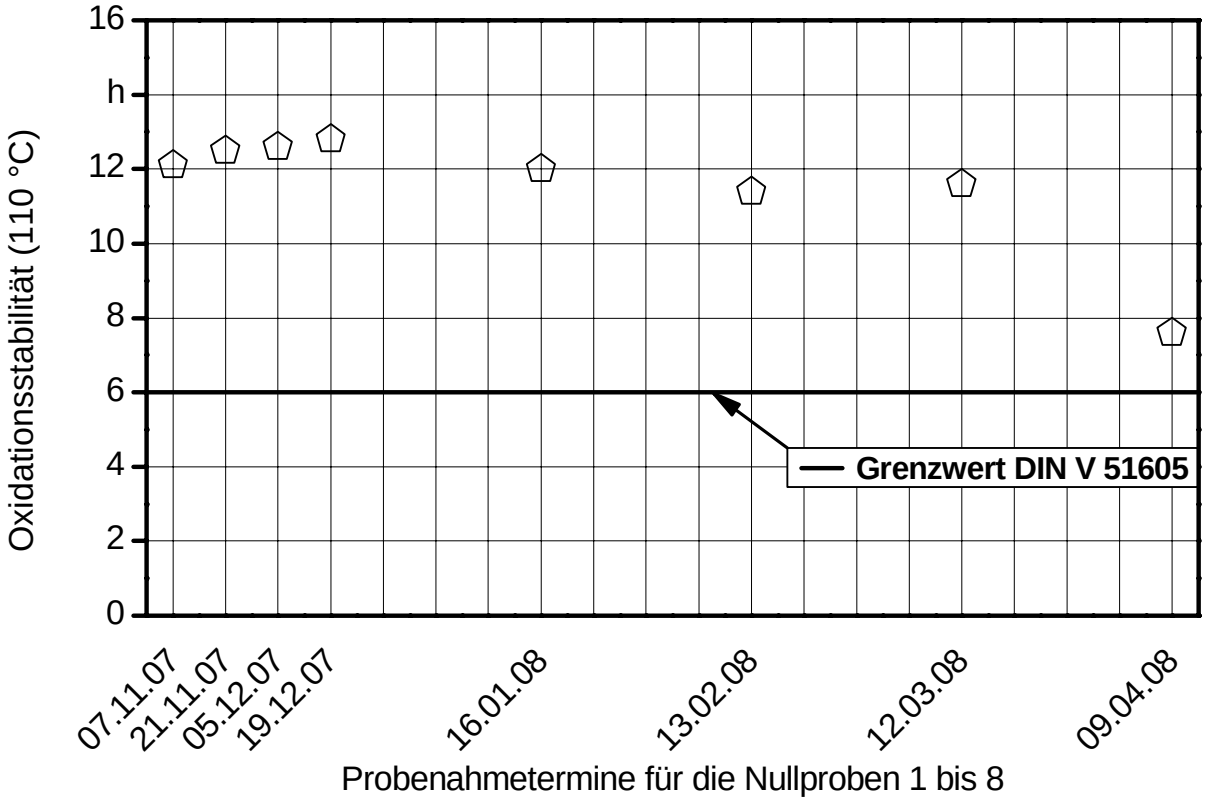


Abbildung 34: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.5 Wassergehalt

Das verwendete Öl weist vergleichsweise niedrige Wassergehalte von 50 bis 170 mg/kg auf. Die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [20] liegt bei ± 0,49 bis 0,90 mg/kg für die Analysewerte der Nullproben 1 bis 8. Der Grenzwert nach DIN V 51605 wurde zu jedem Zeitpunkt weit unterschritten. Für den Wassergehalt lagen während der Laborversuche unterschiedliche Ausgangswerte im Truböl vor. Die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8 sind in Abbildung 35 dargestellt.

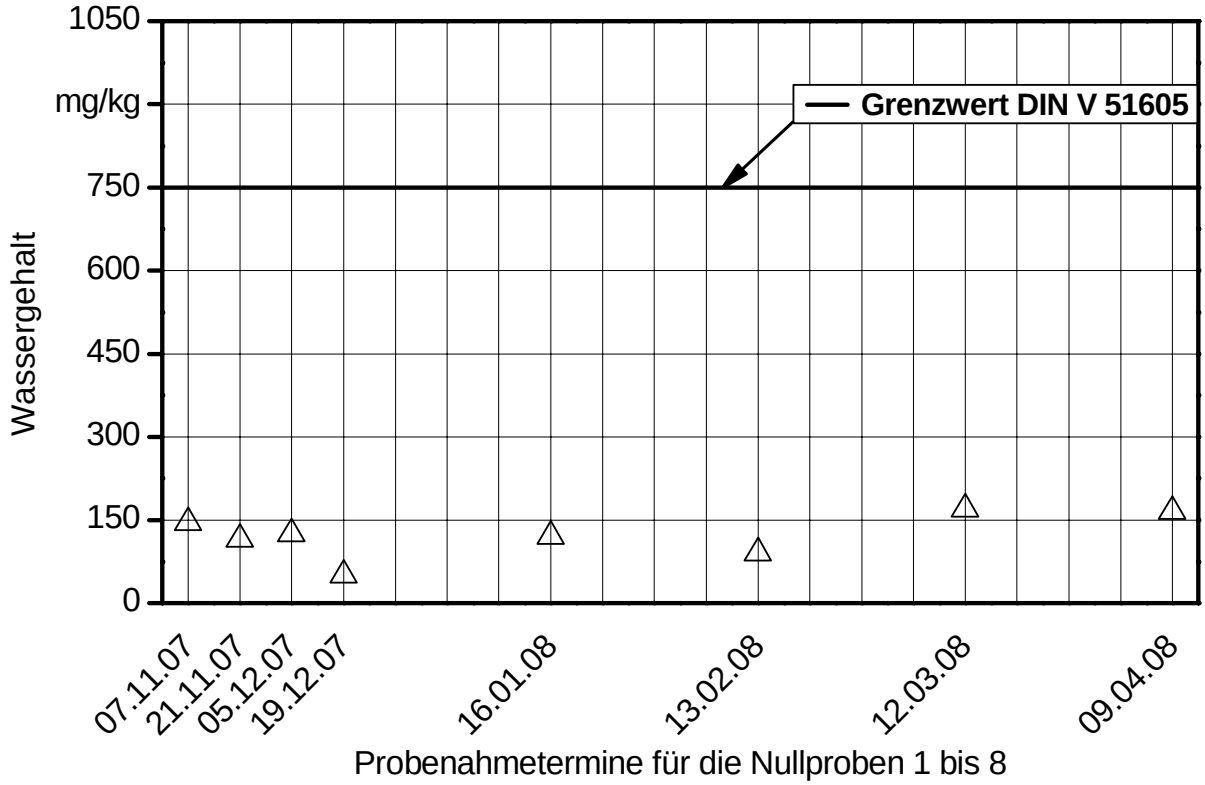


Abbildung 35: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.6 Aschegehalt

Für das verwendete Öl wurde der Aschegehalt mit 0,017 bis 0,030 Masse-% bestimmt, womit der nach DIN V 51605 geforderte Grenzwert von 0,010 Masse-% jeweils sehr deutlich überschritten wurde. Die Analysewerte schwanken über den Versuchszeitraum hinweg relativ stark. Für die angewandte Prüfmethode [21] wird die Vergleichbarkeit R mit ± 0,005 Masse-% angegeben. Die Schwankung der Analysewerte ist nicht erklärbar. Abbildung 36 zeigt die Analysewerte für die Nullproben 1 bis 8.

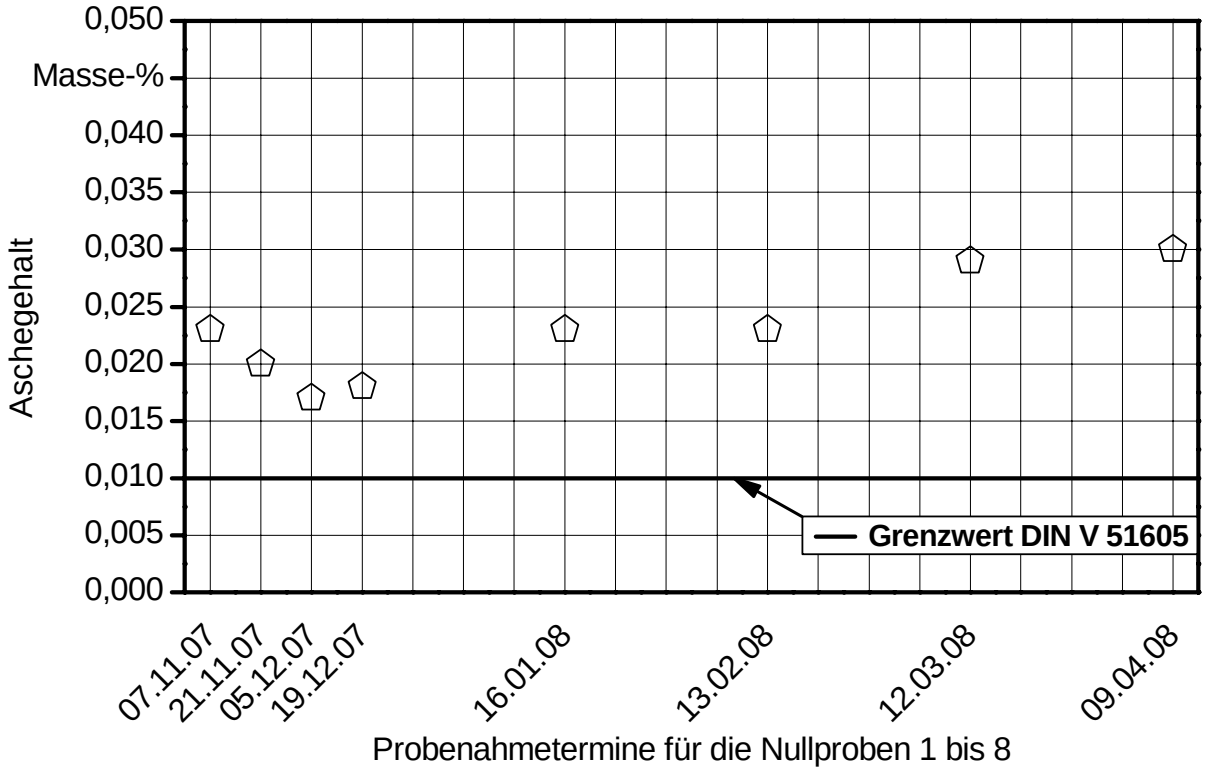


Abbildung 36: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

5.1.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der Nullproben des Öls nachgewiesen werden.

Tabelle 28: Per Elementscreening mittels ICP-OES im verwendeten Öl nicht nachweisbare Elemente

Element	**Messung mittels ICP-OES, als**	**Einheit**	**Nachweisgrenze**
Aluminium	Al	mg/kg	unter 1
Barium	Ba	mg/kg	unter 0,5
Beryllium	Be	mg/kg	unter 1
Blei	Pb	mg/kg	unter 0,5
Bor	B	mg/kg	unter 2
Cadmium	Cd	mg/kg	unter 0,2
Chrom	Cr	mg/kg	unter 0,5
Kobalt	Co	mg/kg	unter 0,5
Lithium	Li	mg/kg	unter 0,5
Mangan	Mn	mg/kg	unter 0,5
Molybdän	Mo	mg/kg	unter 0,5
Nickel	Ni	mg/kg	unter 0,5
Schwefel	S	mg/kg	unter 5
Silicium	Si	mg/kg	unter 1
Titan	Ti	mg/kg	unter 0,5
Wismut	Bi	mg/kg	unter 2
Zinn	Sn	mg/kg	unter 2

In einzelnen Proben wurden die Elemente Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium und Zink per Elementscreening mittels ICP-OES nachgewiesen.

5.1.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

Tabelle 29 zeigt zusammenfassend die Gehalte einzelner Elemente und den Aschegehalt in den Nullproben 1 bis 8.

Tabelle 29: Analyseergebnisse der Nullproben 1 bis 8 „Dokumentation der Ölqualität des Versuchsöls im Labor“

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
Nullprobe 1	84	46	10	0,023	3,6	x	0,5	0,5	x
Nullprobe 2	83	39	9,4	0,020	1,0	4,3	x	x	x
Nullprobe 3	84	38	9,2	0,017	1,6	x	0,5	x	x
Nullprobe 4	84	37	8,1	0,018	1,3	1,9	x	x	x
Nullprobe 5	84	39	9,0	0,023	3,0	x	0,6	0,6	0,8
Nullprobe 6	90	40	9,9	0,023	6,4	3,0	x	x	x
Nullprobe 7	89	43	11	0,029	1,5	x	x	x	0,7
Nullprobe 8	87	46	11	0,030	2,0	x	x	x	x

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

5.1.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Entsprechend der durchgeführten Analysen kann davon ausgegangen werden, dass für die Laborversuche hinsichtlich der Zielgrößen Phosphor, Calcium und Magnesium Öl von gleicher Qualität verwendet wurde. Mit Ausnahme der Nullprobe 8 ist das für die verschiedenen Versuchsvarianten bereitgestellte Öl hinsichtlich der Oxidationsstabilität qualitativ gleichwertig. Für den Wassergehalt und die Säurezahl lagen unterschiedliche Ausgangswerte im Truböl vor, worauf bei der Interpretation der Analyseergebnisse zu achten ist. Der nach DIN V 51605 geforderte Grenzwert für den Aschegehalt wurde sehr deutlich überschritten, die Analysewerte schwanken über den Versuchszeitraum hinweg relativ stark. In einzelnen Proben wurden die Elemente Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium und Zink per Elementscreening nachgewiesen. Anhand der ermittelten Ausgangsqualität des Versuchsöls kann der Effekt der Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. Zitronensäure im Labor beurteilt werden.

5.2 Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.2.2 und Kapitel 4.6.2 im Zeitraum 08.11.2007 bis 13.11.2007 konditioniert und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.2.1 Phosphorgehalt

Der analysierte Phosphorgehalt im verwendeten Öl dieser Versuchsreihe liegt zwischen 79 und 92 mg/kg. Nachdem die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [23] für diese Analysewerte mit ± 15,2 bis 17,7 mg/kg ermittelt wurde, kann der Phosphorgehalt dieser Versuchsreihe als konstant angesehen werden. Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat keinen Einfluss auf den Phosphorgehalt des Öls. Die zugehörigen Analysewerte sind in Abbildung 37 dargestellt.

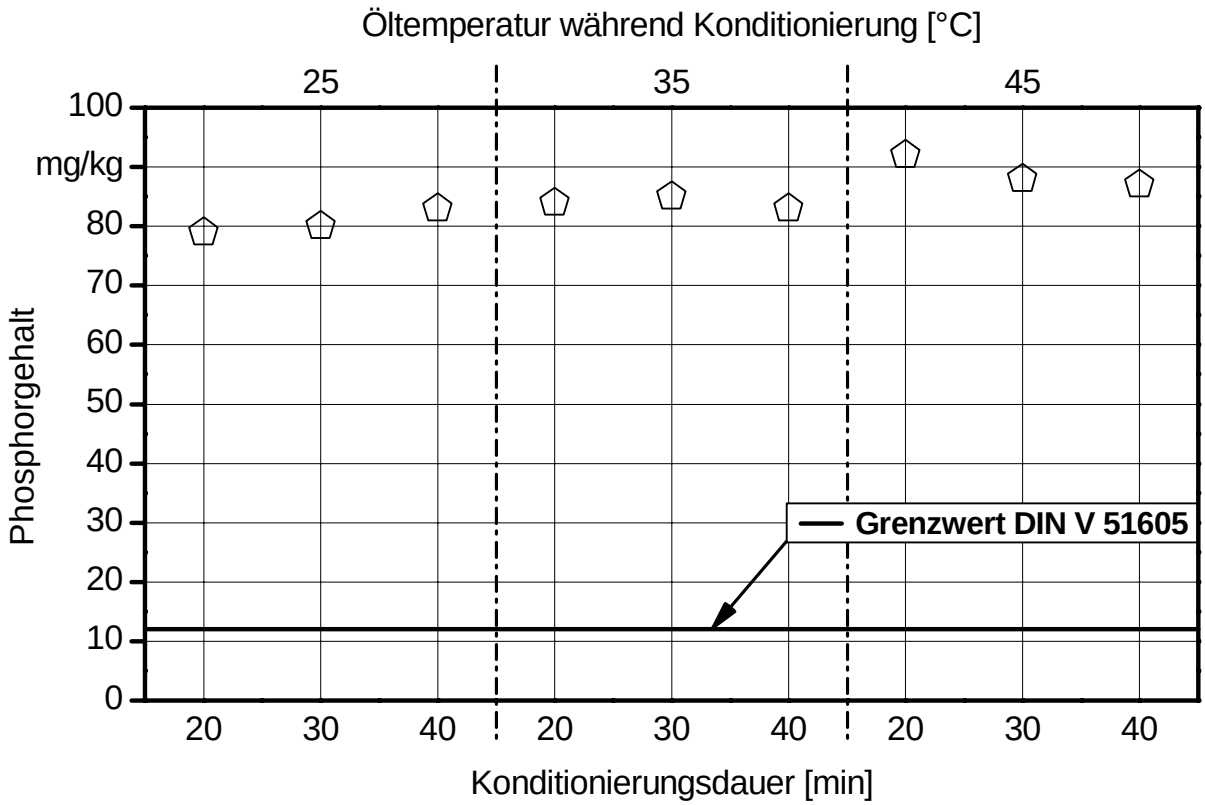


Abbildung 37: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

In dieser Versuchsreihe wurde für das verwendete Öl der Summengehalt an Calcium und Magnesium mit 47 bis 52 mg/kg bestimmt. Die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [25] liegt bei ± 7,3 bis 8,0 mg/kg. Der Summengehalt an Calcium und Magnesium kann somit als konstant betrachtet werden. Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat also keinen Einfluss auf den Summengehalt an Calcium und Magnesium des Öls. Abbildung 38 zeigt die entsprechenden Analysewerte.

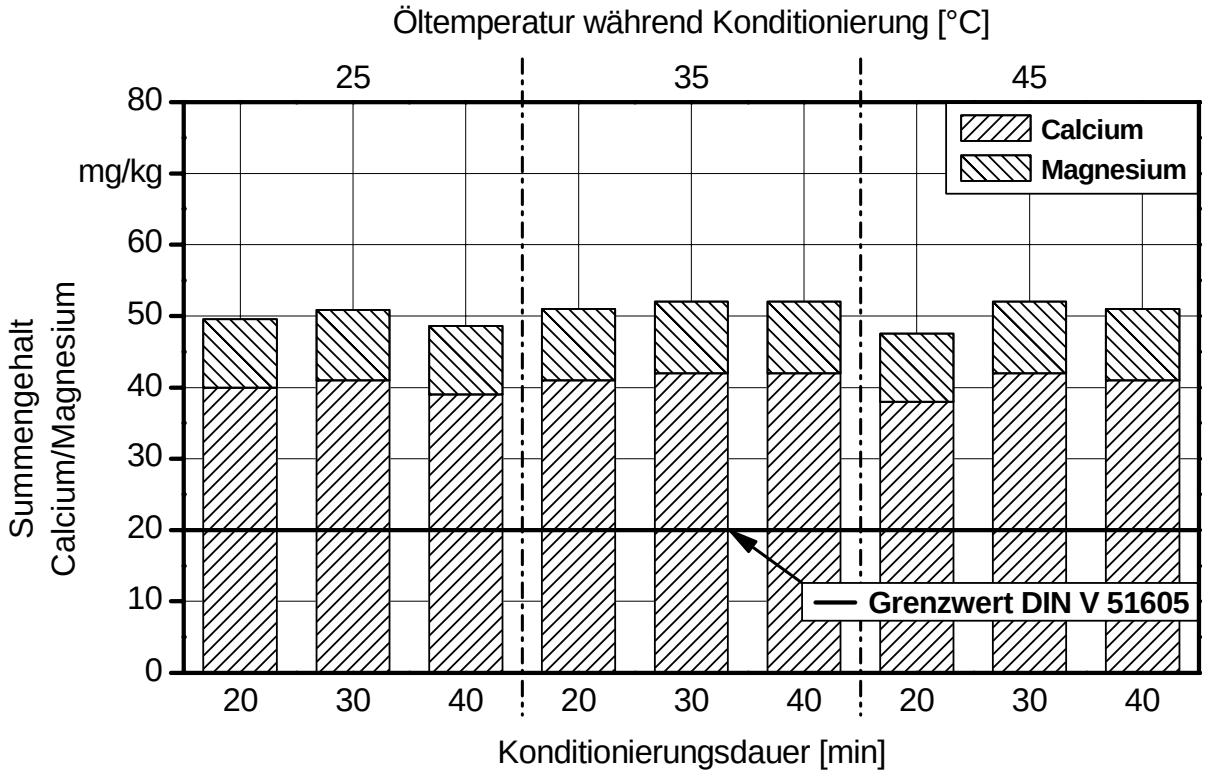


Abbildung 38: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.3 Säurezahl

Für das verwendete Öl wurden in dieser Versuchsreihe für die Säurezahl Werte zwischen 1,67 und 1,78 mg KOH/g bestimmt. Diese Analysewerte können angesichts einer Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [22] von ± 0,06 mg KOH/g als konstant angesehen werden. Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat auf die Säurezahl des Öls keinen Einfluss. Die Analysewerte sind in Abbildung 39 dargestellt.

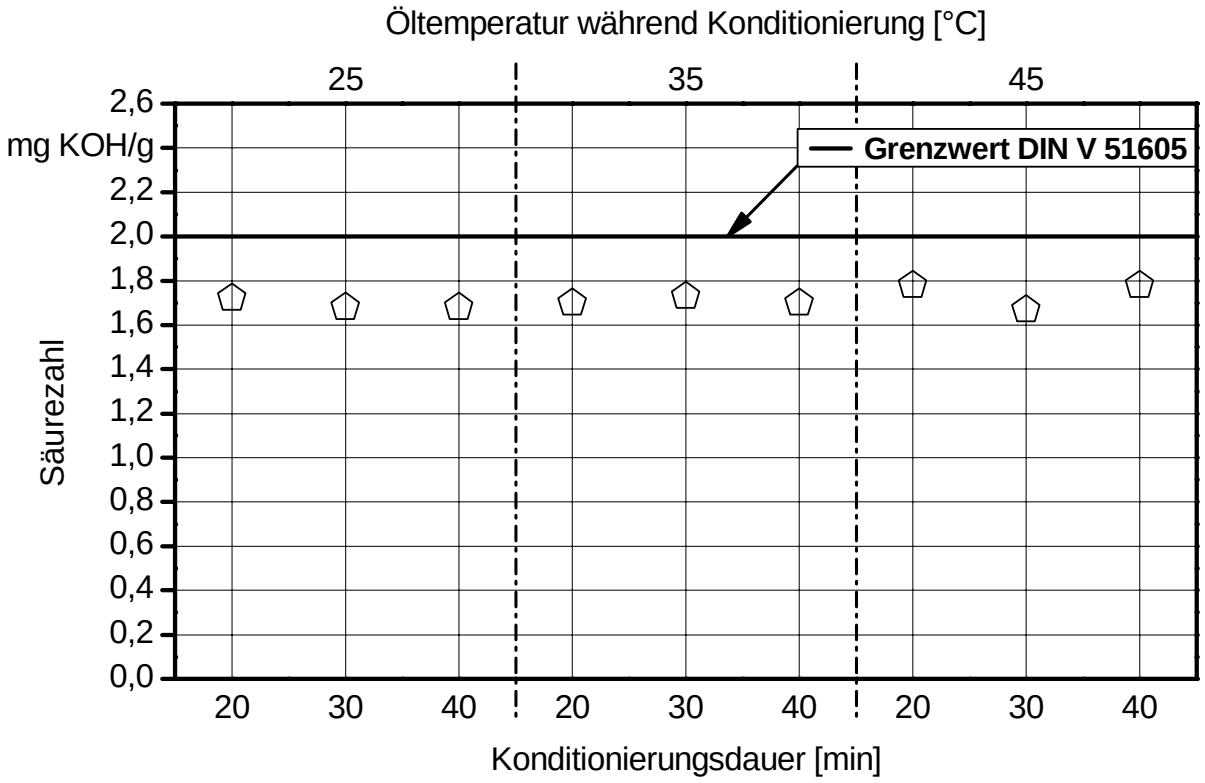


Abbildung 39: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.4 Oxidationsstabilität

Die Analysewerte für den Parameter Oxidationsstabilität des verwendeten Öls liegen in dieser Versuchsreihe bei 11,7 bis 12,9 h. Für die Analysewerte dieser Nullproben wurde die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [24] mit ± 3,3 bis 3,6 h ermittelt. Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat keinen Einfluss auf die Oxidationsstabilität des Öls. Die Analysewerte sind in Abbildung 40 dargestellt.

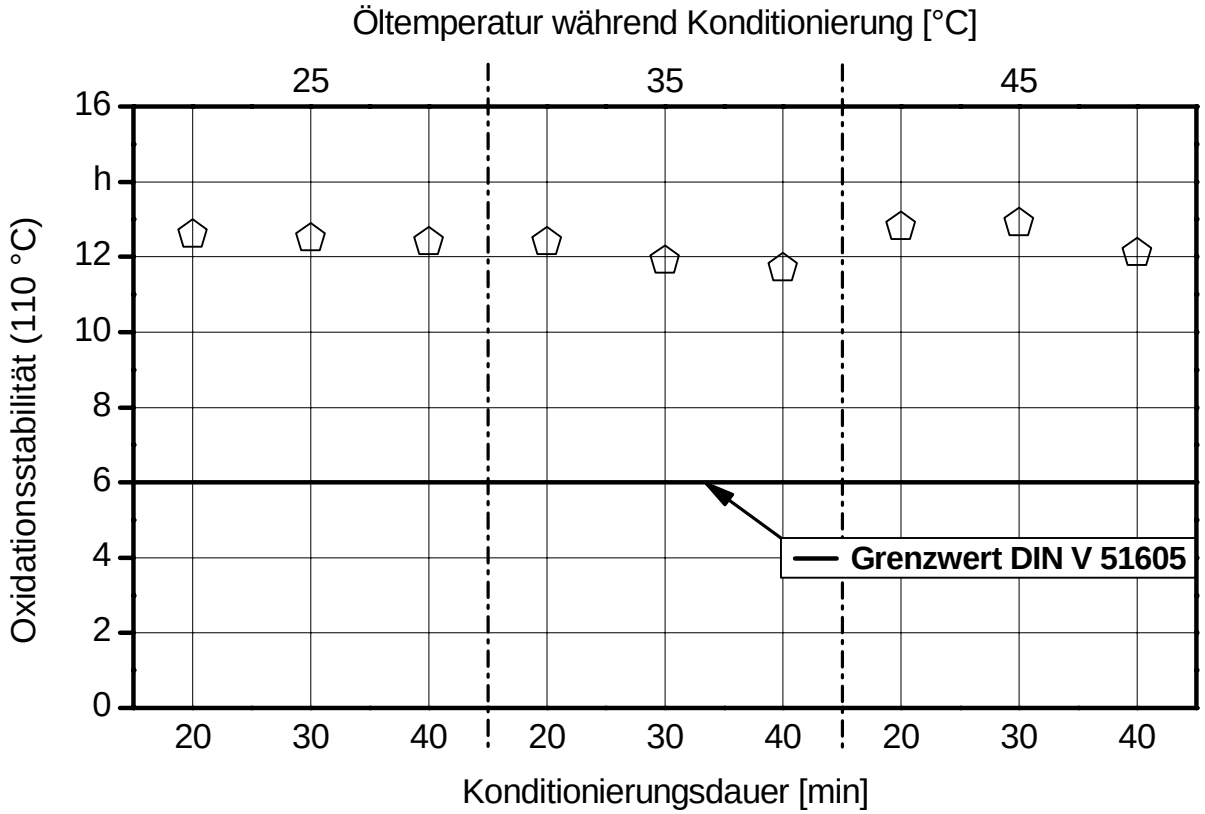


Abbildung 40: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.5 Wassergehalt

Die Analysewerte für den Wassergehalt des verwendeten Öls liegen in dieser Versuchsreihe bei 110 bis 190 mg/kg. Durch die vorgenommene Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer sind Veränderungen beim Wassergehalt im Öl festzustellen. Mit zunehmender Konditionierungsdauer sinkt der Wassergehalt im Öl, allerdings ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Öltemperatur während der Konditionierung. Die Steigerung der Öltemperatur von 25 über 35 auf 45 °C bleibt ohne Effekt auf den Wassergehalt im Öl. Für die Analysewerte wurde die Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [20] mit ± 0,7 bis 0,9 mg/kg ermittelt. Die Analysewerte sind in Abbildung 41 dargestellt.

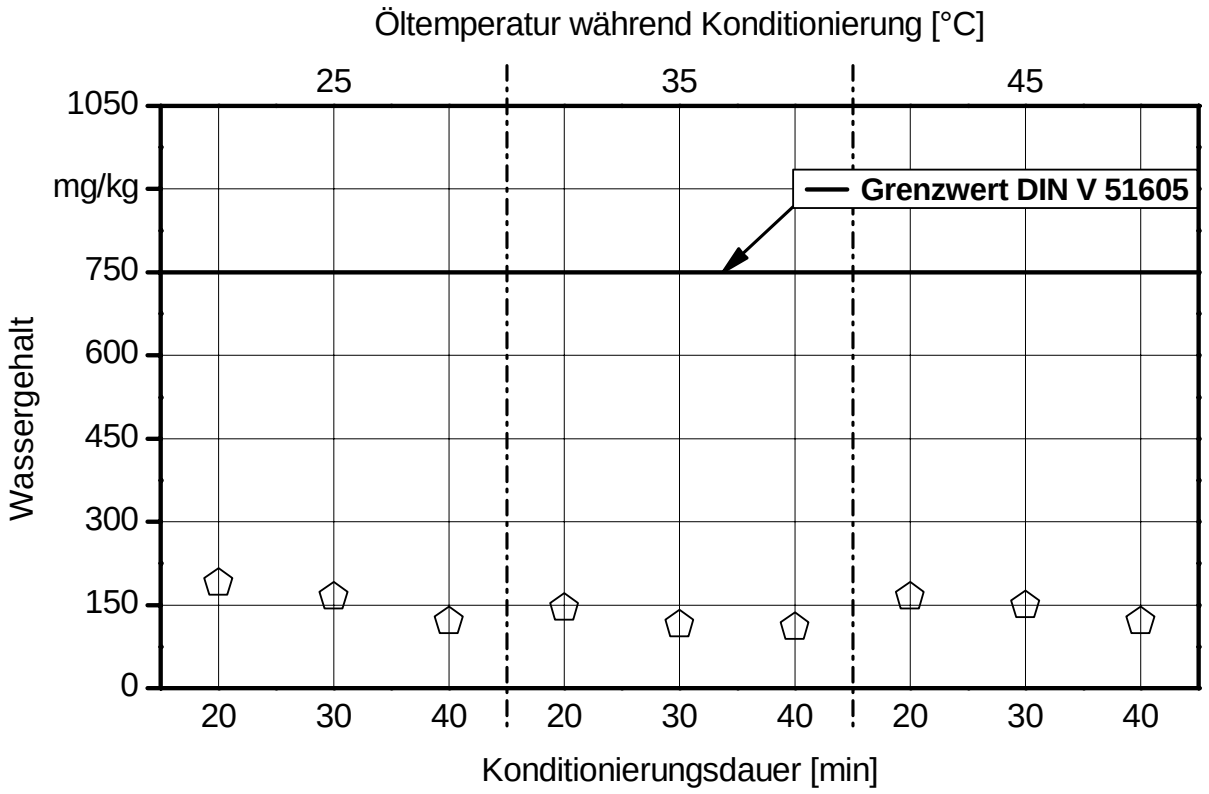


Abbildung 41: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.6 Aschegehalt

Der Aschegehalt wurde mit 0,023 bis 0,026 Masse-% für das verwendete Öl in dieser Versuchsreihe ermittelt. Für die angewandte Prüfmethode [21] wird die Vergleichbarkeit R mit ± 0,005 Masse-% angegeben. Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat demnach auf den Aschegehalt des Öls keinen Einfluss. Die Analysewerte sind in Abbildung 42 dargestellt.

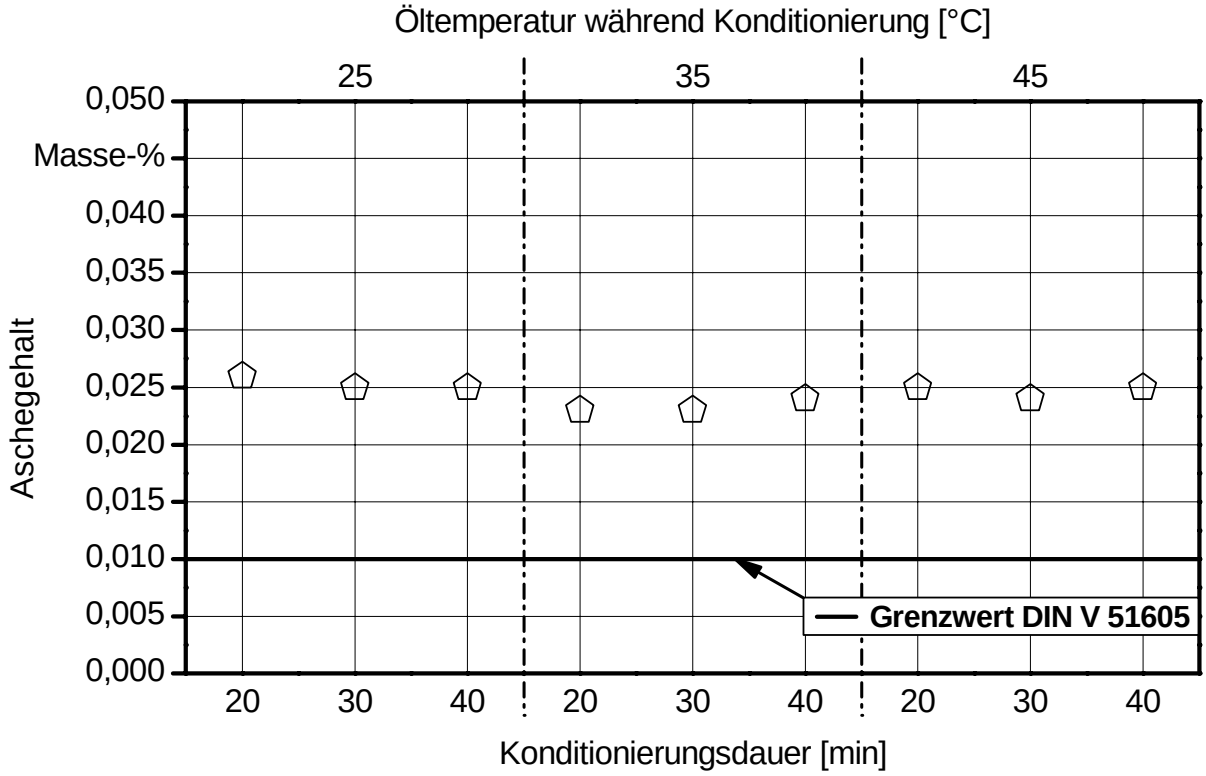


Abbildung 42: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

5.2.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.2.2 im verwendeten Öl nachgewiesen werden.

Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat keinen Einfluss auf die Gehalte von Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer und Zink im Öl.

5.2.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

Tabelle 30 zeigt zusammenfassend die Gehalte einzelner Elemente und den Aschegehalt für Ölproben, die für unterschiedliche Zeiten auf bestimmte Temperaturniveaus erwärmt wurden.

Tabelle 30: Analyseergebnisse der Ölproben „Konditionierung von Rapsöl bei verschiedenen Temperaturen im Labor“

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
25 °C – 20 min	79	40	9,6	0,026	3,5	x	0,8	x	x
25 °C – 30 min	80	41	9,8	0,025	3,6	x	x	0,5	x
25 °C – 40 min	83	39	9,6	0,025	3,5	x	x	0,6	x
35 °C – 20 min	84	41	10	0,023	3,7	x	x	0,6	x
35 °C – 30 min	85	42	10	0,023	3,9	x	x	x	x
35 °C – 40 min	83	42	10	0,024	4,0	x	x	0,5	x
45 °C – 20 min	92	38	9,5	0,025	3,9	x	x	x	x
45 °C – 30 min	88	42	10	0,024	4,0	x	x	x	x
45 °C – 40 min	87	41	10	0,025	4,2	x	x	x	x

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

Ein Einfluss der Temperatur und der Dauer der Konditionierung auf die untersuchten Qualitätsparameter im Versuchsöl kann entsprechend der Analyseergebnisse ausgeschlossen werden.

5.2.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Die Konditionierung des Öls bei verschiedenen Temperaturen für eine unterschiedliche Dauer hat keinen Einfluss auf die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl bzw. die Parameter Säurezahl, Oxidationsstabilität und Aschegehalt. Die Gehalte an Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer und Zink im Öl werden ebenfalls nicht beeinflusst. Dagegen sind durch die vorgenommene Konditionierung des Öls Veränderungen beim Wassergehalt im Öl festzustellen. Mit zunehmender Konditionierungsdauer sinkt der Wassergehalt im Öl, allerdings ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Öltemperatur während der Konditionierung. Die Steigerung der Öltemperatur von 25 über 35 auf 45 °C bleibt ohne Effekt auf den Wassergehalt im Öl. Die geplante Konditionierung beeinträchtigt die Qualität des Öls für die Zuschlagstoffbehandlung im Labor nicht.

5.3 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.2.2, Kapitel 4.2.3 und Kapitel 4.6.2 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Aus organisatorischen Gründen musste diese Versuchsreihe für die einzelnen Zuschlagstoffe zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt werden. Die Zuordnung der Versuchstage zu den Zuschlagstoffen ist in Tabelle 31 aufgeführt. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

Tabelle 31: Zeitpunkte der Ölbehandlung für die Zuschlagstoffe KG1 bis BEM im Rahmen der Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor

Zuschlagstoff	Zeitpunkt der Ölbehandlung
KG1	13.11.2007, 14.11.2007
KG2	15.11.2007, 16.11.2007
SG1	19.11.2007, 20.11.2007
SG2	21.11.2007, 22.11.2007
SG3	15.01.2008, 16.01.2008
CE1	22.11.2007, 03.12.2007, 04.12.2007
CE2	05.12.2007, 06.12.2007
BE1	06.12.2007, 10.12.2007
BE2	11.12.2007, 12.12.2007
BEM	07.02.2008

Die Gesamtverschmutzung der jeweils gereinigten Öle dieser Variante konnte mit 3 bis 12 mg/kg stets unter dem Grenzwert von 24 mg/kg gemäß DIN V 51605 eingestellt werden. Die Behandlung des verwendeten Öls mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM hat keinen negativen Effekt auf das erzielbare Ergebnis beim Kennwert Gesamtverschmutzung. Das eingesetzte Verfahren zur Fest/Flüssig-Trennung zeigt sich für die Versuchsdurchführung als geeignet. Die Ergebnisse für die Gesamtverschmutzung sind in Abbildung 43 dargestellt.

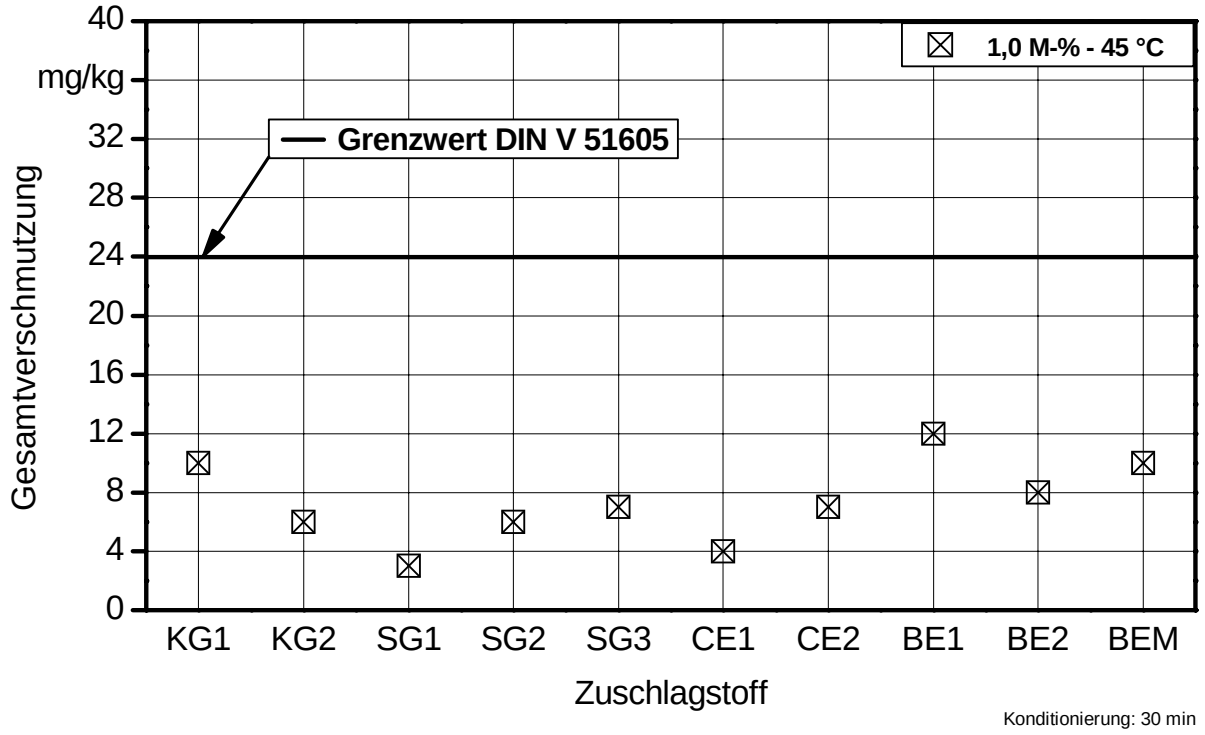


Abbildung 43: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

5.3.1 Phosphorgehalt

Mit den Silicagelen SG1 und SG2 konnte jeweils mit einer Beladung von 1,0 Masse-% der Phosphorgehalt des Öls gegenüber den Nullproben auf 26 bzw. 27 mg/kg und 16 bzw. 14 mg/kg zwar deutlich abgesenkt werden, angesichts des hohen Ausgangsgehaltes jedoch nicht unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605. Mit der Cellulose CE1 wird in einer Konzentration von 1,0 Masse-% und bei einer Öltemperatur von 45 °C etwa eine Halbierung des Phosphorgehalts erreicht. Mit den Bleicherden BE1 und BE2, dem Silicagel SG3 sowie der Bleicherdemischung BEM ist mit einer Beladung von 1,0 Masse-% und 45 °C Öltemperatur ebenfalls eine Absenkung des Phosphorgehalts feststellbar, allerdings in geringerem Umfang. Mit den Kieselguren KG1 und KG2 kann der Phosphorgehalt in dieser Versuchsreihe nicht bzw. kaum beeinflusst werden. Der erkennbare positive Effekt der höheren Zuschlagstoffkonzentration bei höherer Temperatur (SG2, SG3, CE1, BE1, BE2, BEM) gilt für die Kieselguren KG1 und KG2 nicht. Die Öltemperatur von 25 °C erscheint bei der Zuschlagstoffkonzentration von 0,2 Masse-% bei den Silicagelen SG1, SG2 und SG3, den Bleicherden BE1 und BE2 und der Bleicherdemischung BEM für die beabsichtigte Absenkung des Phosphorgehaltes im Öl vorteilhafter als die Öltemperatur von 45 °C, wobei dies angesichts der erreichten Absolutwerte von Phosphor unbedeutend ist. Die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Phosphorgehalt sind in Abbildung 44 dargestellt.

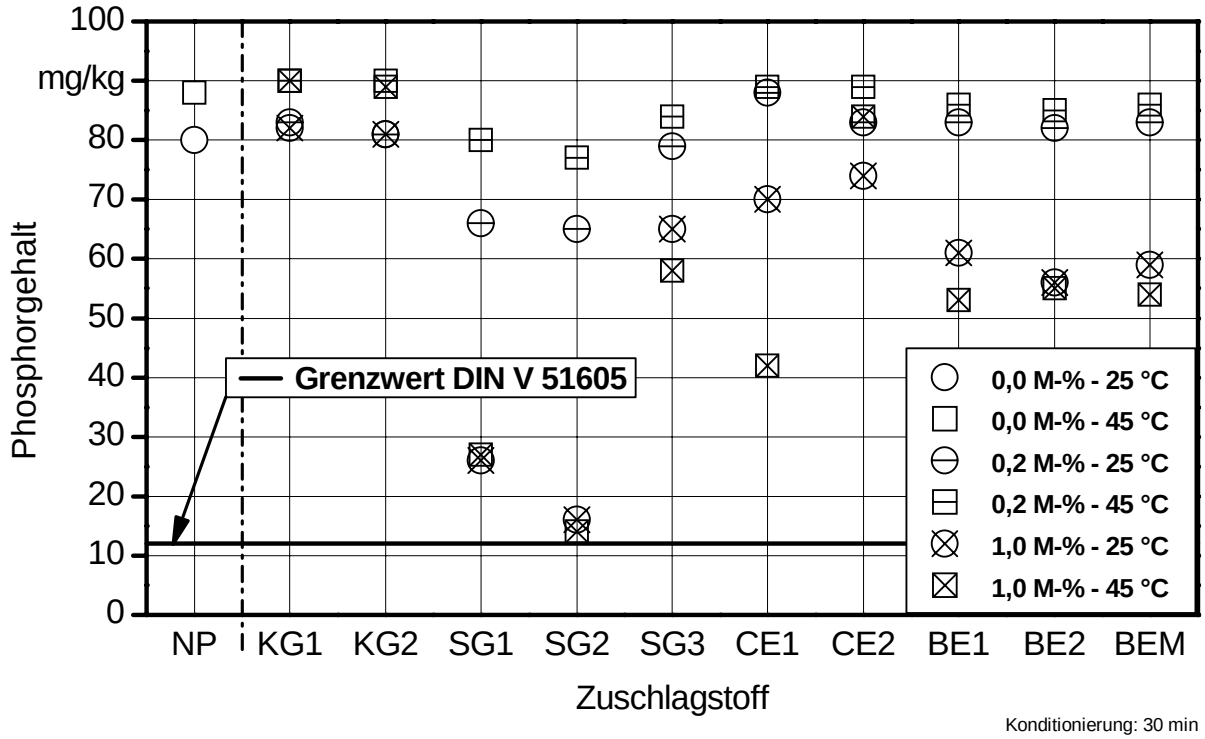


Abbildung 44: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

5.3.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Der Summengehalt an Calcium und Magnesium kann in der angestellten Versuchsreihe nur mit dem Silicagel SG2 bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% unter den Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Mit den Kieselguren KG1 und KG2, dem Silicagel SG3 und den Cellulosen CE1 und CE2 kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium in dieser Versuchsreihe nicht bzw. kaum beeinflusst werden. Mit dem Silicagel SG1 wird mit 1,0 Masse-% etwa eine Halbierung des Summengehalts an Calcium und Magnesium erreicht, der Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605 kann allerdings nicht unterschritten werden. Die Bleicherden BE1 und BE2 und die Bleicherdemischung BEM ermöglichen bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% nur eine geringe Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium. Der beim Parameter Phosphor erkennbare positive Effekt der höheren Zuschlagstoffkonzentration bei höherer Temperatur auf die Absenkung des Elementgehalts ist bei Calcium und Magnesium weniger stark ausgeprägt und nur bei den Silicagelen SG1, SG2 und SG3, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM feststellbar. Die Öltemperatur von 25 °C erscheint bei der Zuschlagstoffkonzentration von 0,2 Masse-% bei den Silicagelen SG1, SG2 und SG3 für die beabsichtigte Absenkung des Summengehaltes an Calcium und Magnesium im Öl vorteilhafter als die Öltemperatur von 45 °C, wobei dies angesichts der erreichten Absolutwerte des Summengehaltes an Calcium und Magnesium unbedeutend ist. Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Summengehalt an Calcium und Magnesium.

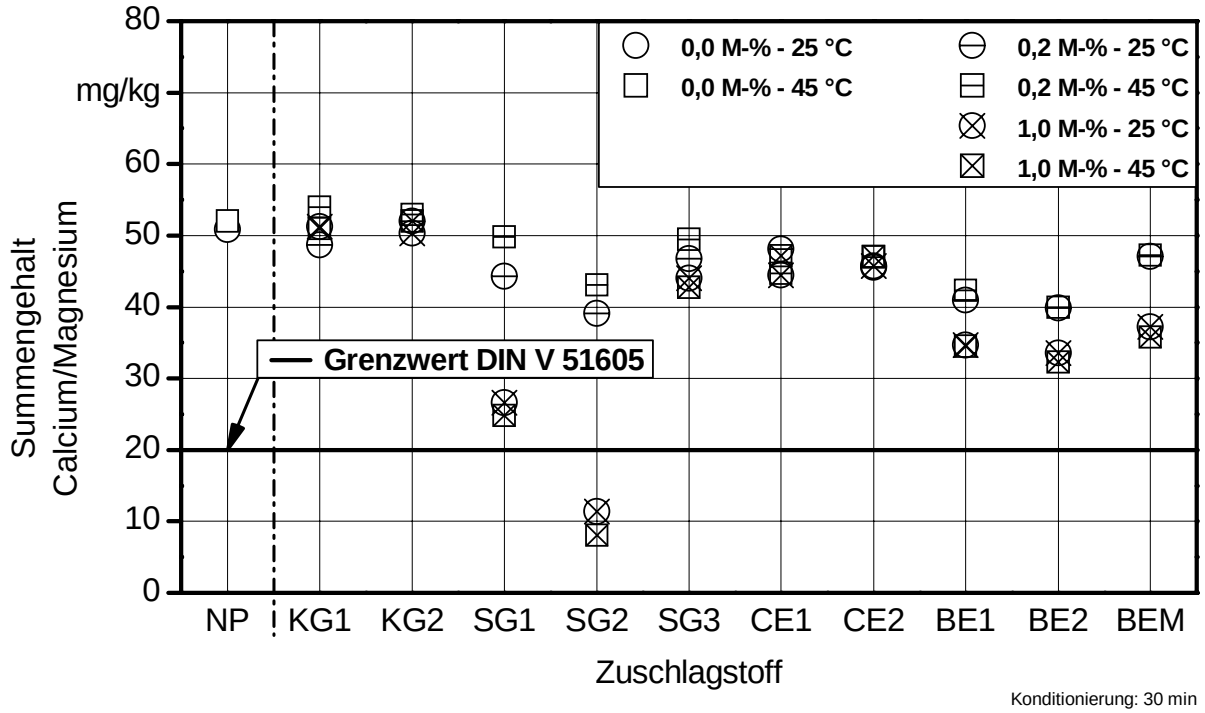


Abbildung 45: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

5.3.3 Säurezahl

Die Analyseergebnisse des Kennwertes Säurezahl für die mit den Zuschlagstoffen behandelten Öle sind in Abbildung 46 dargestellt und bewegen sich zwischen 1,67 mg KOH/g und 1,99 mg KOH/g – den Analysewert von 1,08 mg KOH/g für SG2 1,0 M-% – 45 °C ausgenommen. Dieser geringe Wert ist nicht erklärbar. Der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 wird bei keiner der durchgeführten Varianten überschritten.

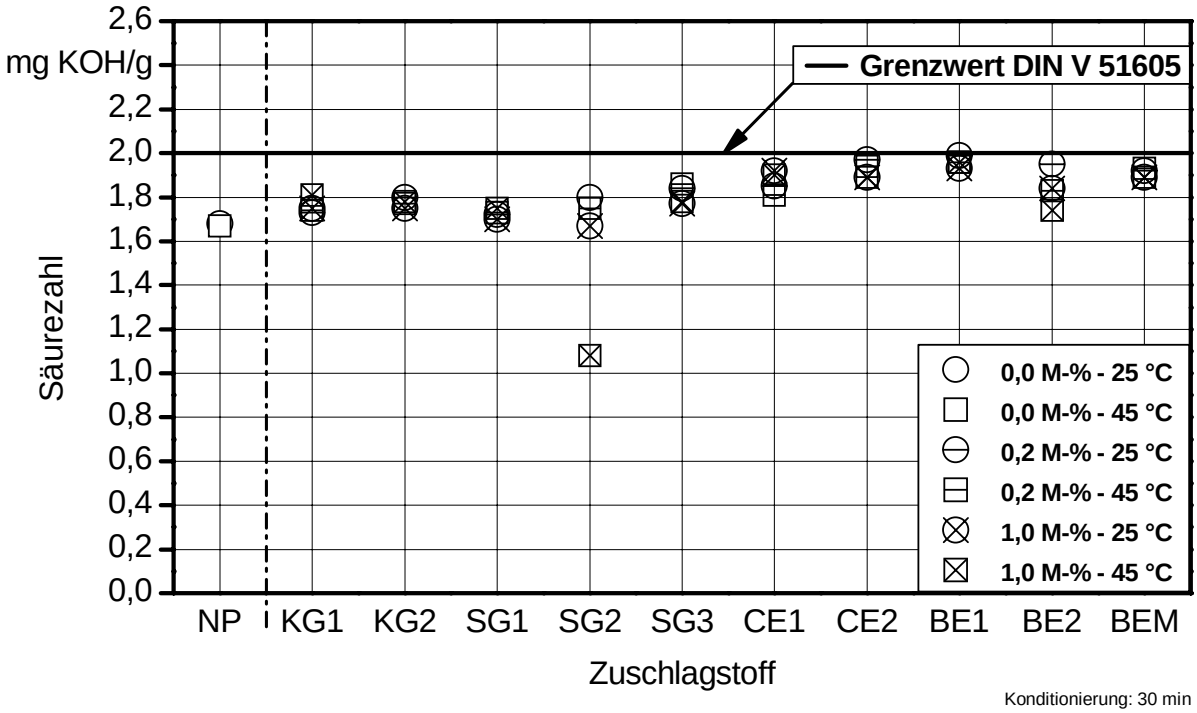


Abbildung 46: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

Die Versuchsreihe musste, wie bereits erwähnt, aus organisatorischen Gründen zu verschiedenen Zeitpunkten durchgeführt werden (vgl. Tabelle 31). Die bei 25 und 45 °C ohne Zuschlagstoffe am 08.11.2007 und 09.11.2007 konditionierten Öle weisen Säurezahlen von 1,68 mg KOH/g und 1,67 mg KOH/g auf. Für die Nullproben 1 bis 6 im zugehörigen Versuchszeitraum vom 13.11.2007 bis 07.02.2008 wurden Säurezahlen von 1,72 mg KOH/g bis 1,98 mg KOH/g analysiert. Nachdem die Säurezahlen für die mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM behandelten Öle zwischen 1,67 mg KOH/g und 1,99 mg KOH/g schwanken ist davon auszugehen, dass die Säurezahl aufgrund der durchgeführten Behandlungen mit Zuschlagstoffen nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst wird.

5.3.4 Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität wird den Ergebnissen zufolge durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% tendenziell verringert. Die Cellulose CE1 stellt hierbei eine Ausnahme dar. Mit den Silicagelen SG2 und SG3 ist bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% eine vergleichsweise deutliche Absenkung der Oxidationsstabilität zu beobachten. Mit Silicagel SG1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM wird bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% ebenfalls die Oxidationsstabilität verringert. Bei den Kieselguren KG1 und KG2, der Cellulose CE2 und der Bleicherde BE1 kommt es zu einer geringeren Absenkung der Oxidationsstabilität. Teilweise ist bereits bei einer Konzentration von 0,2 Masse-% mit den Silicagelen SG2 und SG3 sowie der Bleicherdemischung BEM eine negative Beeinflussung der Oxidationsstabilität feststellbar. Der Grenzwert von 6,0 h gemäß DIN V 51605 wird bei keiner der durchgeführten Varianten unterschritten. Abbildung 47 zeigt die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität. Durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen werden vermutlich natürliche Anitoxidantien wie z. B. Tocopherole aus dem Öl entfernt.

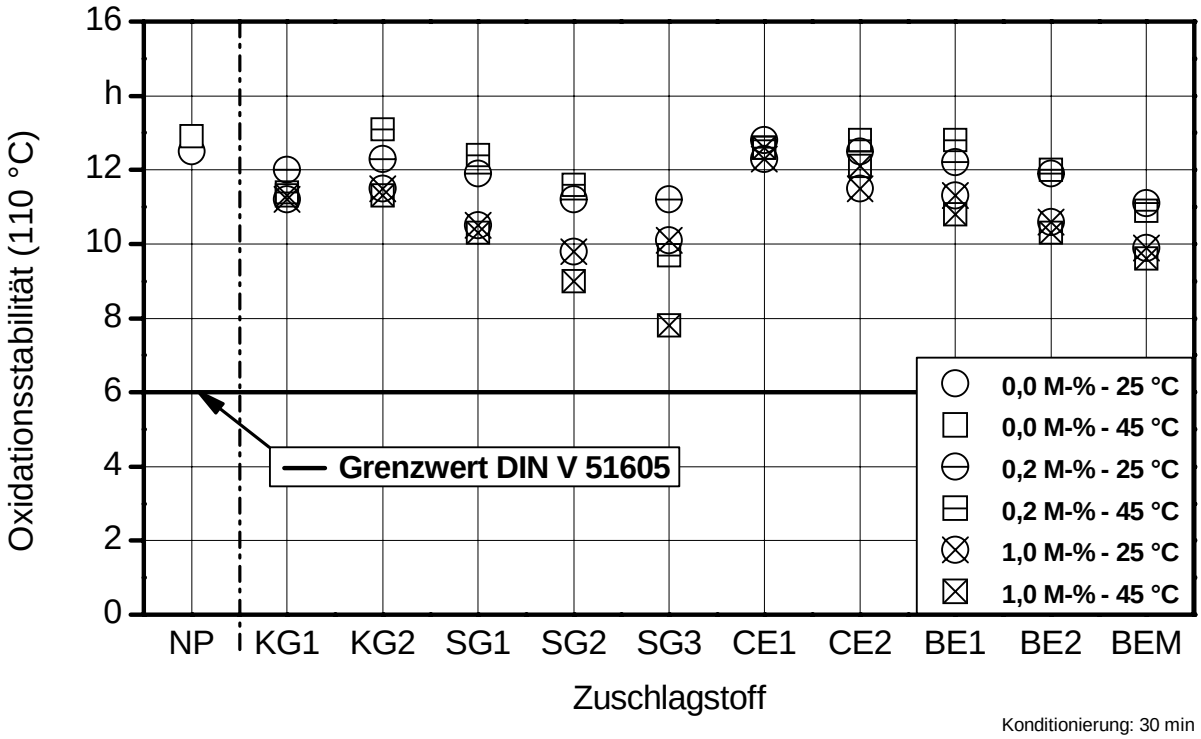


Abbildung 47: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

5.3.5 Wassergehalt

Der Wassergehalt im Öl wird durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen in unterschiedlichster Weise beeinflusst. Die Zugabe der Silicagele SG1 und SG2 zum Öl führt zu einem deutlichen Anstieg des Wassergehalts, bis hin zur Überschreitung des Grenzwertes von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605 mit dem Silicagel SG2 bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% und einer Öltemperatur von 25 °C. Bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% und einer Öltemperatur von 45 °C kann der Grenzwert gemäß DIN V 51605 mit den Silicagelen SG1 und SG2 noch eingehalten werden. Durch die höhere Temperatur wird demnach mit dem Silicagel ins Öl eingetragenes Wasser wieder aus dem Öl entfernt (Trocknung). Mit den Kieselguren KG1 und KG2 wird der Wassergehalt des Öls leicht gesenkt, mit den Cellulosen CE1 und CE2, den Bleicherden BE1 und BE2, dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM kommt es bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% und einer Öltemperatur von 45 °C jeweils zu einem Anstieg des Wassergehalts im Öl. Der bei den Silicagelen SG1 und SG2 beobachtete Trocknungseffekt bei einer Öltemperatur von 45 °C wiederholt sich nicht. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse für den Kennwert Wassergehalt.

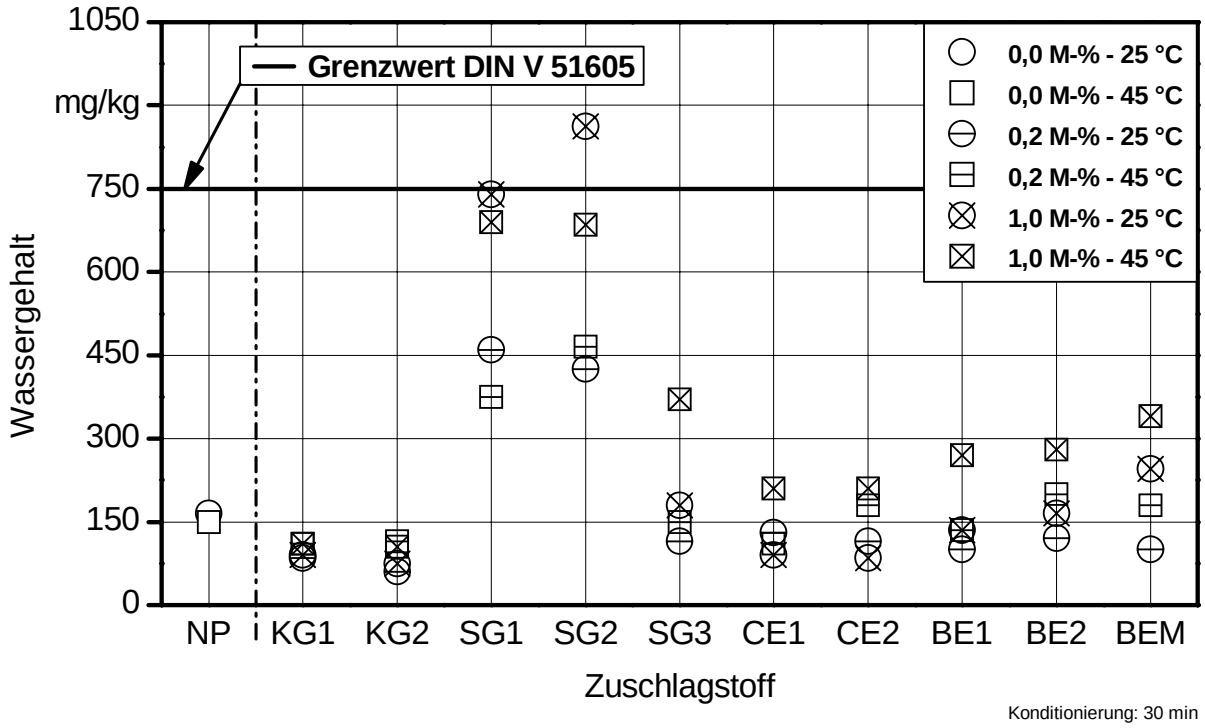


Abbildung 48: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

5.3.6 Aschegehalt

Die Analyseergebnisse für den Kennwert Aschegehalt sind in Abbildung 49 dargestellt und werden im Folgenden näher erläutert. Der Aschegehalt verringerte sich aufgrund der durchgeführten Behandlungen mit Zuschlagstoffen in unterschiedlichem Umfang, lediglich beim Einsatz von Silicagel SG3 kommt es teilweise zu einer Erhöhung des Aschegehaltes.

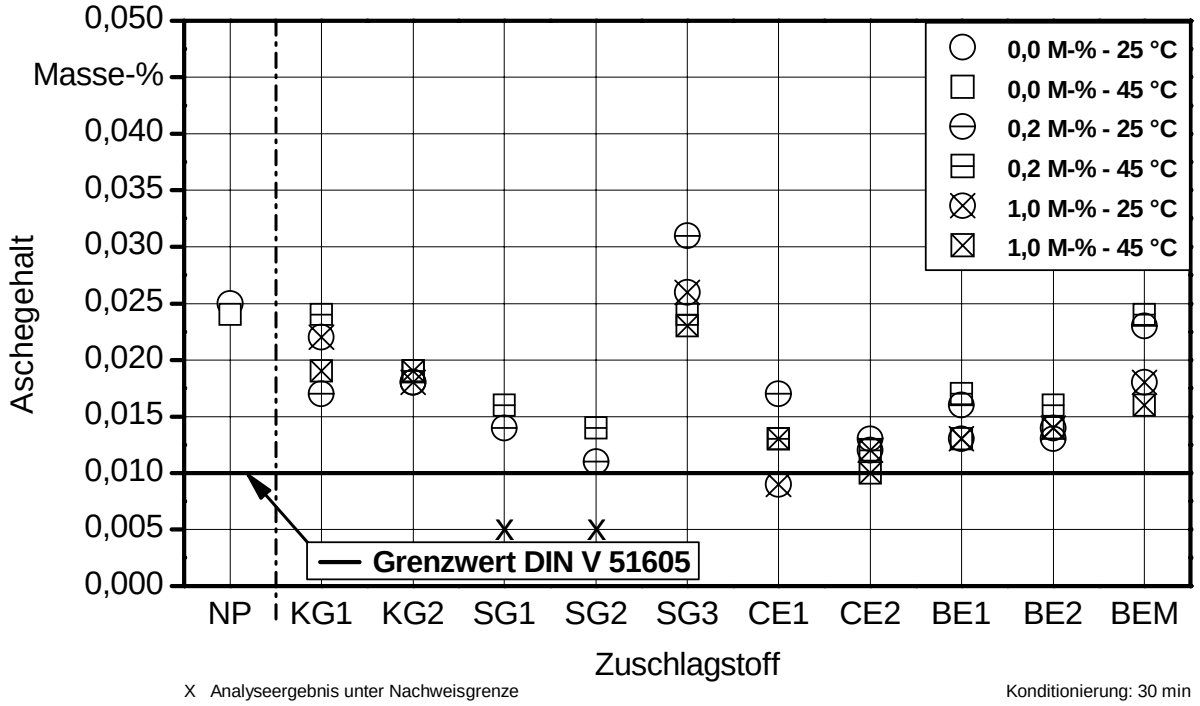


Abbildung 49: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

Mit zunehmender Beladung kann der Aschegehalt im Öl durch die Zuschlagstoffbehandlung gesenkt werden. Die Silicagele SG1 und SG2 ermöglichen mit 1,0 Masse-% sogar eine Absenkung des Aschegehaltes unter die Nachweisgrenze von 0,005 Masse-% und erzielen damit die besten Ergebnisse. Mit dem Silicagel SG3 und den Kieselguren KG1 und KG2 kann der Aschegehalt im Öl kaum bzw. nur leicht gesenkt werden. Da zu erwarten wäre, dass der Aschegehalt mit dem Phosphorgehalt sowie dem Summengehalt an Calcium und Magnesium korreliert, ist es nicht erklärbar, dass mit der Cellulose CE1 mit 1,0 Masse-% und 25 °C Öltemperatur und mit der Cellulose CE2 mit 1,0 Masse-% und 45 °C Öltemperatur ein Aschegehalt mit 0,009 bzw. 0,010 Masse-% analysiert wurde (vgl. Abbildung 44 und Abbildung 45). Vom Analyselabor wurden die Werte als korrekt bestätigt. Die Bleicherden BE1 und BE2 ermöglichen ebenfalls eine Absenkung des Aschegehaltes im Öl. Mit der Bleicherdemischung BEM kann der Aschegehalt des Öls bei einer Beladung mit 0,2 Masse-% nicht bzw. kaum beeinflusst werden, bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% ist eine leichte Absenkung des Aschegehaltes erkennbar.

5.3.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.2.2 und Kapitel 4.2.3 im verwendeten Öl nachgewiesen werden. Für die Elemente Kalium und Natrium werden die jeweiligen Analyseergebnisse in Abbildung 50 und Abbildung 51 dargestellt.

Kaliumgehalt

Die Behandlung des Öls mit den Kieselguren KG1 und KG2 beeinflusst den Kaliumgehalt nicht. Mit den Silicagelen, den Cellulosen und den Bleicherden verringerte sich der Kaliumgehalt geringfügig bzw. konnte mit Silicagel SG2 bei einer Beladung mit 1,0 Masse-% und einer Öltemperatur von 45 °C auf „unter 0,5 mg/kg“ gesenkt werden (unter der Nachweisgrenze). Mit der Bleicherdemischung BEM stieg der Kaliumgehalt bei einer Beladung mit 0,2 Masse-% deutlich von 3,6 auf 16 mg/kg bzw. von 4,0 auf 14 mg/kg an, mit 1,0 Masse-% hat sich der Kaliumgehalt nicht bzw. geringfügig verändert. Die Ergebnisse für das Alkalielement Kalium sind in Abbildung 50 dargestellt.

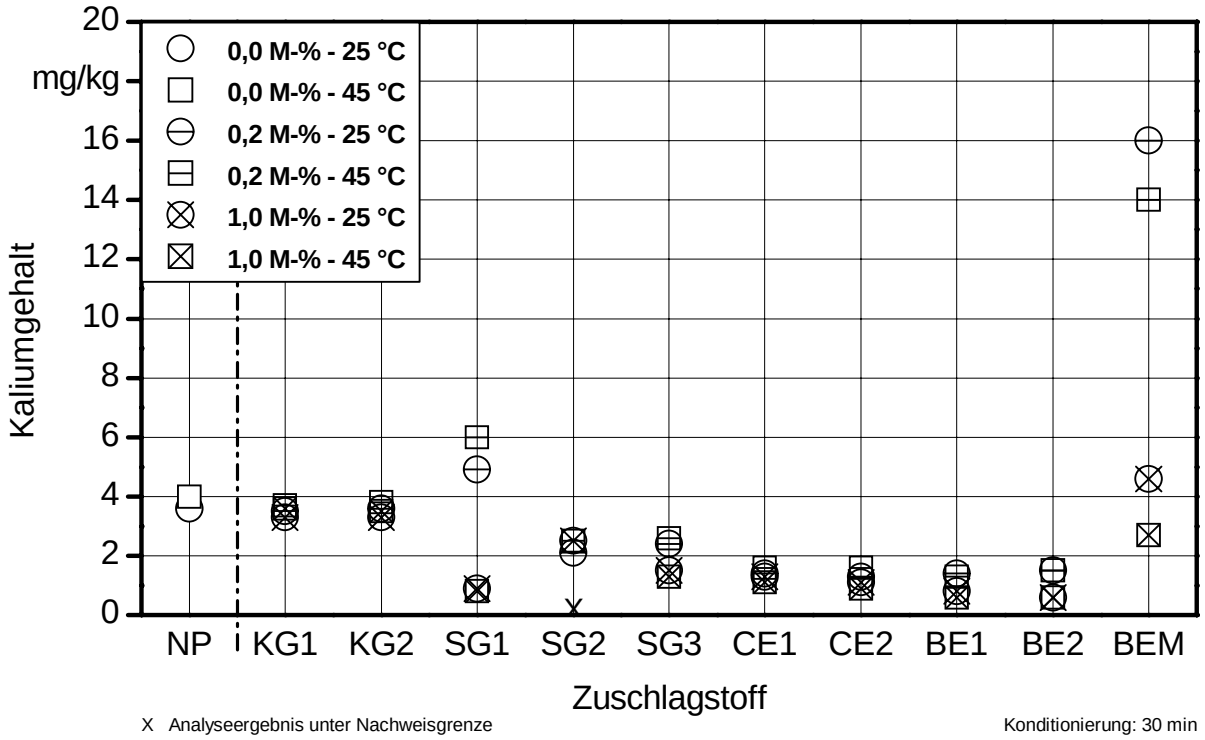


Abbildung 50: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

Natriumgehalt

Die Zugabe der Silicagele SG1 und SG2, der Bleicherden und der Bleicherdemischung BEM führt zu einem Eintrag des Elements Natrium in das Öl auf sehr geringem Niveau. Mit der Bleicherdemischung wurde bei einer Beladung mit 0,2 Masse-% und 25 °C Öltemperatur ein Natriumgehalt von 11 mg/kg und bei 45 °C Öltemperatur ein Natriumgehalt von 5,2 mg/kg analysiert. Bei allen anderen Zuschlagstoffen war Natrium im Öl nicht nachweisbar. Die Ergebnisse für das Alkalielement Natrium sind in Abbildung 51 dargestellt.

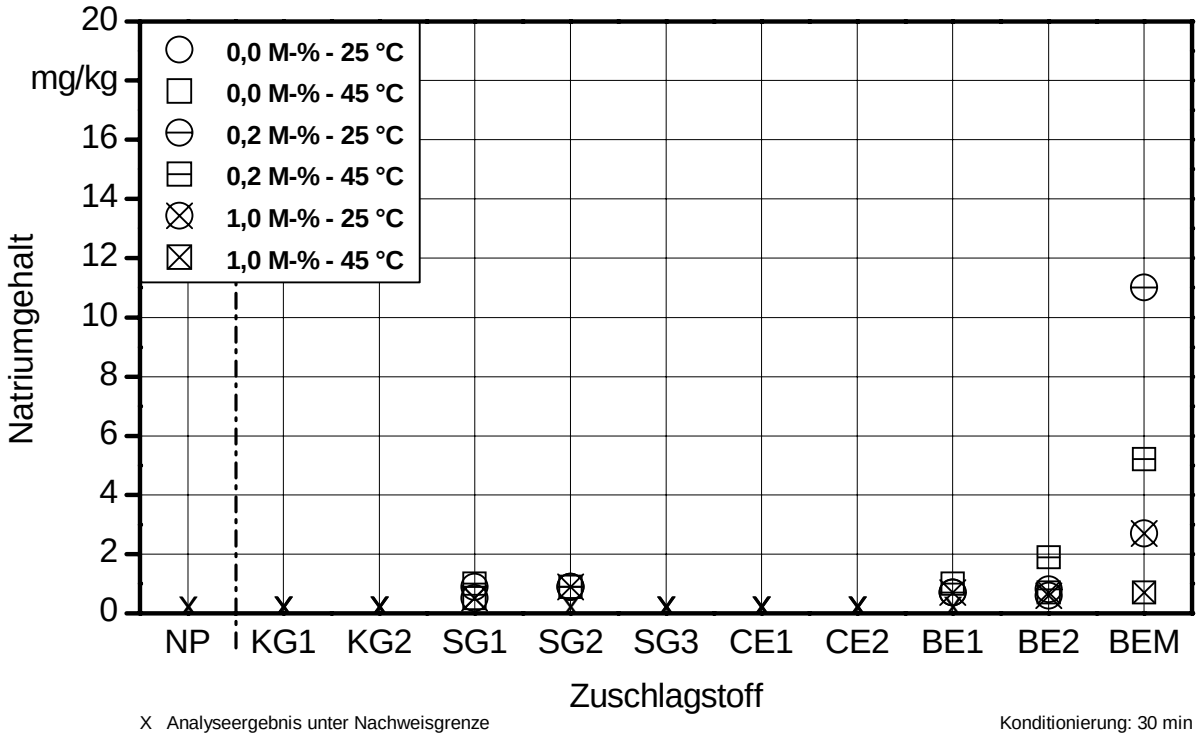


Abbildung 51: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

Eisengehalt

Die Zugabe der Silicagele SG2 und SG3, der Cellulose CE2 und Bleicherde BE1 führt zu einem Eintrag des Elements Eisen in das Öl auf sehr geringem Niveau nahe der Nachweisgrenze.

Kupfergehalt

Mit den Silicagelen SG2 und SG3 sowie der Cellulose CE2 wurde Kupfer ebenfalls auf sehr geringem Niveau nahe der Nachweisgrenze analysiert. Bei allen anderen Zuschlagstoffen war Kupfer im Öl nicht nachweisbar.

Zinkgehalt

Die Zugabe der Silicagele SG2 und SG3 führt zu einem Eintrag des Elements Zink im Öl auf sehr geringem Niveau nahe der Nachweisgrenze. Bei allen anderen Zuschlagstoffen war Zink im Öl nicht nachweisbar.

5.3.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

Tabelle 32 zeigt zusammenfassend die Gehalte einzelner Elemente und den Aschegehalt für Ölproben, die mit Zuschlagstoffen in Konzentrationen von 0,2 bzw. 1,0 Masse-% bei 25 bzw. 45 °C behandelt wurden.

Tabelle 32: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen im Labor“

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
KG1 0,2 M-% – 25 °C	83	40	9,2	0,017	3,5	x	x	x	x
KG1 0,2 M-% – 45 °C	90	44	10	0,024	3,7	x	x	x	x
KG1 1,0 M-% – 25 °C	82	42	9,3	0,022	3,3	x	x	x	x
KG1 1,0 M-% – 45 °C	90	41	10	0,019	3,6	x	x	x	x
KG2 0,2 M-% – 25 °C	81	42	10	0,018	3,6	x	x	x	x
KG2 0,2 M-% – 45 °C	90	43	10	0,019	3,8	x	x	x	x
KG2 1,0 M-% – 25 °C	81	41	9,3	0,018	3,3	x	x	x	x
KG2 1,0 M-% – 45 °C	89	42	10	0,019	3,5	x	x	x	x
SG1 0,2 M-% – 25 °C	66	37	7,3	0,014	4,9	0,9	x	x	x
SG1 0,2 M-% – 45 °C	80	41	8,8	0,016	6,0	1,0	x	x	x
SG1 1,0 M-% – 25 °C	26	23	3,6	x	0,9	0,5	x	x	x
SG1 1,0 M-% – 45 °C	27	21	3,8	x	0,8	0,5	x	x	x
SG2 0,2 M-% – 25 °C	65	32	7,1	0,011	2,1	0,9	0,7	0,5	0,6
SG2 0,2 M-% – 45 °C	77	35	8,1	0,014	2,5	0,9	0,8	x	0,5
SG2 1,0 M-% – 25 °C	16	10	1,6	x	2,5	0,9	0,5	0,5	0,6
SG2 1,0 M-% – 45 °C	14	7,0	1,1	x	x	x	0,5	x	0,5

Fortsetzung von Tabelle 32:

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
SG3 0,2 M-% – 25 °C	79	38	8,8	0,031	2,4	x	0,6	0,5	0,6
SG3 0,2 M-% – 45 °C	84	40	9,5	0,024	2,6	x	0,6	0,6	0,5
SG3 1,0 M-% – 25 °C	65	36	8,0	0,026	1,5	x	0,5	x	0,5
SG3 1,0 M-% – 45 °C	58	35	7,8	0,023	1,3	x	x	x	x
CE1 0,2 M-% – 25 °C	88	39	9,1	0,017	1,4	x	x	x	x
CE1 0,2 M-% – 45 °C	89	36	8,7	0,013	1,6	x	x	x	x
CE1 1,0 M-% – 25 °C	70	36	8,5	0,009	1,3	x	x	x	x
CE1 1,0 M-% – 45 °C	42	38	9,2	0,013	1,1	x	x	x	x
CE2 0,2 M-% – 25 °C	83	37	8,6	0,013	1,3	x	x	0,5	x
CE2 0,2 M-% – 45 °C	89	38	9,0	0,012	1,6	x	x	x	x
CE2 1,0 M-% – 25 °C	74	37	8,7	0,012	1,1	x	x	x	x
CE2 1,0 M-% – 45 °C	84	38	9,1	0,010	0,9	x	0,8	x	x
BE1 0,2 M-% – 25 °C	83	34	7,0	0,016	1,4	0,7	0,5	x	x
BE1 0,2 M-% – 45 °C	86	35	7,3	0,017	1,3	1,0	x	x	x
BE1 1,0 M-% – 25 °C	61	29	5,7	0,013	0,8	0,7	x	x	x
BE1 1,0 M-% – 45 °C	53	29	5,5	0,013	0,6	x	0,5	x	x
BE2 0,2 M-% – 25 °C	82	33	6,9	0,013	1,5	0,8	x	x	x
BE2 0,2 M-% – 45 °C	85	33	7,0	0,016	1,5	1,9	x	x	x
BE2 1,0 M-% – 25 °C	56	28	5,6	0,014	0,6	0,6	x	x	x
BE2 1,0 M-% – 45 °C	55	27	5,3	0,014	0,6	0,7	x	x	x
BEM 0,2 M-% – 25 °C	83	38	9,1	0,023	16	11	x	x	x
BEM 0,2 M-% – 45 °C	86	38	9,3	0,024	14	5,2	x	x	x
BEM 1,0 M-% – 25 °C	59	30	7,2	0,018	4,6	2,7	x	x	x
BEM 1,0 M-% – 45 °C	54	29	6,8	0,016	2,7	0,7	x	x	x

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

5.3.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Die Behandlung des verwendeten Öls mit den verwendeten Zuschlagstoffen hat keinen negativen Effekt auf die Gesamtverschmutzung im Öl. Die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl konnten nur mit den Silicagelen SG1 und SG2 deutlich abgesenkt werden, angesichts der hohen Ausgangsgehalte jedoch nicht unter die Grenzwerte gemäß DIN V 51605. Die Säurezahl wird durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst, die Oxidationsstabilität wird bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% tendenziell verringert. Der Wassergehalt im Öl wird durch die eingesetzten Silicagele am deutlichsten erhöht. Cellulosen, Bleicherden und die Bleicherdemischung führen zu einer geringeren Erhöhung des Wassergehaltes, durch die Behandlung mit Kieselguren sinkt der Wassergehalt. Der Aschegehalt verringerte sich aufgrund der durchgeführten Behandlungen mit Zuschlagstoffen in unterschiedlichem Umfang, mit Silicagel SG3 kommt es teilweise jedoch zu einer Erhöhung des Aschegehaltes. Die Bleicherdemischung führte zu erhöhten Werten bei Kalium und Natrium im Öl.

5.4 Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.2.4, Kapitel 4.2.5 und Kapitel 4.6.2 im Zeitraum 21.04.2008 bis 24.04.2008 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Angesichts dieses Behandlungszeitraumes stellen die Analyseergebnisse der Nullprobe 8 den zutreffenden Bezugswert für die Analyseergebnisse dieser Versuchsreihe dar. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.4.1 Phosphorgehalt

Durch die Zugabe von 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Phosphorgehalt von ursprünglich über 80 mg/kg deutlich unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Angesichts des untypisch hohen Phosphorgehaltes im verwendeten Rapsöl mit über 80 mg/kg ist die Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) zur Absenkung des Phosphorgehaltes im Öl sehr effektiv. Die zusätzliche Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff erscheint nur bei den Bleicherden BE1 und BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM sinnvoll, um den Phosphorgehalt noch weiter abzusenken. Alle anderen Zuschlagstoffe haben nach den Ergebnissen dieser Versuchsreihe keinen weiteren positiven Effekt hinsichtlich einer Absenkung des Phosphorgehaltes im Öl. Die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Phosphorgehalt sind in Abbildung 52 dargestellt.

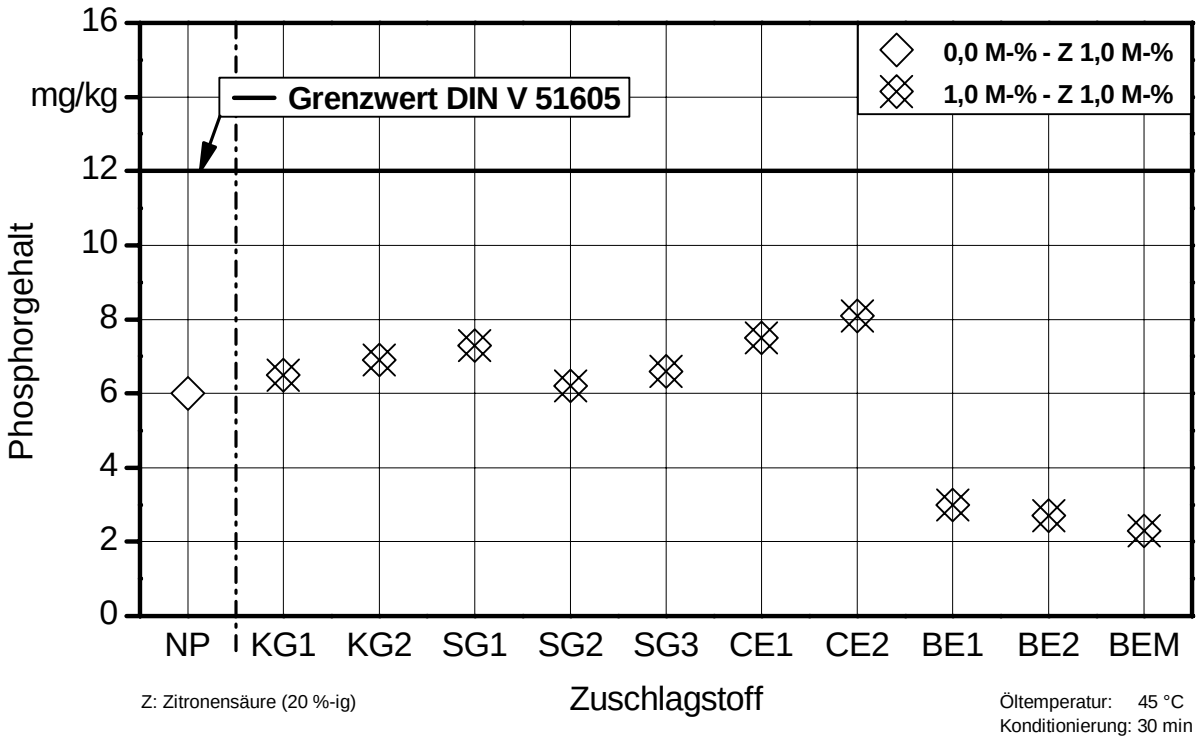


Abbildung 52: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

5.4.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Der Summengehalt an Calcium und Magnesium kann durch die Zugabe von 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur von ursprünglich 52 mg/kg auf 1,6 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff hat kaum eine weiter senkende Wirkung auf den Summengehalt an Calcium und Magnesium im Öl. Der Calciumgehalt konnte durch die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff mit dem Silicagel SG3 auf 1,2 mg/kg gesenkt werden, mit den Bleicherden BE1 und BE2 auf 1,3 mg/kg und „unter 1 mg/kg“ (unter der Nachweisgrenze) und mit der Bleicherdemischung BEM auf 1,0 mg/kg. Der Gehalt an Magnesium lag bei allen Analysen der mit Zitronensäure behandelten Öle unterhalb der Nachweisgrenze. Abbildung 53 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Summengehalt an Calcium und Magnesium.

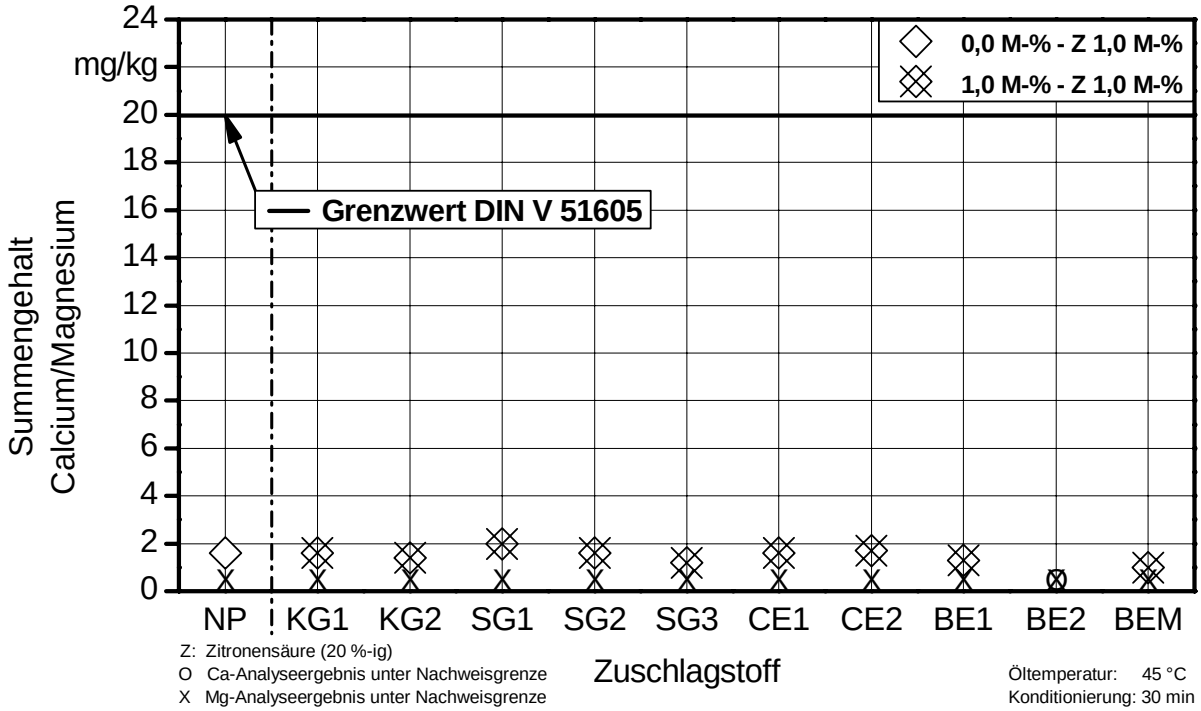


Abbildung 53: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

5.4.3 Säurezahl

Diese Versuche wurden im Zeitraum 21.04.2008 bis 24.04.2008 durchgeführt. Die Analyseergebnisse des Kennwertes Säurezahl für die mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM und Zitronensäure (20 %-ig) behandelten Öle sind in Abbildung 54 dargestellt und bewegen sich zwischen 1,72 mg KOH/g und 1,99 mg KOH/g, womit der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 nicht überschritten wurde. Angesichts des genannten Behandlungszeitraumes stellt die Säurezahl von 1,99 mg KOH/g der Nullprobe 8 den zutreffenden Bezugswert für die Analyseergebnisse dieser Versuchsreihe dar. Nachdem die Säurezahlen für die mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM und Zitronensäure (20 %-ig) behandelten Öle im Bereich zwischen 1,72 mg KOH/g bis 1,99 mg KOH/g schwanken ist davon auszugehen, dass die Säurezahl aufgrund der durchgeführten Behandlungen mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst wird.

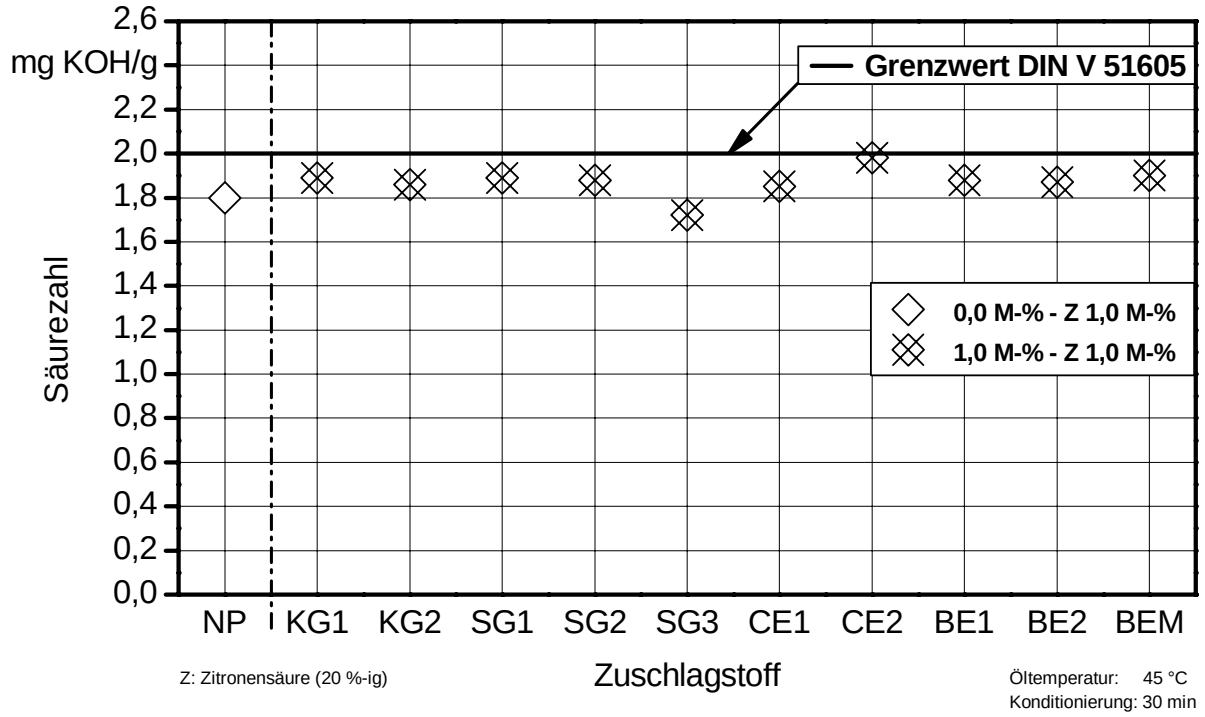


Abbildung 54: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

5.4.4 Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) nicht negativ beeinflusst. Alle Analysewerte dieser Versuche sind mit Werten zwischen 8,6 h und 7,6 h größer bzw. gleich der Oxidationsstabilität von 7,6 h der Nullprobe 8. Der Grenzwert von 6,0 h gemäß DIN V 51605 wird bei keiner der durchgeführten Varianten unterschritten. Abbildung 55 zeigt die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität.

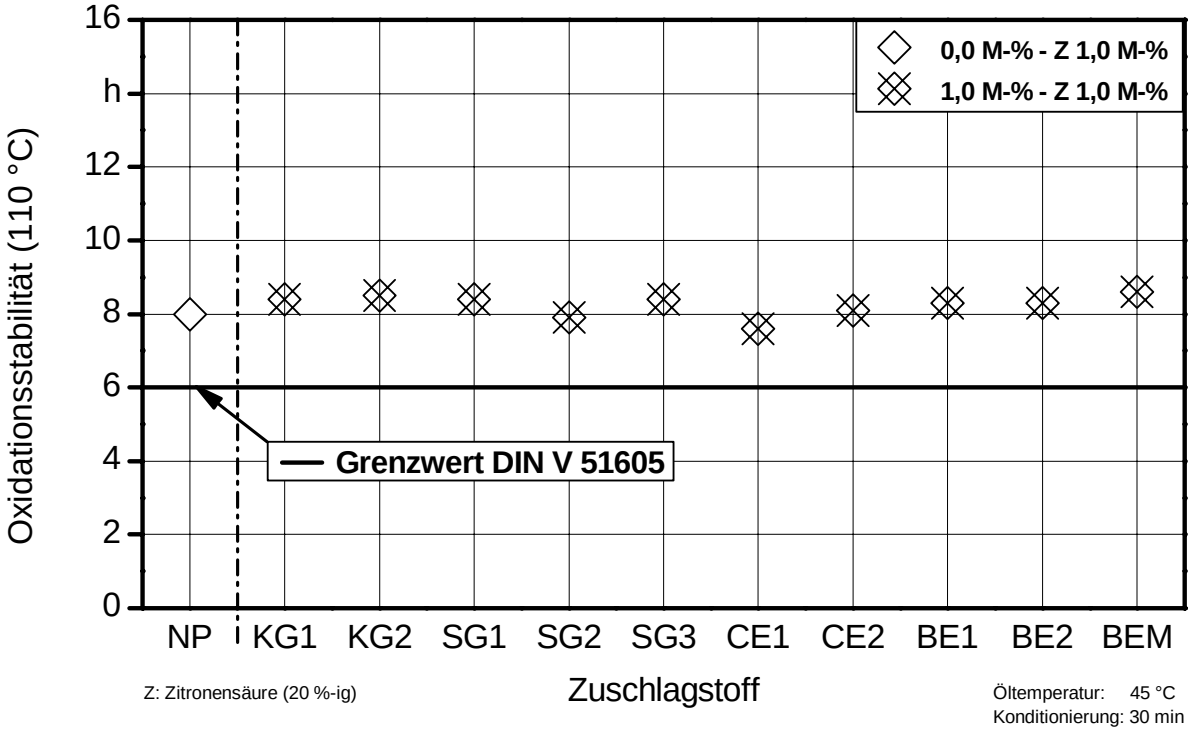


Abbildung 55: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

5.4.5 Wassergehalt

Angesichts des genannten Behandlungszeitraumes stellt der Wassergehalt von 165 mg/kg der Nullprobe 8 den zutreffenden Bezugswert für die Analyseergebnisse dieser Versuchsreihe dar. Der Wassergehalt im Öl wird durch die Kombination Zuschlagstoff und Zitronensäure (20 %-ig) mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM in unterschiedlichster Weise beeinflusst. Ein deutlicher Anstieg des Wassergehalts ist bei der Kombination mit Kieselgur KG1, dem Silicagel SG1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM festzustellen. Mit den Silicagelen SG2 und SG3, der Cellulose CE2 und der Bleicherde BE1 kommt es ebenfalls zu einem Anstieg des Wassergehalts im Öl. Die Cellulose CE1 hat keinen Einfluss auf den Wassergehalt im Öl, mit Kieselgur KG2 sinkt der Wassergehalt. Bei der alleinigen Zugabe von 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) ist der Einfluss der Zitronensäurebehandlung auf den gesteigerten Wassergehalt mit 260 mg/kg erkennbar. Der Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605 wird in dieser Versuchsreihe in keinem Fall überschritten. Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse für den Wassergehalt.

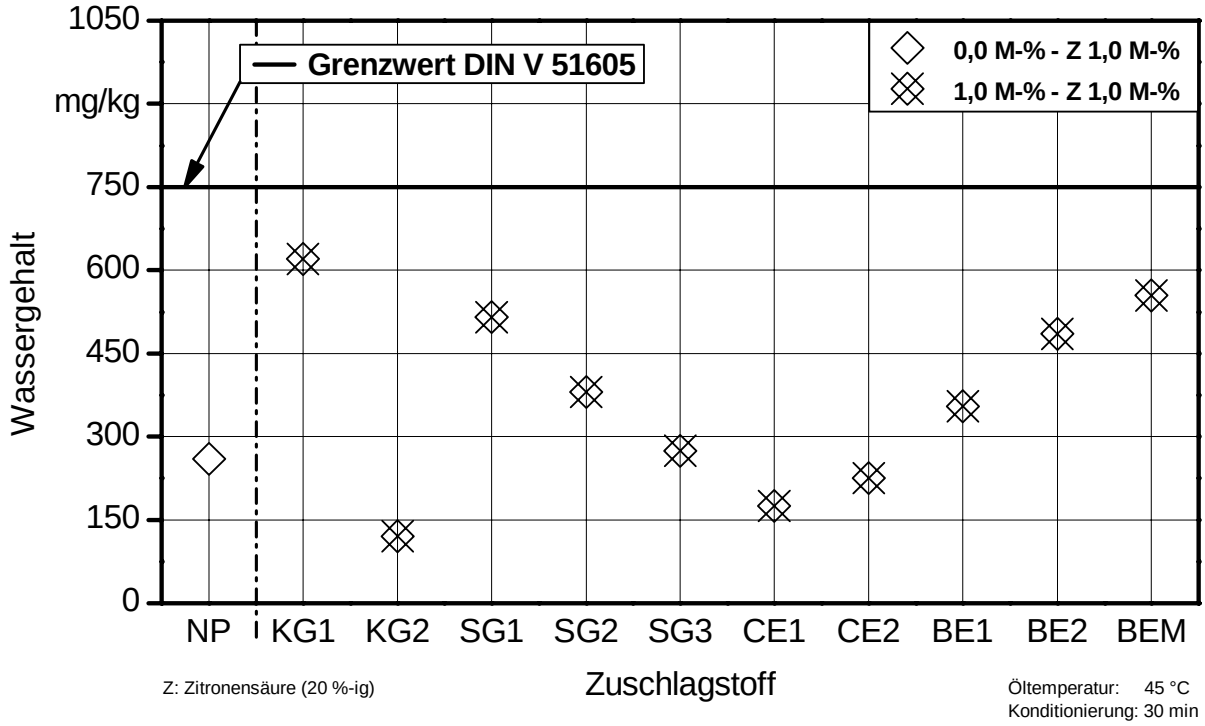


Abbildung 56: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

5.4.6 Aschegehalt

Durch den Einsatz von 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Aschegehalt unter die Nachweisgrenze (0,005 Masse-%) gesenkt werden. Bei zusätzlicher Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoffen wurde der Aschegehalt in dieser Versuchsreihe für alle Zuschlagstoffe unter die Nachweisgrenze gesenkt.

5.4.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.2.4 und Kapitel 4.2.5 im verwendeten Öl nachgewiesen werden. Auch die Elemente Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer und Zink konnten bei der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoffen im Öl nicht festgestellt werden.

5.4.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

Tabelle 33 zeigt die Gehalte einzelner Elemente und den Aschegehalt für Ölproben, die mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) in einer Konzentration jeweils 1,0 Masse-% bei 45 °C behandelt wurden.

Tabelle 33: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure im Labor“

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
0,0 M-% – Z 1,0 M-%	6,0	1,6	x	x	x	x	x	x	x
KG1 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	6,5	1,6	x	x	x	x	x	x	x
KG2 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	6,9	1,4	x	x	x	x	x	x	x
SG1 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	7,3	2,0	x	x	x	x	x	x	x
SG2 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	6,2	1,6	x	x	x	x	x	x	x
SG3 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	6,6	1,2	x	x	x	x	x	x	x
CE1 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	7,5	1,6	x	x	x	x	x	x	x
CE2 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	8,1	1,7	x	x	x	x	x	x	x
BE1 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	3,0	1,3	x	x	x	x	x	x	x
BE2 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	2,7	x	x	x	x	x	x	x	x
BEM 1,0 M-% – Z 1,0 M-%	2,3	1,0	x	x	x	x	x	x	x

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

5.4.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Mit Zitronensäure (20 %-ig) konnten Phosphor, Calcium und Magnesium im Labor deutlich unter die Grenzwerte gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Die zusätzliche Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff erscheint nur bei den Bleicherden BE1 und BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM sinnvoll, um den Phosphorgehalt noch weiter abzusenken, für Calcium und Magnesium ist diesbezüglich kein Effekt erkennbar. Die Säurezahl wird durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst, die Oxidationsstabilität wird nicht beeinträchtigt. Ein deutlicher Anstieg des Wassergehalts ist bei der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) mit Kieselgur KG1, dem Silicagel SG1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM festzustellen. Bei der alleinigen Zugabe von 1,0 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) ist der Einfluss der Zitronensäurebehandlung auf den gesteigerten Wassergehalt erkennbar. Mit Zitronensäure (20 %-ig) kann der Aschegehalt unter die Nachweisgrenze gesenkt werden. Die Elemente Kalium, Natrium, Eisen, Kupfer und Zink konnten bei der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoffen im Öl nicht festgestellt werden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit ausschließlicher Verwendung von Zuschlagstoffen konnten mit Zitronensäure (20 %-ig) im Labor deutlichere Effekte bei der Absenkung von Phosphor, Calcium und Magnesium erzielt werden.

5.5 Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.2.6 und Kapitel 4.6.2 mit dem Silicagel SG3 am 11.02.2008 und mit der Bleicherdemischung BEM am 06.02.2008 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.5.1 Phosphorgehalt

Angesichts des untypisch hohen Phosphorgehalts im verwendeten Öl konnte durch die Behandlung mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM, jeweils mit individuell angepasster Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung und Konditionierungsdauer nach Empfehlung der Produktanbieter, der Phosphorgehalt bis unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Phosphorgehalt sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellt.

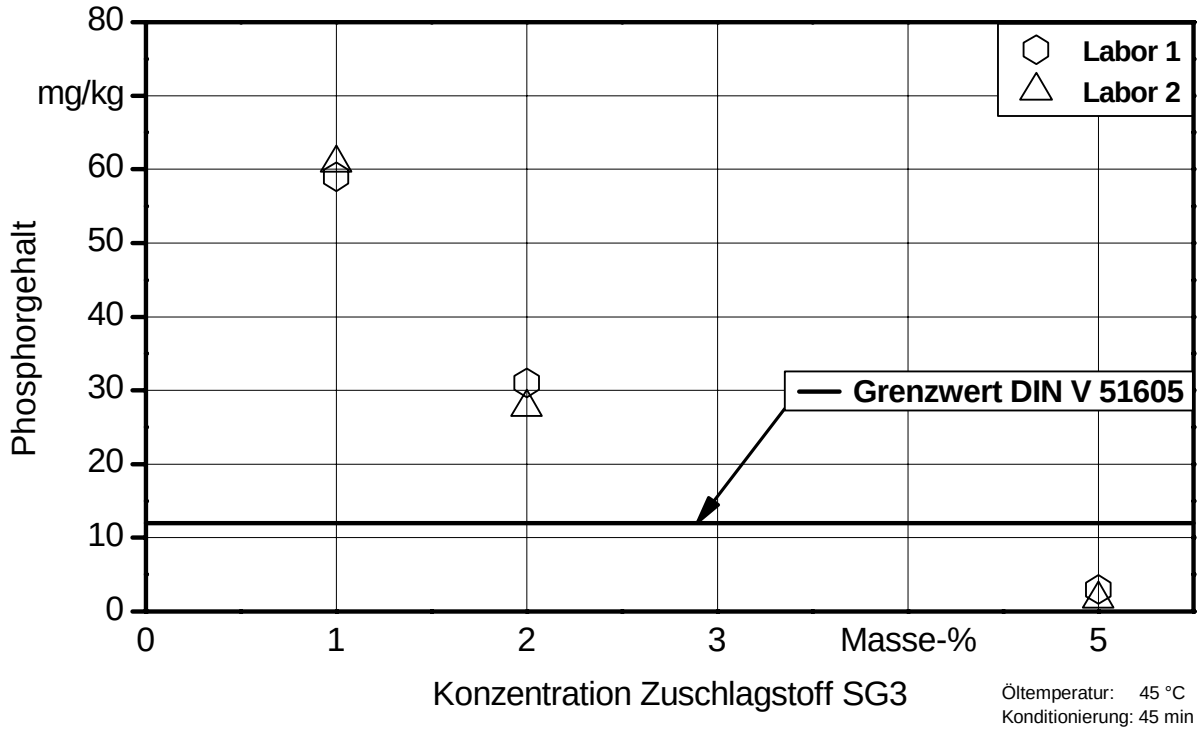


Abbildung 57: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

Die jeweiligen Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 sowie von Labor 1 und Labor 3 befinden sich angesichts der Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [23] bei den Zuschlagstoffkonzentrationen 1,0 und 2,0 Masse-% mit dem Silicagel SG3 und den Zuschlagstoffkonzentrationen 1,1 und 1,9 Masse-% mit der Bleicherdemischung BEM innerhalb der Grenzen der Vergleichbarkeit.

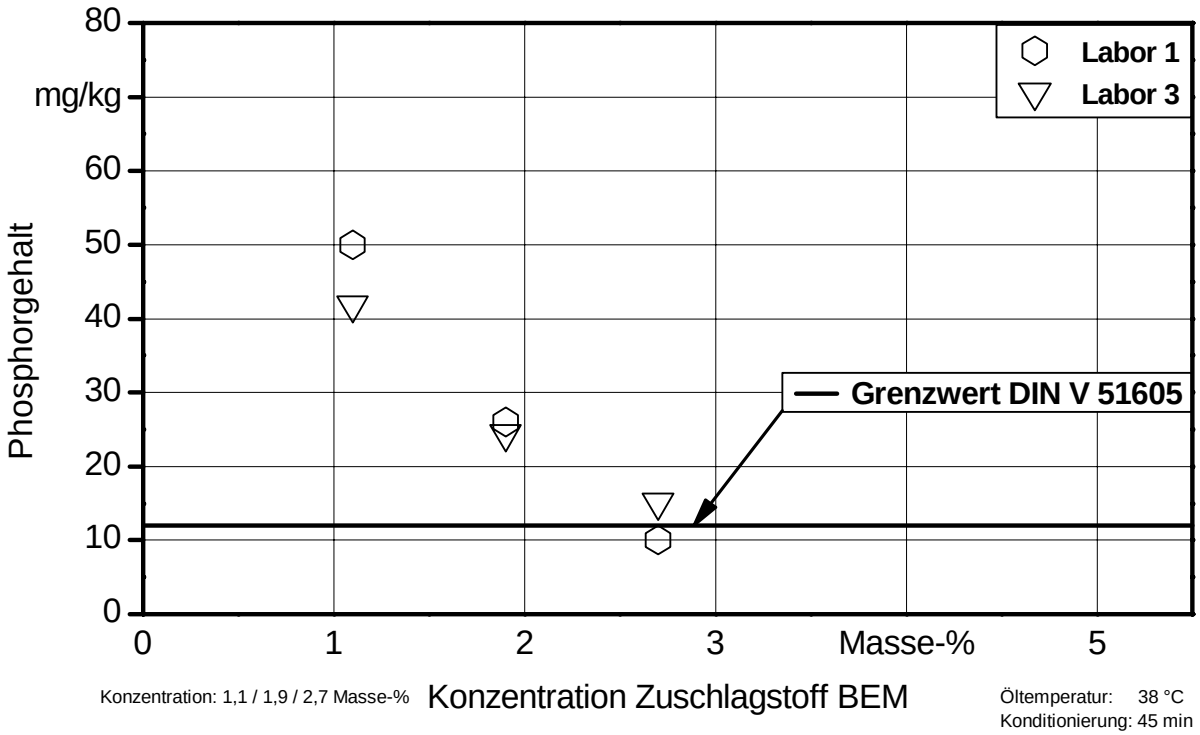


Abbildung 58: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

Mit der Bleicherdemischung BEM konnte bei geringfügig niedrigerer Öltemperatur während der Konditionierung (gegenüber der Empfehlung des Produktanbieters für das Silicagel SG3) bereits mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 2,7 Masse-% der Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 geringfügig unterschritten werden.

5.5.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Das verwendete Öl weist mit über 50 mg/kg einen untypisch hohen Summengehalt an Calcium und Magnesium auf, der durch die Behandlung mit Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM, jeweils mit individuell angepasster Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung und Konditionierungsdauer nach Empfehlung der Produktanbieter, bis unter den Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden konnte. Die jeweiligen Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 befinden sich angesichts der Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode innerhalb der Grenzen der Vergleichbarkeit, die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 3 bei den Zuschlagstoffkonzentrationen 1,1 und 1,9 Masse-% bei der Bleicherdemischung BEM weichen allerdings zu stark voneinander ab. Abbildung 59 und Abbildung 60 zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Summengehalt an Calcium und Magnesium.

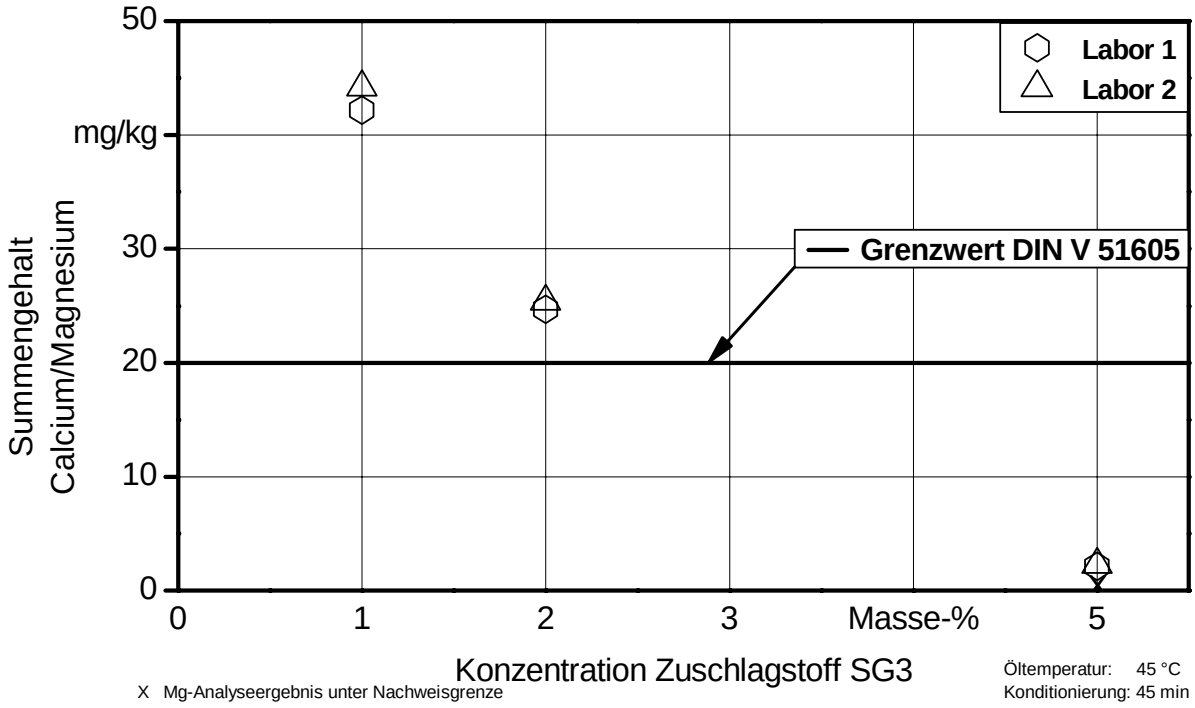


Abbildung 59: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

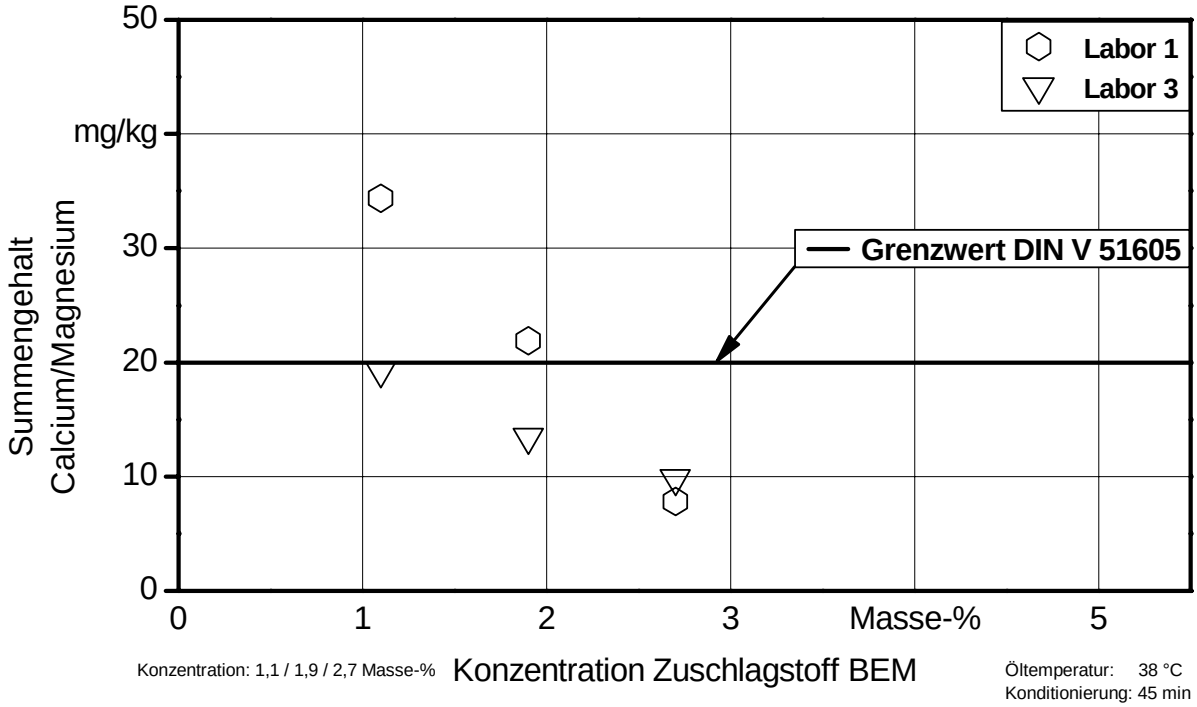


Abbildung 60: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

Mit der Bleicherdemischung BEM konnte entsprechend der durchgeführten Versuchsreihe mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,1 und 1,9 Masse-% eine bessere Absenkung des Summengehaltes an Calcium und Magnesium erreicht werden gegenüber dem Silicagel SG3 mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 und 2,0 Masse-%.

5.5.3 Säurezahl

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 senkt mit steigender Zuschlagstoffkonzentration die Säurezahl geringfügig (vgl. Abbildung 61). Mit der Bleicherdemischung BEM ist kein Einfluss auf die Säurezahl feststellbar (vgl. Abbildung 62). Der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 wird in keinem Fall überschritten. Die jeweiligen Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 befinden sich angesichts der Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [22] innerhalb der Grenzen der Vergleichbarkeit. Für die Behandlung des verwendeten Öls mit der Bleicherdemischung BEM existieren nur Analyseergebnisse von Labor 1 (vgl. Kapitel 4.3, Seite 65). Für den Kennwert Säurezahl sind die Ergebnisse in Abbildung 61 und Abbildung 62 dargestellt.

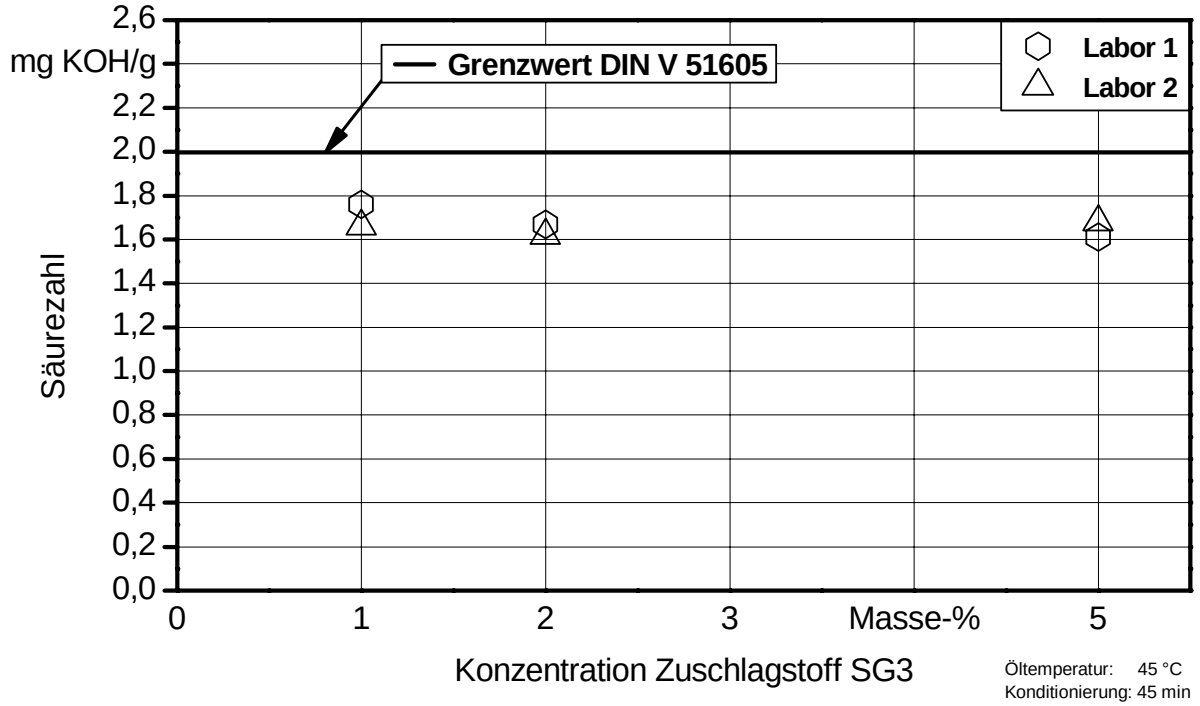


Abbildung 61: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

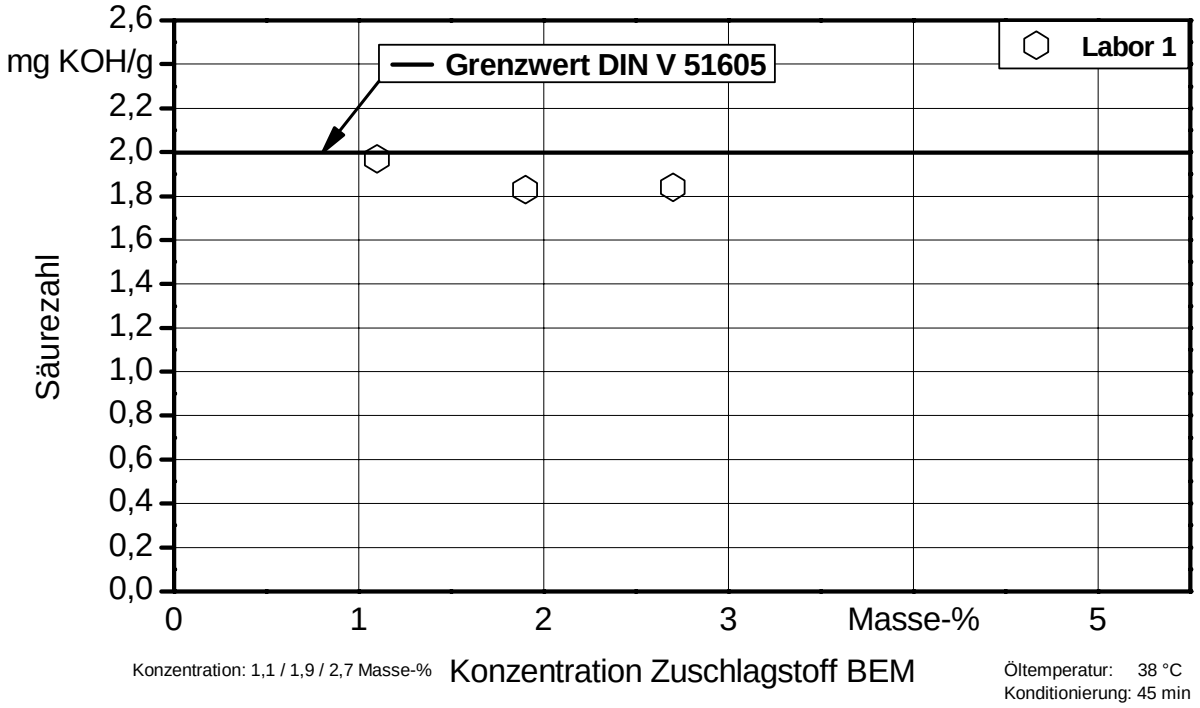


Abbildung 62: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

5.5.4 Oxidationsstabilität

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM führt mit steigender Zuschlagstoffkonzentration zu einer tendenziellen Absenkung der Oxidationsstabilität. Der Grenzwert von 6,0 h gemäß DIN V 51605 wird aber in keinem Fall unterschritten. Die jeweiligen Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 befinden sich angesichts der Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [24] innerhalb der Grenzen der Vergleichbarkeit. Für die Behandlung des verwendeten Öls mit der Bleicherdemischung BEM existieren nur Analyseergebnisse von Labor 1 (vgl. Kapitel 4.3, Seite 65). Abbildung 63 und Abbildung 64 zeigen die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität.

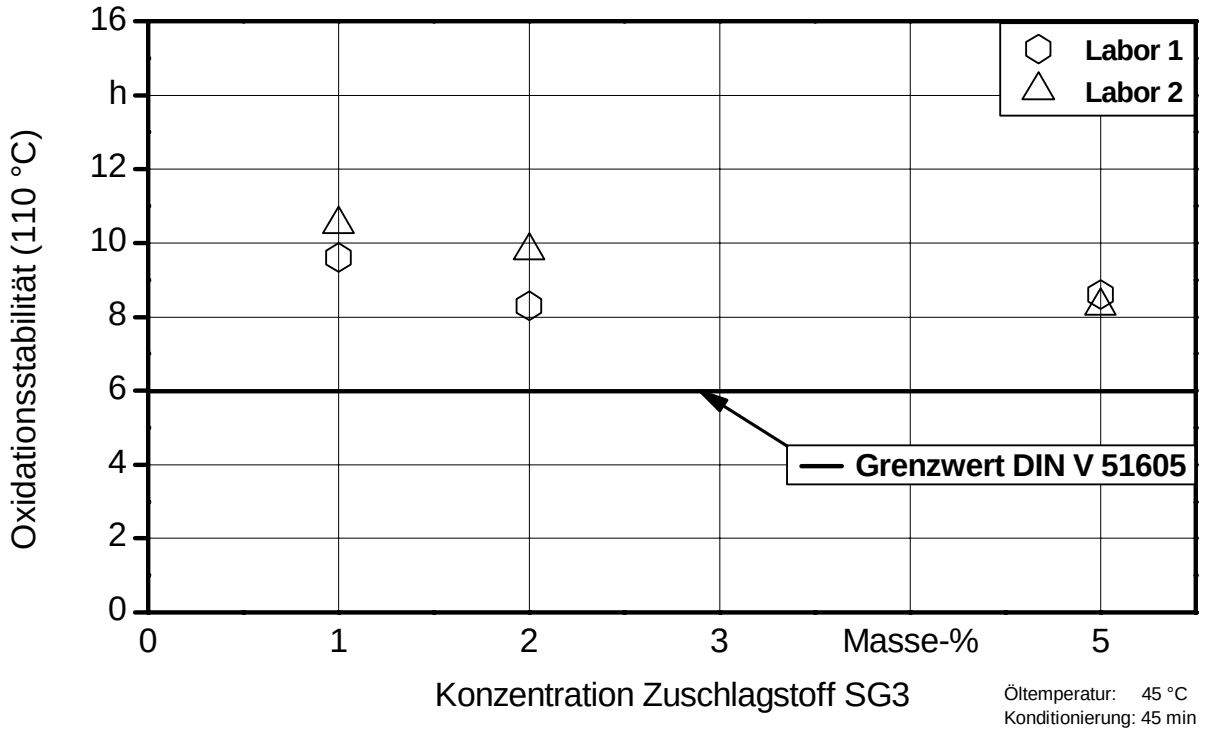


Abbildung 63: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

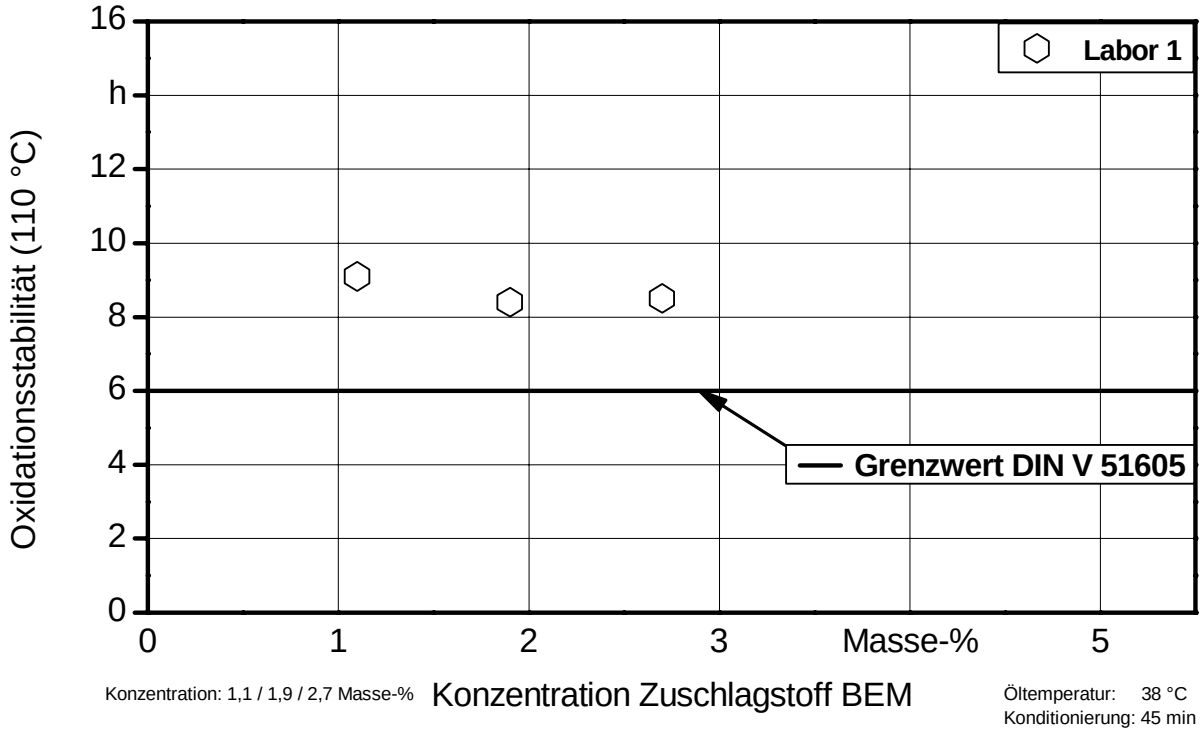


Abbildung 64: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

5.5.5 Wassergehalt

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 führt mit steigender Zuschlagstoffkonzentration zu einer unerwünschten Erhöhung des Wassergehaltes im Öl. Mit der Bleicherdemischung BEM kommt es ebenfalls zu einer Erhöhung des Wassergehaltes im Öl, allerdings ohne ersichtliche Abhängigkeit von der Zuschlagstoffkonzentration wie bei Silicagel SG3. Der Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605 wird aber in keinem Fall überschritten. Für die Behandlung des verwendeten Öls mit der Bleicherdemischung BEM existieren nur Analyseergebnisse von Labor 1 (vgl. Kapitel 4.3, Seite 65). Abbildung 65 und Abbildung 66 zeigen die Ergebnisse für den Kennwert Wassergehalt.

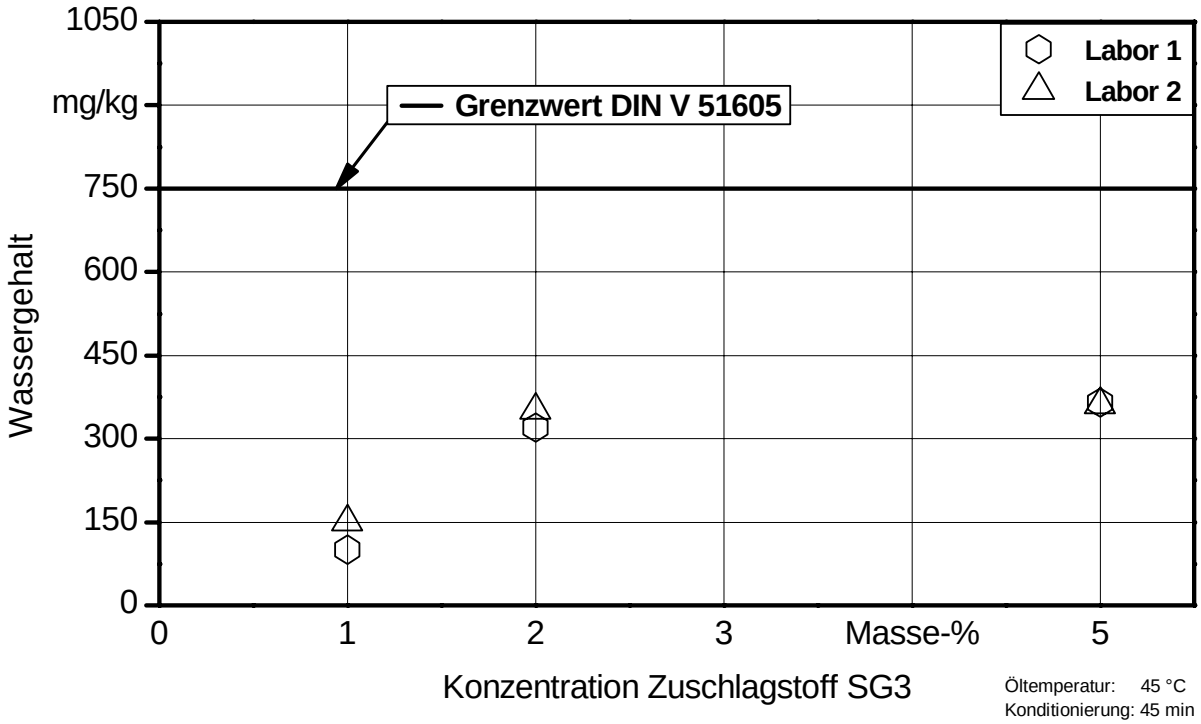


Abbildung 65: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

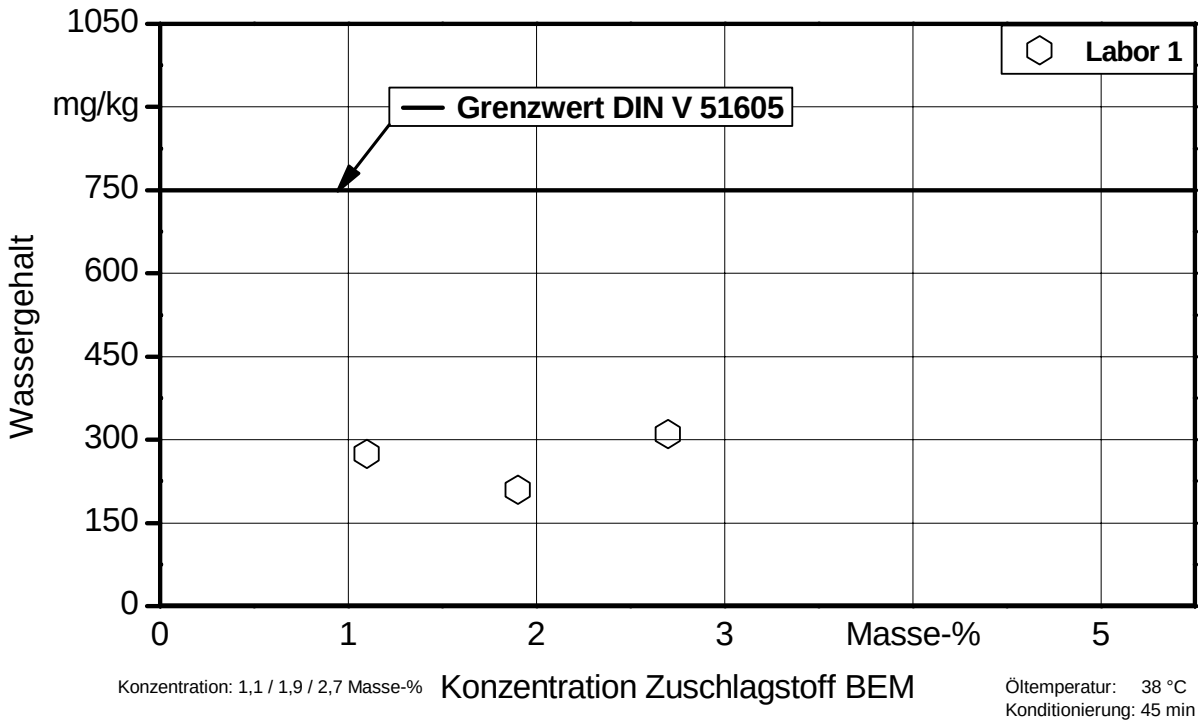


Abbildung 66: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

5.5.6 Aschegehalt

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM ermöglicht jeweils mit steigender Zuschlagstoffkonzentration eine Absenkung des Aschegehaltes. Der Grenzwert von 0,01 Masse-% gemäß DIN V 51605 wird mit dem Silicagel SG3 den Analyseergebnissen von Labor 2 zufolge bei allen drei Zuschlagstoffkonzentrationen unterschritten (vgl. Abbildung 67). Den Analyseergebnissen von Labor 1 entsprechend ist dies mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% nicht möglich, mit 2,0 Masse-% kann ein Aschegehalt von 0,01 Masse-% erreicht werden.

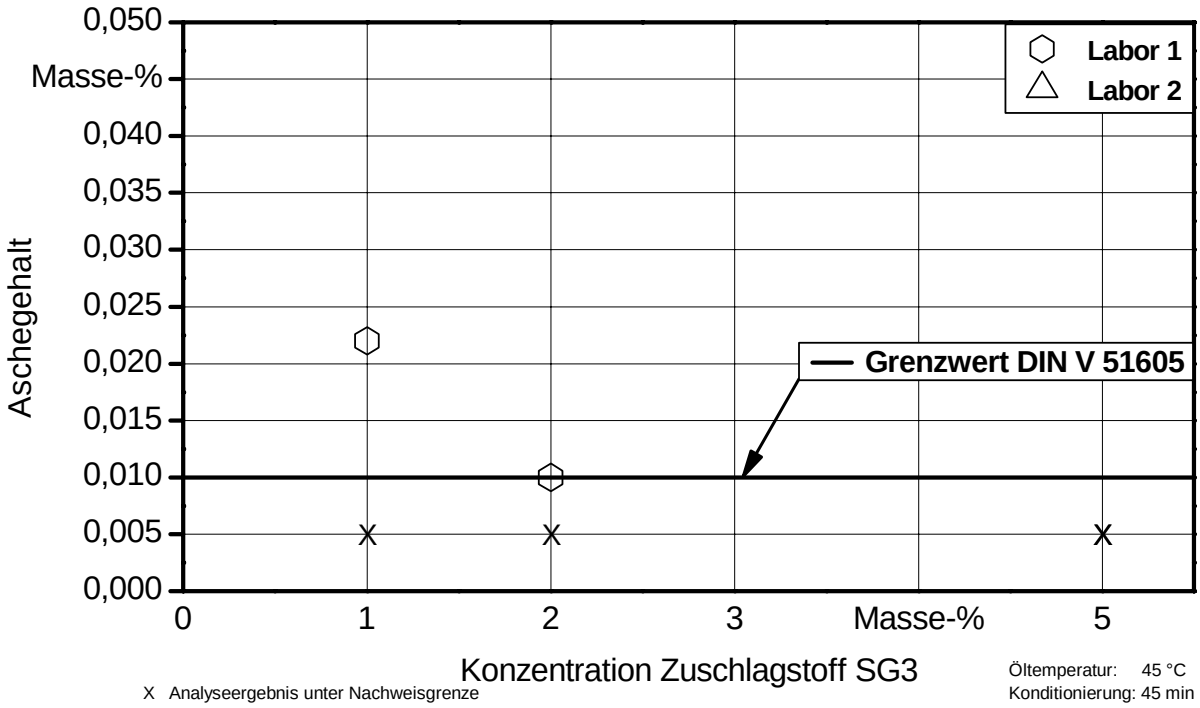


Abbildung 67: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

Mit der Bleicherdemischung BEM kann der Grenzwert von 0,01 Masse-% gemäß DIN V 51605 bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,9 Masse-% nach den Analyseergebnissen von Labor 1 unterschritten werden (vgl. Abbildung 68), bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 2,7 Masse-% wird der Aschegehalt von Labor 1 und Labor 3 jeweils unterhalb des Grenzwertes von 0,01 Masse-% gemäß DIN V 51605 angegeben. Die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 weichen bei den Zuschlagstoffkonzentrationen von 1,0 und 2,0 Masse-% sehr stark voneinander ab. Dasselbe gilt für die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 3 bei der Zuschlagstoffkonzentration von 1,1 Masse-%. Die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 3 befinden sich angesichts der Vergleichbarkeit R der angewandten Prüfmethode [21] außerhalb der Grenzen der Vergleichbarkeit. Die Analyseergebnisse für den Kennwert Aschegehalt sind in Abbildung 67 und Abbildung 68 dargestellt.

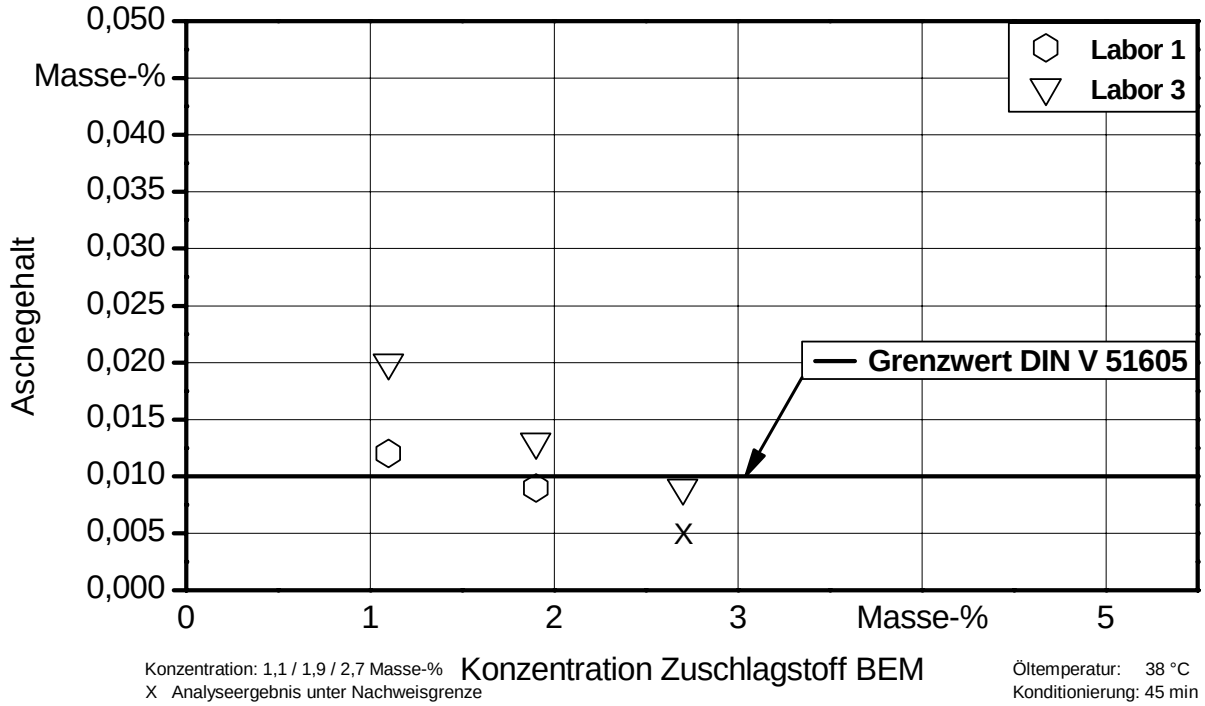


Abbildung 68: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

5.5.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.2.6 im verwendeten Öl nachgewiesen werden – mit Ausnahme von Silicium bei der Behandlung mit dem Silicagel SG3. Für die Alkalielemente Kalium und Natrium werden die jeweiligen Analyseergebnisse in Abbildung 69 bis Abbildung 72 dargestellt.

Kaliumgehalt

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM ermöglicht jeweils mit steigender Zuschlagstoffkonzentration eine leichte Absenkung des Kaliumgehaltes gegenüber dem Ausgangsgehalt von 6,4 mg/kg (Nullprobe 6) (vgl. Abbildung 69 und Abbildung 70).

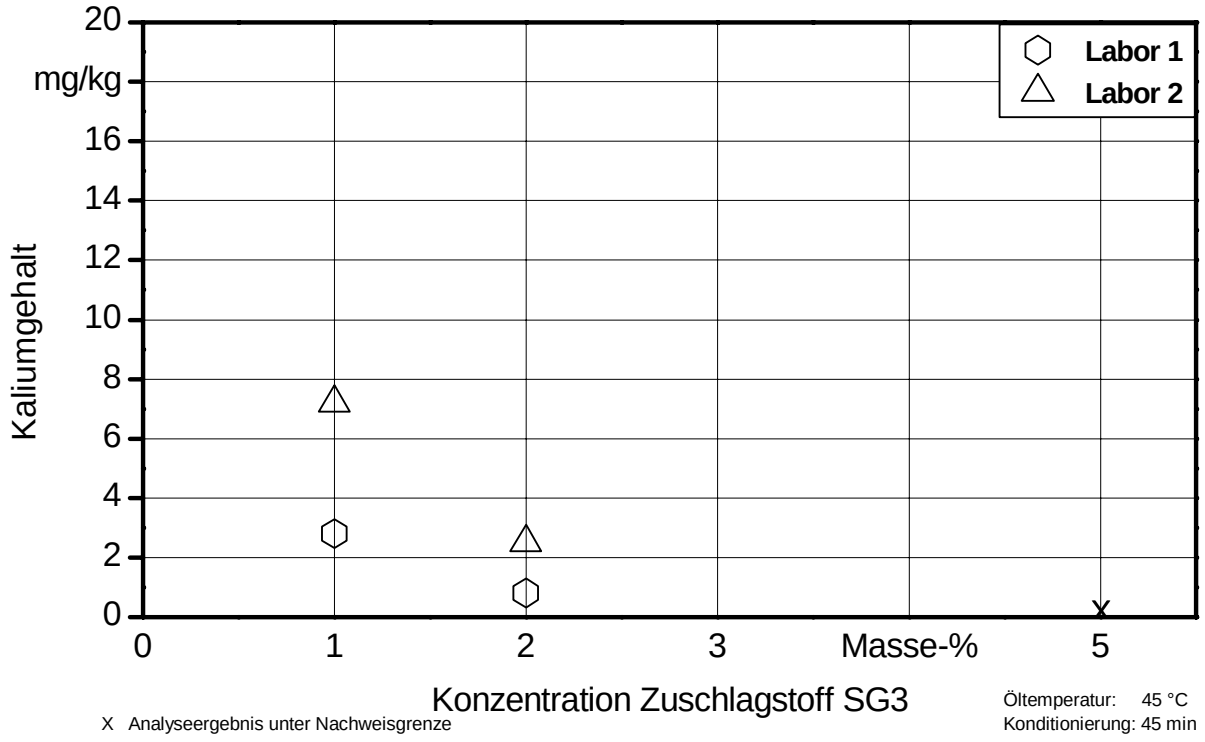


Abbildung 69: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

Die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 weichen bei den Zuschlagstoffkonzentrationen von 1,0 Masse-% und 2,0 Masse-% voneinander ab. Die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 3 können als gut übereinstimmend angesehen werden (vgl. Abbildung 69 und Abbildung 70).

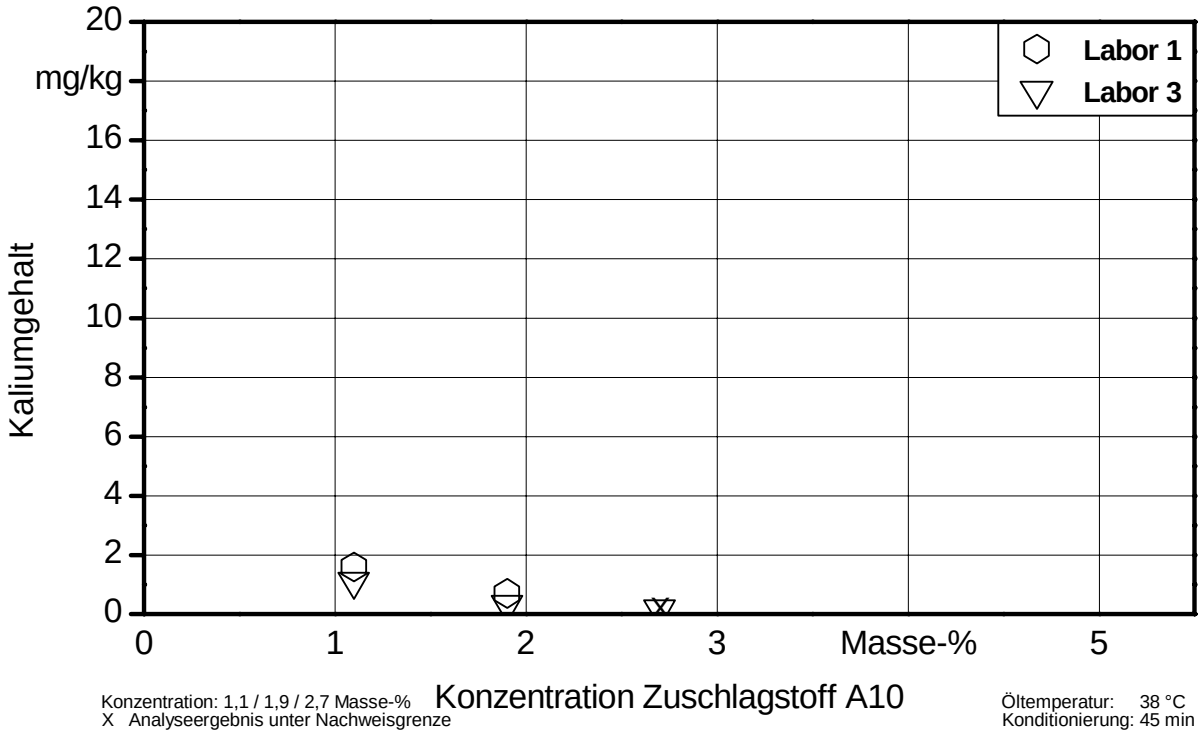


Abbildung 70: Kaliumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

Natriumgehalt

Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM ermöglicht jeweils mit steigender Zuschlagstoffkonzentration eine Absenkung des Natriumgehaltes (vgl. Abbildung 71 und Abbildung 72). Die Analyseergebnisse von Labor 1 und Labor 2 sowie von Labor 1 und Labor 3 können als gut übereinstimmend angesehen werden. Die Ergebnisse für das Alkalielement Natrium sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt.

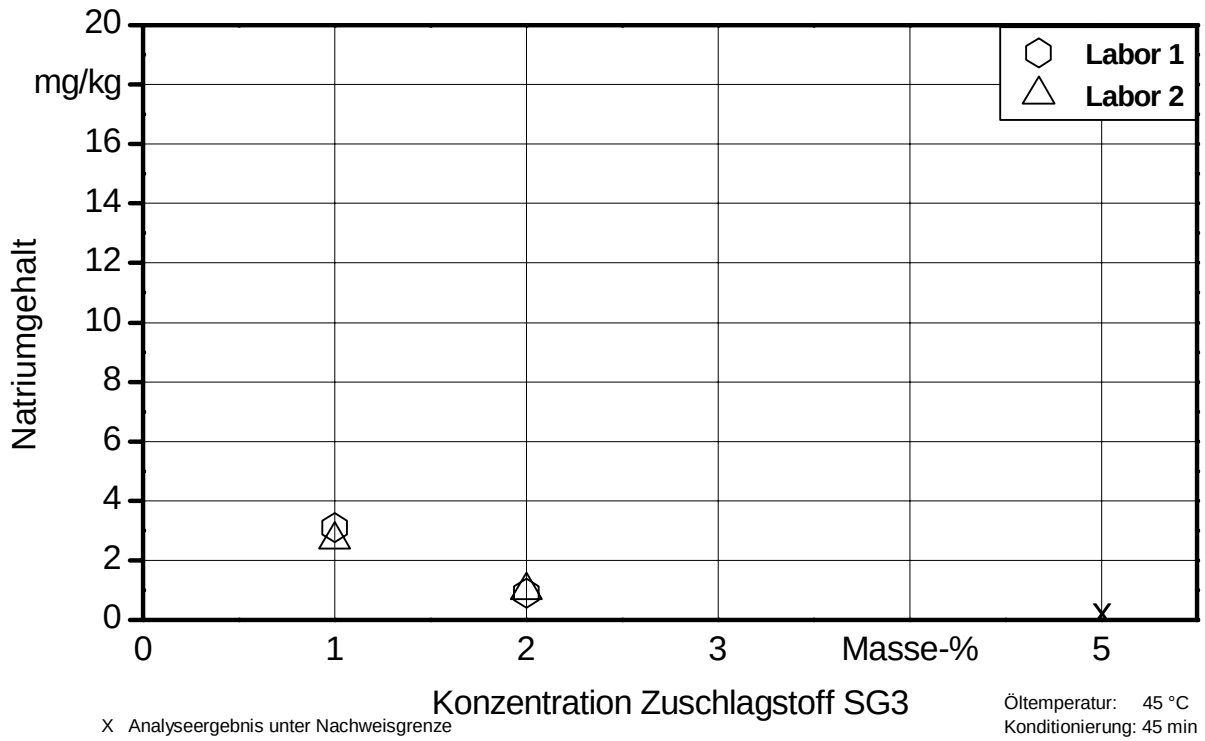


Abbildung 71: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3

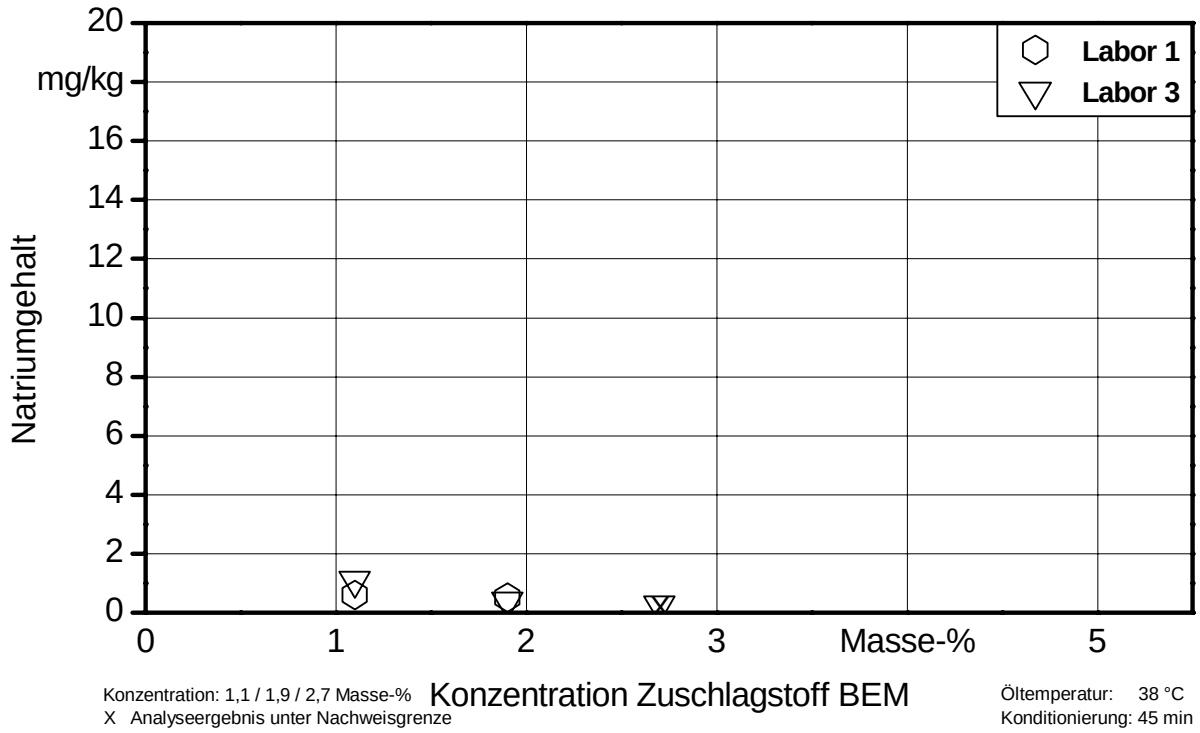


Abbildung 72: Natriumgehalt (Elementscreening mittels ICP-OES) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für die Bleicherdemischung BEM

Weitere Elementgehalte

Die Elemente Eisen, Kupfer und Zink konnten nach der Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM in keinem Fall von Labor 1, Labor 2 bzw. Labor 3 nachgewiesen werden.

Vom Labor 1 wurde für die mit dem Silicagel SG3 behandelten Öle (vgl. Kapitel 4.2.6) der Siliciumgehalt mittels ICP-OES jeweils mit „unter 1 mg/kg“ (unter der Nachweisgrenze) angegeben. Labor 2 ermittelte für das Element Silicium dagegen Werte von 7,5 mg/kg, 2,0 mg/kg bzw. 3,7 mg/kg bei Zuschlagstoffkonzentrationen von 1,0 Masse-%, 2,0 Masse-% bzw. 5,0 Masse-%.

5.5.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

Tabelle 34 zeigt die Gehalte einzelner Elemente und den Aschegehalt für Ölproben, die mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM nach Empfehlung der Produktanbieter behandelt wurden.

Tabelle 34: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen nach Empfehlung der Produktanbieter“ für das Silicagel SG3 und die Bleicherdemischung BEM

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
SG3 1,0 M-% / L1	59	34	8,2	0,022	2,8	3,1	x	x	x
SG3 2,0 M-% / L1	31	20	4,7	0,010	0,8	0,9	x	x	x
SG3 5,0 M-% / L1	3,0	2,1	x	x	x	x	x	x	x
SG3 1,0 M-% / L2	60,9	35,7	8,5	x	7,2	2,7	--[1)]	--[1)]	--[1)]
SG3 2,0 M-% / L2	27,7	20,7	4,7	x	2,5	1,0	--[1)]	--[1)]	--[1)]
SG3 5,0 M-% / L2	1,7	2,3	x	x	x	x	--[1)]	--[1)]	--[1)]
BEM 1,1 M-% / L1	50	28	6,4	0,012	1,6	0,6	x	x	x
BEM 1,9 M-% / L1	26	18	3,9	0,009	0,7	0,5	x	x	x
BEM 2,7 M-% / L1	10	6,5	1,3	x	x	x	x	x	x
BEM 1,1 M-% / L3	41,8	13,3	6,00	0,020	1,10	1,08	--[1)]	--[1)]	--[1)]
BEM 1,9 M-% / L3	24,4	9,50	3,95	0,013	0,32	0,39	--[1)]	--[1)]	--[1)]
BEM 2,7 M-% / L3	15,1	7,12	2,71	0,009	0,17	0,26	--[1)]	--[1)]	--[1)]

L1: Labor 1 (PetroLab) L2: Labor 2 (ASG) L3: Labor 3 (CHEMCON)

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

--[1)] Analyse dieses Parameters wurde nicht durchgeführt.

5.5.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Mit zunehmender Zuschlagstoffkonzentration konnten Phosphor, Calcium und Magnesium im verwendeten Öl mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM (Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur und Konditionierungsdauer nach Empfehlung der Produktanbieter) deutlich gesenkt werden. Dabei sind eine Erhöhung des Wassergehalts und eine Absenkung des Aschegehalts im Öl feststellbar. Silicium wurde in Höhe von 7,5 mg/kg, 2,0 mg/kg und 3,7 mg/kg nach der Behandlung mit dem Silicagel SG3 im Öl nachgewiesen.

5.6 Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.2.7 und Kapitel 4.6.2 im Zeitraum 25.03.2008 bis 27.03.2008 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Entsprechend des Zeitraums der durchgeführten Behandlungen stellen die Analyseergebnisse der Nullproben 7 und 8 die zutreffenden Bezugswerte für die Analyseergebnisse dieser Versuchsreihe dar. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt. Dabei werden zum Vergleich auch die bereits vorgestellten Ergebnisse für die Varianten 0,0 M-% – 45 °C (vgl. Kapitel 5.2), 0,2 M-% – 45 °C (vgl. Kapitel 5.3) und 1,0 M-% – 45 °C (vgl. Kapitel 5.3) in Abbildung 73 bis Abbildung 78 angeführt. Nachdem das verwendete kaltgepresste Rapsöl untypisch hohe Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium aufwies, sollte mit dieser Versuchsreihe der in Kapitel 3.4.1 beschriebene Effekt einer Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration zur Entfernung größerer Mengen von Verunreinigungen aus dem Öl untersucht werden.

5.6.1 Phosphorgehalt

Die Behandlung des Öls mit Kieselgur KG1, Silicagel SG2 und Cellulose CE1 in einer Konzentration von 5,0 Masse-% hat gegenüber der Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% keinen nennenswerten positiven Einfluss auf die Absenkung des Phosphorgehaltes im Öl. Für Cellulose CE1 wurde mit einer Beladung von 1,0 Masse-% eine Halbierung des Ausgangswertes ermittelt, mit 5,0 Masse-% konnte der Phosphorgehalt nur geringfügig gesenkt werden. Die Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% ermöglichte beim Silicagel SG2 die Absenkung des Phosphorgehaltes auf den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605, die angestrebte weitere Absenkung war allerdings nicht möglich. Die Behandlung des Öls mit der Bleicherde BE2 mit einer Beladung von 5,0 Masse-% erlaubte eine Absenkung des Phosphorgehaltes auf 23 mg/kg. Mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM konnte mit 5,0 Masse-% ein Phosphorgehalt von 6,3 mg/kg bzw. 4,2 mg/kg erreicht und somit der Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 deutlich unterschritten werden. Die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Phosphorgehalt sind in Abbildung 73 dargestellt.

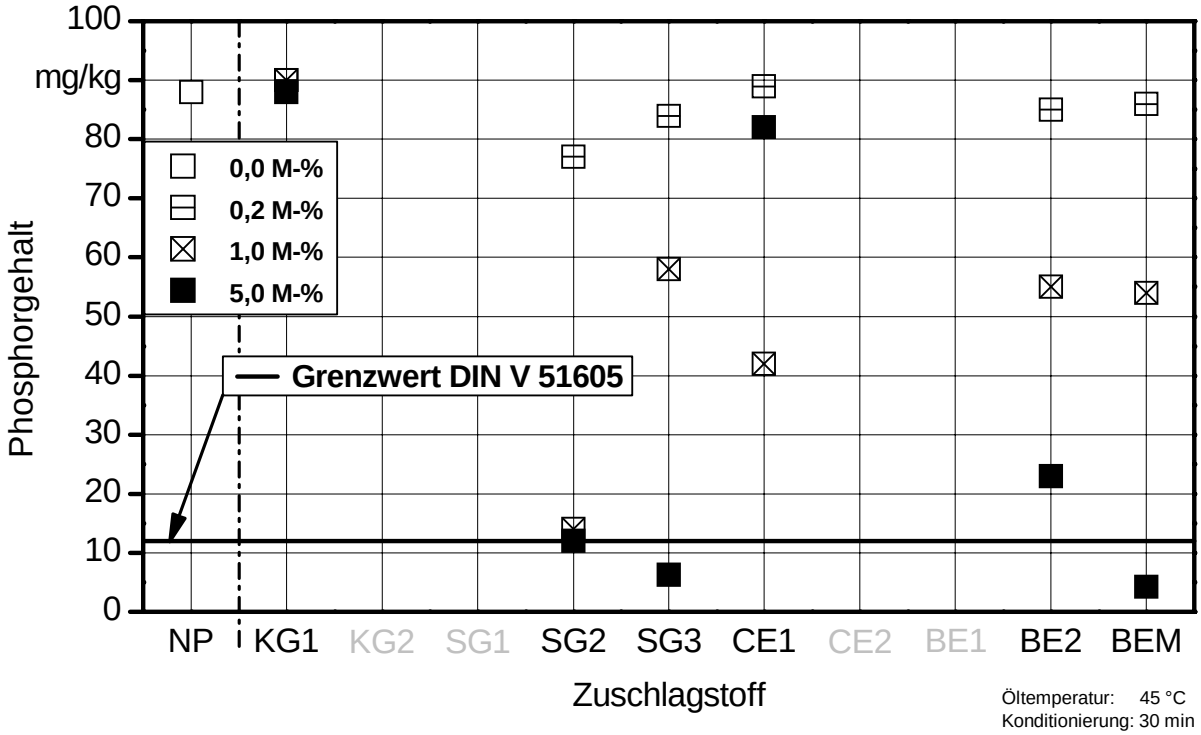


Abbildung 73: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Die für Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 ermittelte Steigerung des Summengehaltes an Calcium und Magnesium bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% gegenüber der Zuschlagstoffkonzentration von 0,2 bzw. 1,0 Masse-% ist nicht nachvollziehbar. Damit Fehler bei der Analyse ausgeschlossen werden konnten, wurde eine Absicherung der Ergebnisse über das beauftragte Labor PetroLab durchgeführt. Die Behandlung des Öls mit dem Silicagel SG2 mit einer Beladung von 5,0 Masse-% hat gegenüber der Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% einen geringfügig positiven Einfluss auf die Absenkung des Summengehaltes an Calcium und Magnesium im Öl von 8,1 mg/kg auf 5,5 mg/kg. Beim Silicagel SG3, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM wirkt sich die Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% sehr deutlich aus. Der Summengehalt an Calcium und Magnesium im Öl kann auf 4,2 mg/kg, 14,3 mg/kg und 8,1 mg/kg abgesenkt werden, der Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605 kann somit deutlich unterschritten werden. Abbildung 74 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsvariante für den Summengehalt an Calcium und Magnesium.

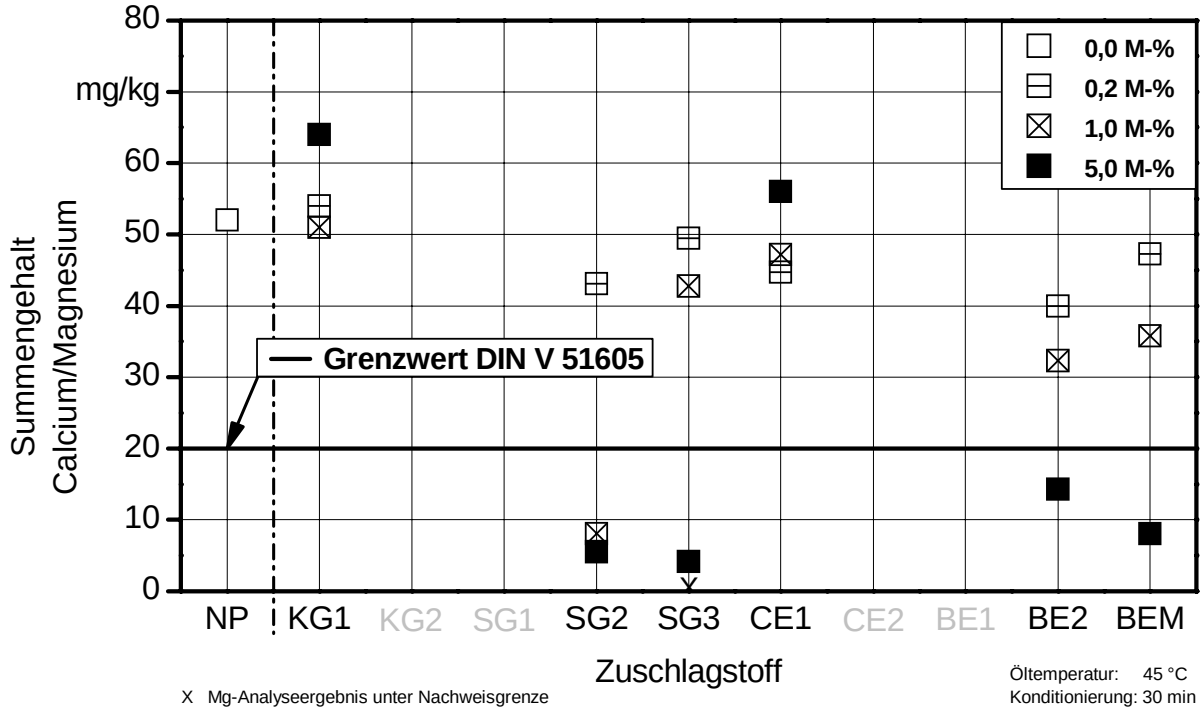


Abbildung 74: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.3 Säurezahl

Diese Versuchsreihe zur Behandlung von Öl mit Zuschlagstoffen in erhöhter Konzentration wurde vom 25.03.2008 bis 27.03.2008 durchgeführt. Die Analyseergebnisse des Kennwertes Säurezahl für die mit Kieselgur KG1, den Silicagelen SG2 und SG3, der Cellulose CE1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM bei einer Beladung von 5,0 Masse-% behandelten Öle sind in Abbildung 75 dargestellt. Die ermittelten Werte für die Säurezahl bewegen sich zwischen 1,75 mg KOH/g und 1,91 mg KOH/g, womit der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 nicht überschritten wurde. Die Analyseergebnisse der Nullproben 7 und 8 – als zutreffende Bezugswerte für die Analyseergebnisse dieser Versuchsreihe entsprechend des Zeitraums der durchgeführten Behandlungen – betragen 1,90 mg KOH/g und 1,99 mg KOH/g. Für die mit den Zuschlagstoffen KG1 bis BEM behandelten Öle ist gegenüber den Werten für Nullprobe 7 und 8 keine Steigerung der Säurezahl feststellbar. Aufgrund der durchgeführten Behandlungen mit Zuschlagstoffen bei einer Beladung von 5,0 Masse-% wird die Säurezahl nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst. Ein nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen den verwendeten Zuschlagstoffkonzentrationen und den analysierten Säurezahlen ist nicht feststellbar.

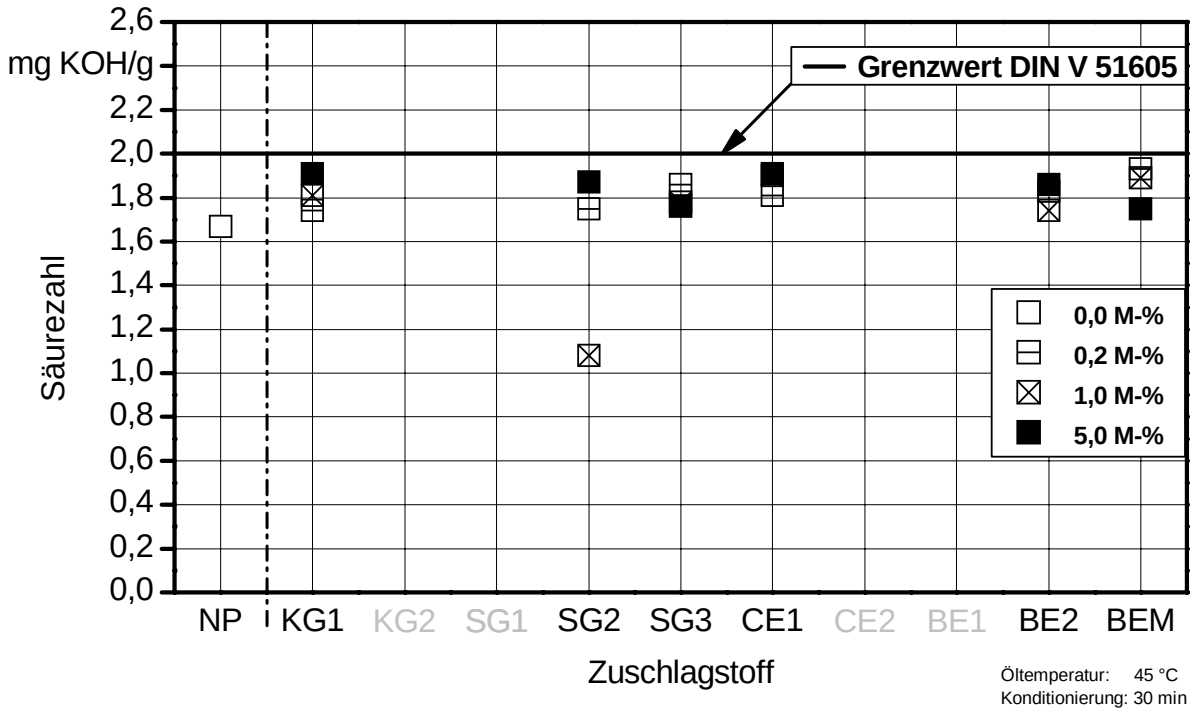


Abbildung 75: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.4 Oxidationsstabilität

Der Versuchszeitraum dieser Untersuchungen zwischen 25.03.2008 und 27.03.2008 befindet sich zwischen den Probenahmeterminen für die Nullproben 7 und 8 mit Analysewerten für die Oxidationsstabilität von 11,6 h und 7,6 h. Der in Kapitel 5.3.4 ermittelte negative Einfluss der Ölbehandlung mit Zuschlagstoffen vorwiegend bei Zuschlagstoffkonzentrationen von 1,0 Masse-% auf die Oxidationsstabilität kann in dieser Versuchsreihe mit 5,0 Masse-% z. T. auch beobachtet werden. Angesichts der für die Nullproben 8 analysierten Oxidationsstabilität von 7,6 h ist es allerdings fraglich, ob tatsächlich die Zuschlagstoffbehandlung ursächlich für die niedrigeren Analysewerte ist. Mit dem Silicagel SG2 ist den Analyseergebnissen zufolge bei einer Beladung mit 5,0 Masse-% gegenüber 1,0 Masse-% kein Unterschied feststellbar. Bei Kieselgur KG1, dem Silicagel SG3, der Cellulose CE1, der Bleicherde BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM wurden bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% gegenüber 1,0 Masse-% deutlich niedrigere Werte für die Oxidationsstabilität ermittelt. Der Grenzwert von 6,0 h gemäß DIN V 51605 wird bei keiner der durchgeführten Varianten unterschritten. Abbildung 76 zeigt die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität.

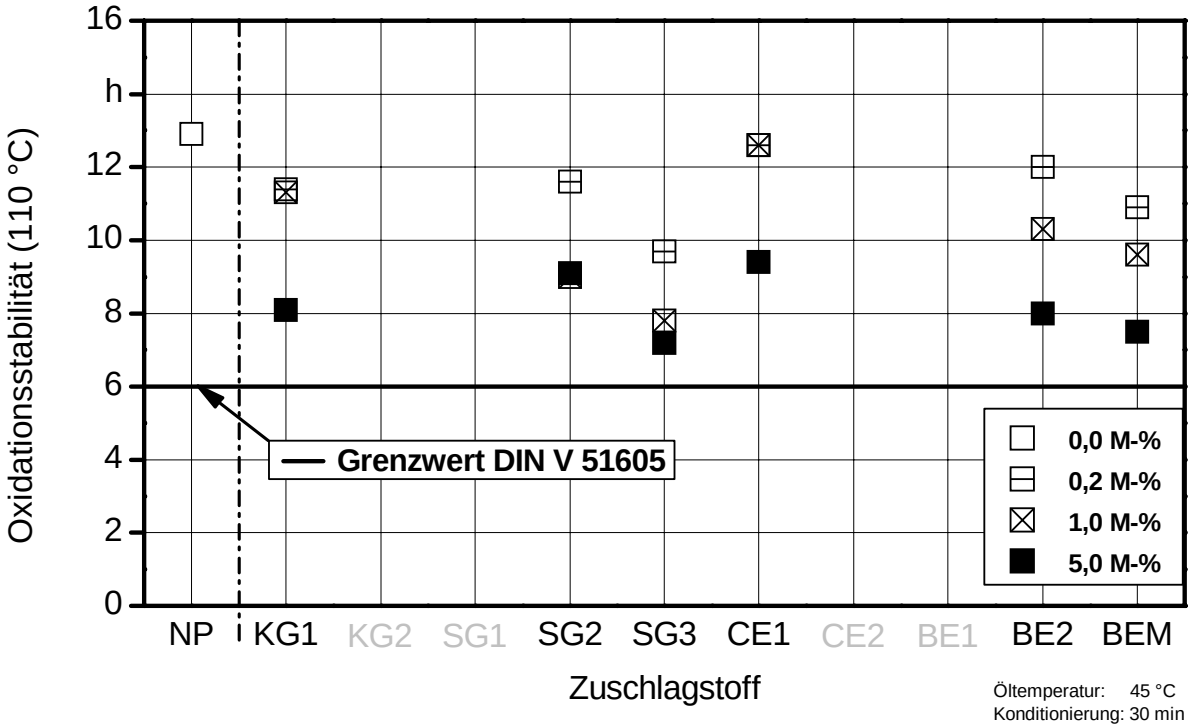


Abbildung 76: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.5 Wassergehalt

Die Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% führt beim Wassergehalt zu einer weiteren Erhöhung – Kieselgur KG1 stellt dabei eine Ausnahme dar. Die Erhöhung des Wassergehaltes fällt beim Silicagel SG3, bei der Cellulose CE1 und der Bleicherdemischung BEM am deutlichsten aus. Bei der Bleicherdemischung BEM wird der Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605 überschritten. Beim Silicagel SG2 liegt der ermittelte Wassergehalt bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% nur unwesentlich höher als bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-%. Abbildung 77 zeigt die Ergebnisse für den Kennwert Wassergehalt.

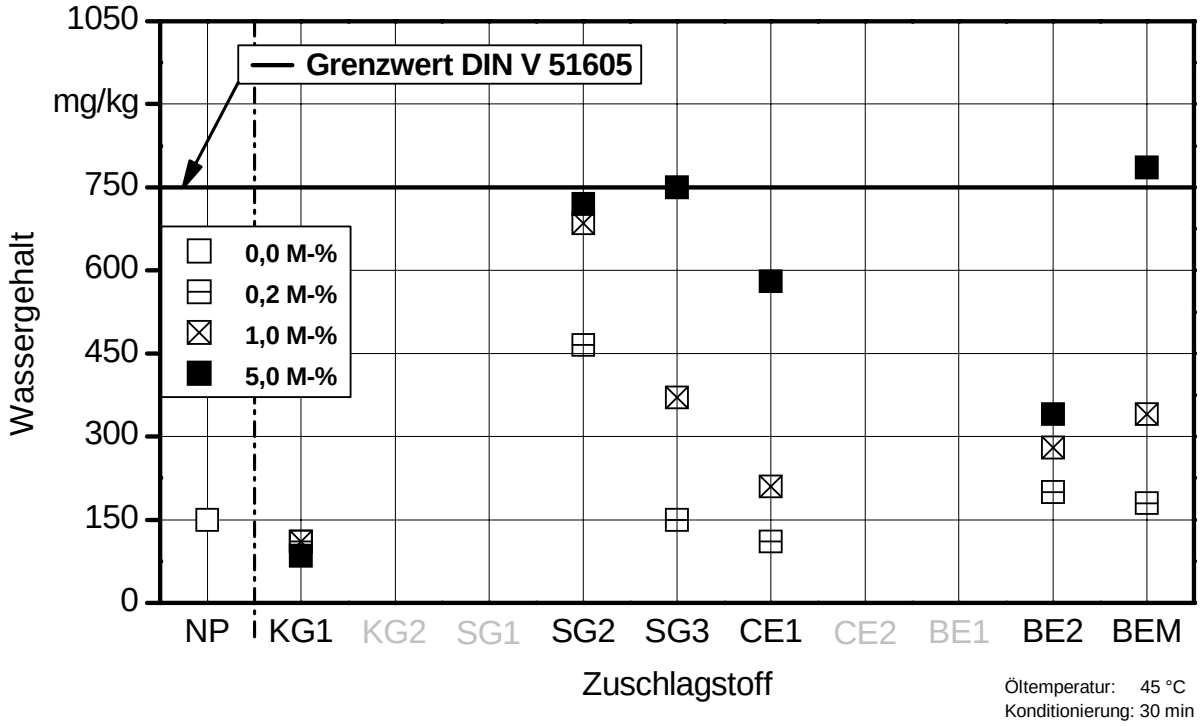


Abbildung 77: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.6 Aschegehalt

Die Behandlung des Öls mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% führt gegenüber der Konzentration von 1,0 Masse-% bei Kieselgur KG1, der Cellulose CE1 und der Bleicherde BE2 zu einem z. T. sehr deutlichen Anstieg des Aschegehaltes im behandelten Öl. Beim Silicagel SG2 kann der Aschegehalt mit der auf 5,0 Masse-% erhöhten Zuschlagstoffkonzentration auf „unter 0,005 Masse-%“ gesenkt werden, was aber bereits auch schon mit einer Konzentration von 1,0 Masse-% erreicht wurde. Mit dem Silicagel SG3 kann mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% der Grenzwert von 0,01 Masse-% gemäß DIN V 51605 erreicht werden. Mit der Bleicherdemischung BEM ergibt sich bei einer Beladung mit 5,0 Masse-% ein Aschegehalt Öl von 0,015 Masse-%. Die Analyseergebnisse für den Kennwert Aschegehalt sind in Abbildung 78 dargestellt.

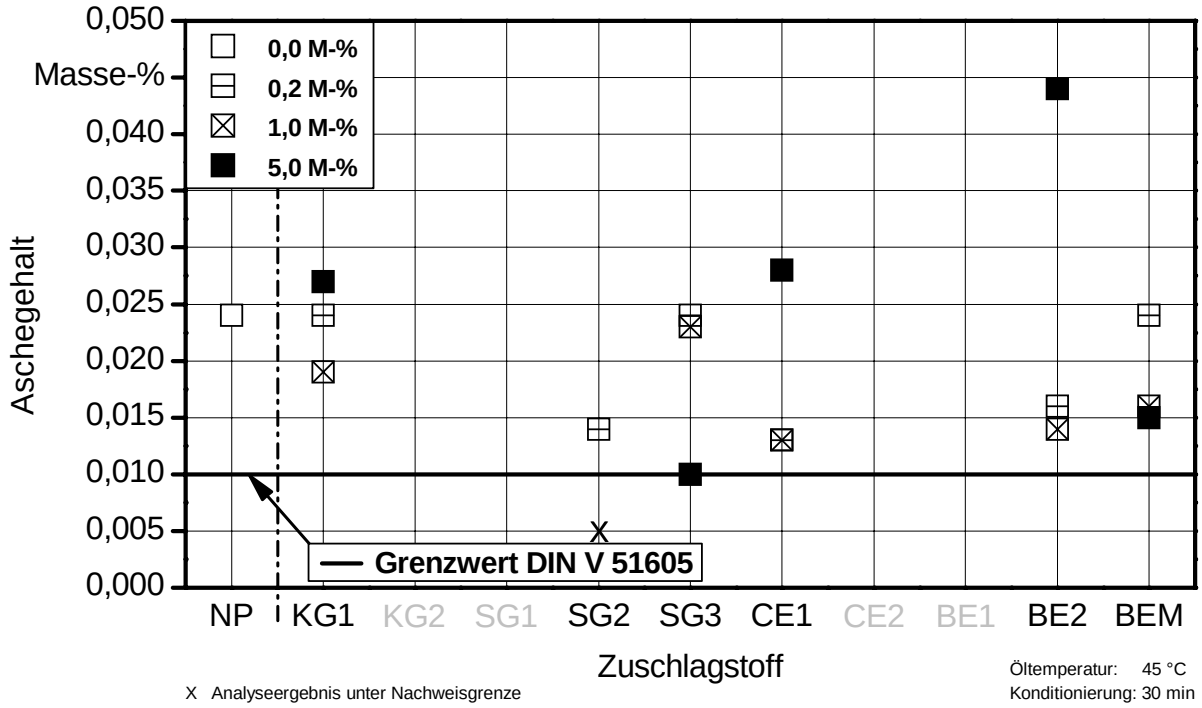


Abbildung 78: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

5.6.7 Elementscreening

Die in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.2.7 im verwendeten Öl nachgewiesen werden. Ausnahmen stellen die Elemente Aluminium, Schwefel und Silicium bei der Behandlung mit dem Silicagel SG3, der Cellulose CE1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM dar.

Kaliumgehalt

Die Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% führt bei allen Zuschlagstoffen zu einer Absenkung des Kaliumgehaltes im Öl unter die Nachweisgrenze, außer bei der Variante mit Kieselgur KG1, bei der im Öl ein Wert von 1,6 mg/kg analysiert wurde.

Eisengehalt

Nach der Behandlung des Öls bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% ist das Element Eisen im Öl nicht mehr nachweisbar, die Bleicherde BE2 und die Bleicherdemischung BEM stellen dabei eine Ausnahme dar. Die Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% führte bei der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM offenbar zu einem leichten Eintrag von Eisen ins behandelte Öl in Höhe von 3,7 bzw. 2,4 mg/kg.

Weitere Elementgehalte

Die Elementgehalte an Natrium, Kupfer und Zink im Öl werden durch die Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% bei keinem der Zuschlagstoffe beeinflusst.

Aluminium-, Eisen-, Schwefel- und Siliciumgehalt

Infolge der auf 5,0 Masse-% erhöhten Zuschlagstoffkonzentration wurden mit dem Silicagel SG3, der Cellulose CE1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM im behandelten Öl die Elemente Aluminium, Eisen, Schwefel und Silicium per Elementscreening mittels ICP-OES erfasst. Schwefel wurde bei der Cellulose CE1 mit 5,0 mg/kg im Öl nachgewiesen, bei der Bleicherde BE2 mit 6,0 mg/kg. Die ICP-Messung lieferte beim Einsatz der Bleicherde BE2 für Aluminium einen Wert von 6,3 mg/kg. Silicium wurde im behandelten Öl beim Silicagel SG3 mit 5,9 mg/kg erfasst, bei der Cellulose CE1 mit 1,0 mg/kg, bei der Bleicherde BE2 mit 12 mg/kg und bei der Bleicherdemischung BEM mit 8,6 mg/kg.

5.6.8 Übersicht zu den Analyseergebnissen einzelner Parameter

In Tabelle 35 befinden sich die Gehalte einzelner Elemente und der Aschegehalt für Ölproben, die mit ausgewählten Zuschlagstoffen in einer Konzentration von 5,0 Masse-% bei 45 °C behandelt wurden.

Tabelle 35: Analyseergebnisse der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Labor mit ausgewählten Zuschlagstoffen in erhöhter Zuschlagstoffkonzentration“

Probenbezeichnung	P	Ca	Mg	Asche	K	Na	Fe	Cu	Zn
KG1 5,0 M-%	88	53	11	0,027	1,6	x	x	x	x
SG2 5,0 M-%	12	4,5	1,0	x	x	x	x	x	x
SG3 5,0 M-%	6,3	4,2	x	0,010	x	x	x	x	x
CE1 5,0 M-%	82	45	11	0,028	x	x	x	x	x
BE2 5,0 M-%	23	10	4,3	0,044	x	x	3,7	x	x
BEM 5,0 M-%	4,2	5,5	2,6	0,015	x	x	2,4	x	x

X „unter der Nachweisgrenze“, siehe hierzu Tabelle 14, Seite 68

5.6.9 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Durch die Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% konnte mit den Silicagelen SG2 und SG3, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM eine deutlichere Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium erreicht werden. Der in Kapitel 3.4.1 beschriebene Effekt einer Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration zur Entfernung größerer Mengen von Verunreinigungen aus dem Öl wurde mit dieser Versuchsreihe bestätigt. Die Säurezahl wird durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen in erhöhter Konzentration nicht bzw. nur sehr geringfügig beeinflusst wird. Ein nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen den verwendeten Zuschlagstoffkonzentrationen und den analysierten Säurezahlen ist nicht feststellbar. Die Oxidationsstabilität wird bei erhöhter Zuschlagstoffkonzentration z. T. negativ beeinflusst. Beim Wassergehalt führt die Steigerung der Beladung zu einer weiteren Erhöhung, wobei sich die Steigerung der Konzentration bei den einzelnen Zuschlagstoffen mit einem unterschiedlich hohen Wassereintrag auswirkt. Der Aschegehalt im behandelten Öl steigt z. T. sehr deutlich an, konnte mit dem Silicagel SG3 und der Bleicherdemischung BEM aber auch gesenkt werden. Die Erhöhung der Zuschlagstoffkonzentration führte bei der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM zu einem leichten Eintrag von Eisen ins behandelte Öl. Die Elemente Aluminium, Schwefel und Silicium wurden nach der Behandlung mit dem Silicagel SG3, der Cellulose CE1, der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM im Öl nachgewiesen.

Die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl werden mit dem Silicagel SG3 bei einer Beladung von 5,0 Masse-% gegenüber einer Beladung von 1,0 Masse-% sehr deutlich unter

die Grenzwerte gemäß DIN V 51605 abgesenkt und der Aschegehalt mehr als halbiert. Die Behandlung des Öls mit der Cellulose CE1 bei einer erhöhten Zuschlagstoffkonzentration führt zu nicht erklärbar höheren Werten für Phosphor, Calcium und Magnesium und etwa zu einer Verdoppelung des Aschegehalts. Mit der Bleicherde BE2 und der Bleicherdemischung BEM konnten die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl bei einer Zuschlagstoffkonzentration von 5,0 Masse-% deutlich abgesenkt werden. Beim Einsatz von Bleicherde BE2 verdreifachte sich dabei der Aschegehalt, mit der Bleicherdemischung BEM veränderte er sich kaum. Eine Erklärung für diese Steigerung bei der Bleicherde BE2 ist über die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium nicht direkt abzuleiten. Der beobachtete Eintrag von Eisen ins Öl ist diesbezüglich aber zu beachten.

Die Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration mit dem Ziel die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl zu senken, bewirkte einen z. T. deutlichen Eintrag von Elementen ins Öl, deren Anwesenheit bei motorischer Nutzung erhebliche Probleme verursachen kann.

5.7 Eigenschaften des Rapsöls für die Technikumsversuche I

Die Nullprobe für Öl 2 (0,0 M-%) wurde im Analyselabor ASG auf Kennwerte gemäß DIN V 51605 untersucht. Die Analyseergebnisse des gereinigten Öls entsprechend Kapitel 4.8.1 und Kapitel 4.11.2 sind in Tabelle 36 dargestellt.

Tabelle 36: Analyseergebnisse der Nullprobe für Öl 2 (0,0 M-%) gemäß DIN V 51605

Prüfparameter	**Prüfmethode**	**Einheit**	**Grenzwert DIN V 51605**		**Null-probe Öl 2**
			min.	**max.**	
Dichte	DIN EN ISO 12185	kg/m³	900,0	930,0	919,8
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	220	--	270
Kinematische Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	mm²/s	--	36,0	34,97
Heizwert	DIN 51900-1	kJ/kg	36.000	--	37.368
Zündwilligkeit	IP 498	--	39	--	46,6
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	--	0,40	0,24
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g	95	125	111
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	--	10	8,2
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	--	24	11
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g	--	2,0	2,085
Oxidationsstabilität bei 110 °C	DIN EN 14112	h	6,0	--	9,0
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg	--	12	7,2
Calciumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	10,4
Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	1,1
Summengehalt Calcium u. Magnesium		mg/kg	--	20	11,5
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	--	0,01	0,0005
Wassergehalt (K.F.)	DIN EN ISO 12937	mg/kg	--	750	676

--* Calcium und Magnesium werden in der Vornorm als Summe ausgewiesen.

5.8 Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.8.2 bis Kapitel 4.8.4 und Kapitel 4.11.2 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.8.1 Phosphorgehalt

Durch die Zugabe des Silicagels SG2 mit 0,5 Masse-% konnte der Phosphorgehalt des behandelten Öls gegenüber der Nullprobe von 7,2 mg/kg auf 1,2 mg/kg deutlich abgesenkt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 79 zusammengefasst. Mit dem Silicagel SG3, der Bleicherde BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM ist eine Absenkung des Phosphorgehalts festzustellen, allerdings in deutlich geringerem Umfang auf 4,4 mg/kg (SG3), 4,8 mg/kg (BE2) bzw. 5,0 mg/kg (BEM). Mit Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 konnte keine Absenkung des Phosphorgehalts erreicht werden. Durch die Zugabe von 0,35 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Phosphorgehalt von 7,2 mg/kg lediglich auf 6,1 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff ermöglicht jeweils eine deutlichere Absenkung des Phosphorgehalts. Bei Silicagel SG2 hat diese Kombination allerdings keinen weiteren positiven Effekt. Mit Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 in Kombination mit Zitronensäure (20 %-ig) konnte eine weitere Absenkung des Phosphorgehalts gegenüber der ausschließlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) erreicht werden. Die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) mit dem Silicagel SG3, der Bleicherde BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM ermöglicht eine Absenkung des Phosphorgehalts annähernd auf die mit Silicagel SG2 erreichten Werte.

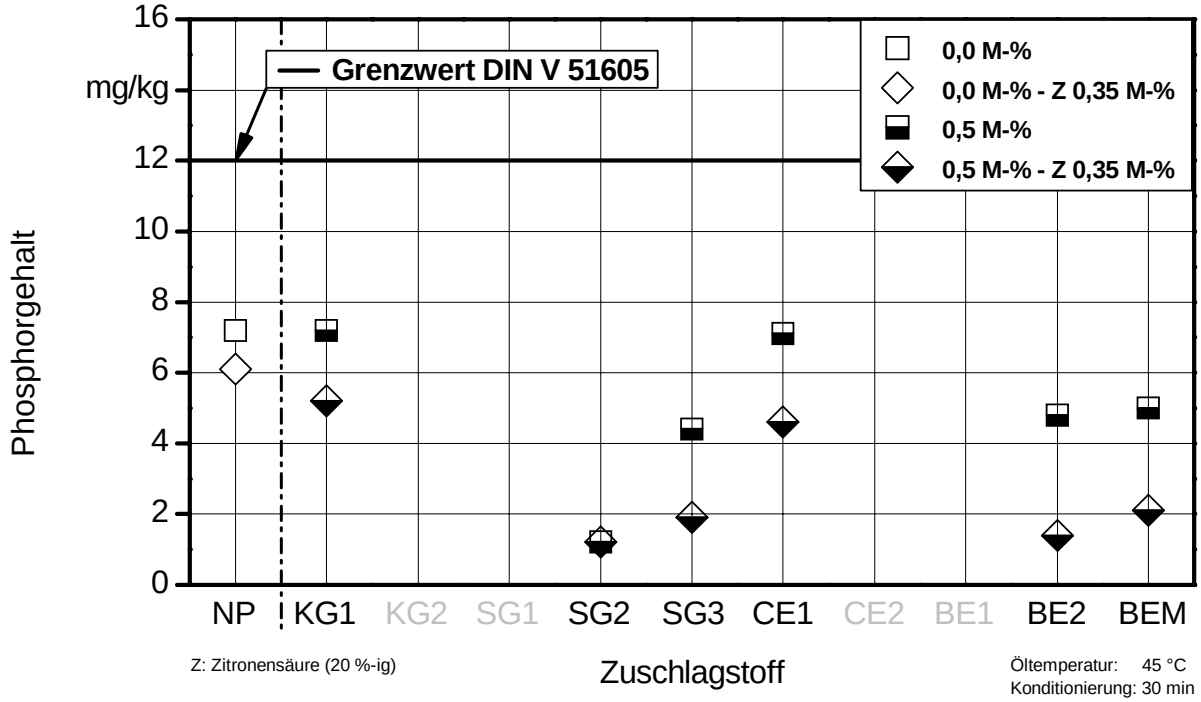


Abbildung 79: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

5.8.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Die durchgeführte Behandlung mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) liefert für den Summengehalt an Calcium und Magnesium ein sehr ähnliches Bild, wie beim Parameter Phosphor. Durch die Zugabe des Silicagels SG2 mit 0,5 Masse-% konnte der Summengehalt an Calcium und Magnesium des behandelten Öls gegenüber der Nullprobe von 11,5 mg/kg auf 1,7 mg/kg deutlich abgesenkt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 80 dargestellt. Mit dem Silicagel SG3, der Bleicherde BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM ist eine Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium festzustellen, allerdings in deutlich geringerem Umfang auf 6,9 mg/kg (SG3), 7,9 mg/kg (BE2) bzw. 8,5 mg/kg (BEM). Mit Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 konnte auch der Summengehalt an Calcium und Magnesium nicht abgesenkt werden. Durch die Zugabe von 0,35 Masse-% Zitronensäure (20 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium von 11,5 mg/kg auf 9,4 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff ermöglicht jeweils eine deutlichere Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium. Mit Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 in Kombination mit Zitronensäure (20 %-ig) konnte eine weitere Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium gegenüber der ausschließlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) erreicht werden.

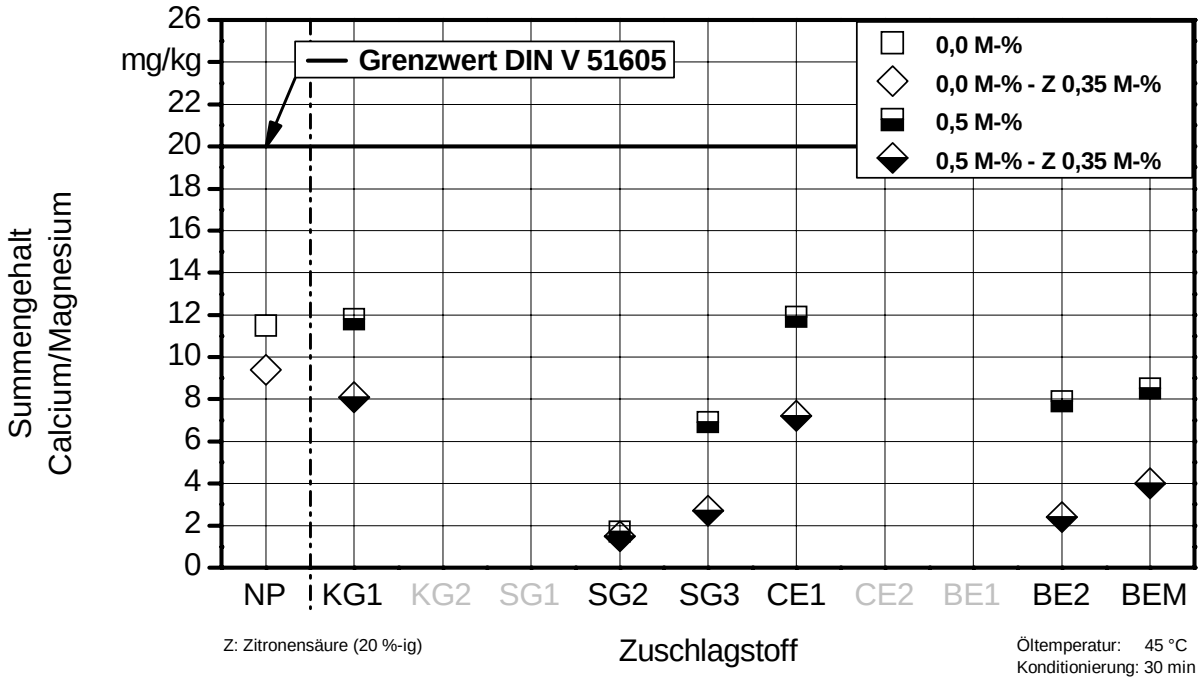


Abbildung 80: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

5.8.3 Säurezahl

Die Säurezahl wurde bei den mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelten Ölen jeweils offenbar negativ beeinflusst. Der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 wurde bereits mit dem unbehandelten Öl leicht überschritten. Ob die weitere Steigerung der Säurezahl tatsächlich aufgrund der Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (20 %-ig) eingetreten ist, oder ob diese im Wesentlichen aufgrund der Lagerung des Öls angestiegen sind, kann nicht eindeutig belegt werden. Bei der Behandlung des Öls mit der Cellulose CE1 und der Bleicherde BE2 wurden jeweils höhere Säurezahlen analysiert als bei der Kombination dieser Zuschlagstoffe mit Zitronensäure (20 %-ig). Für Kieselgur KG1, die Silicagele SG2 und SG3 sowie die Bleicherdemischung BEM ist dies umgekehrt, bei der Kombination dieser Zuschlagstoffe mit Zitronensäure (20 %-ig) wurden jeweils höhere Säurezahlen analysiert als bei alleiniger Zugabe der Zuschlagstoffe. Für den Kennwert Säurezahl sind die Ergebnisse in Abbildung 81 dargestellt.

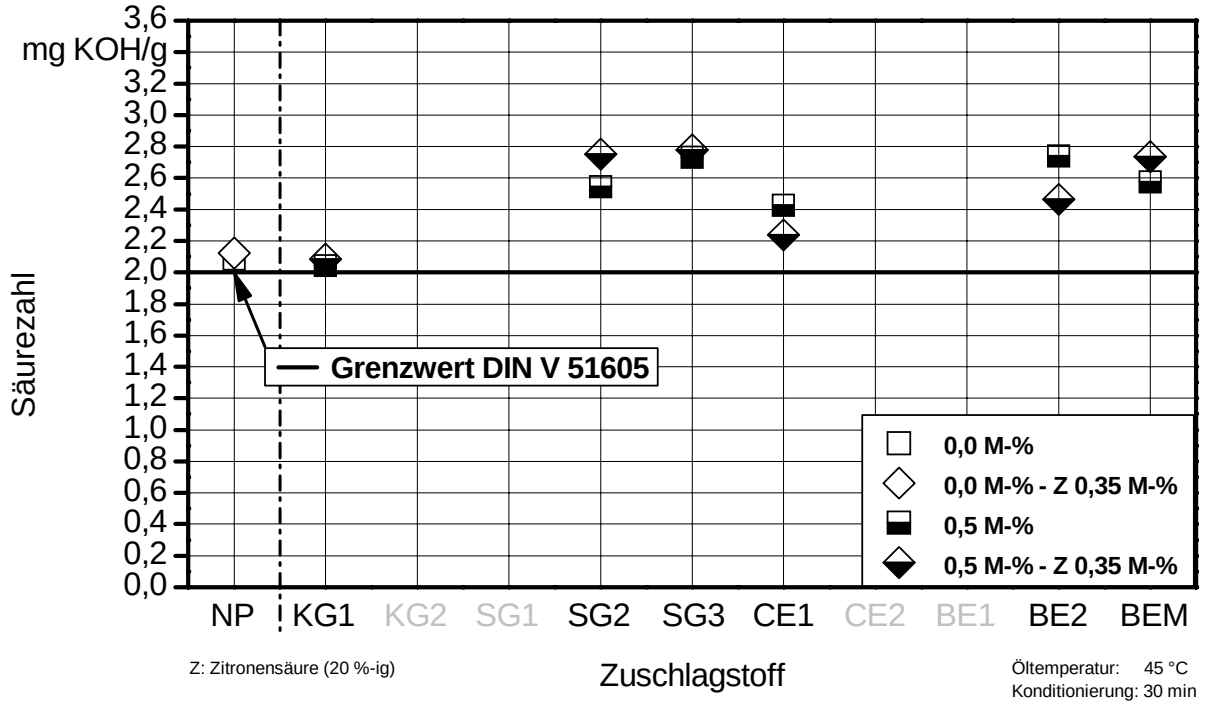


Abbildung 81: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

Werden die in Abbildung 81 dargestellten Analyseergebnisse entsprechend der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung, Ziehung der Nullprobe und Behandlung des Öls angeordnet, wie in Abbildung 82 dargestellt, ist festzustellen, dass die Säurezahl mit zunehmender Lagerungszeit anstieg, unabhängig von einer durchgeführten Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (20 %-ig). Die Varianten BE2, CE1 Z (Kombination von CE1 und Zitronensäure (20 %-ig)) und SG2 weichen dabei von diesem beschriebenen Trend ab.

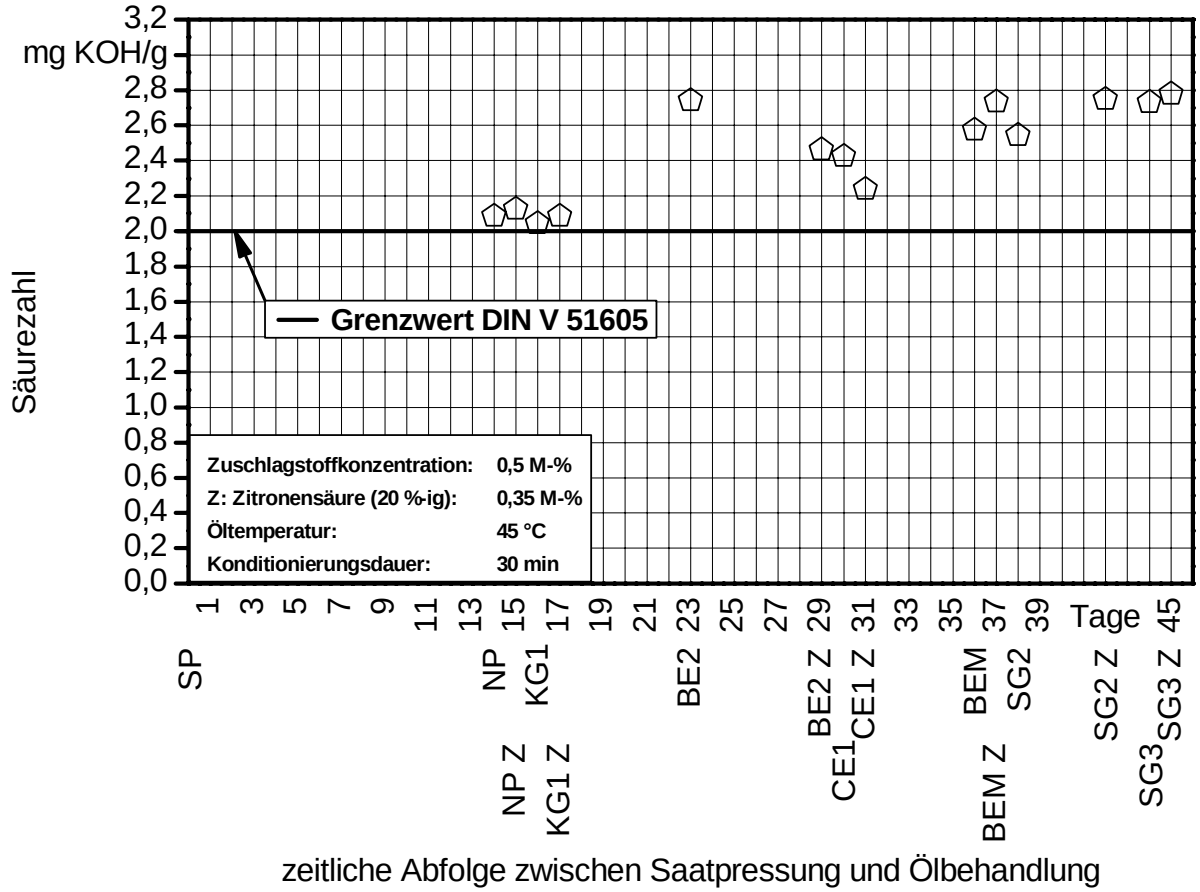


Abbildung 82: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung

5.8.4 Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (20 %-ig) bei diesen Versuchen nicht beeinflusst. Abbildung 83 zeigt die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität.

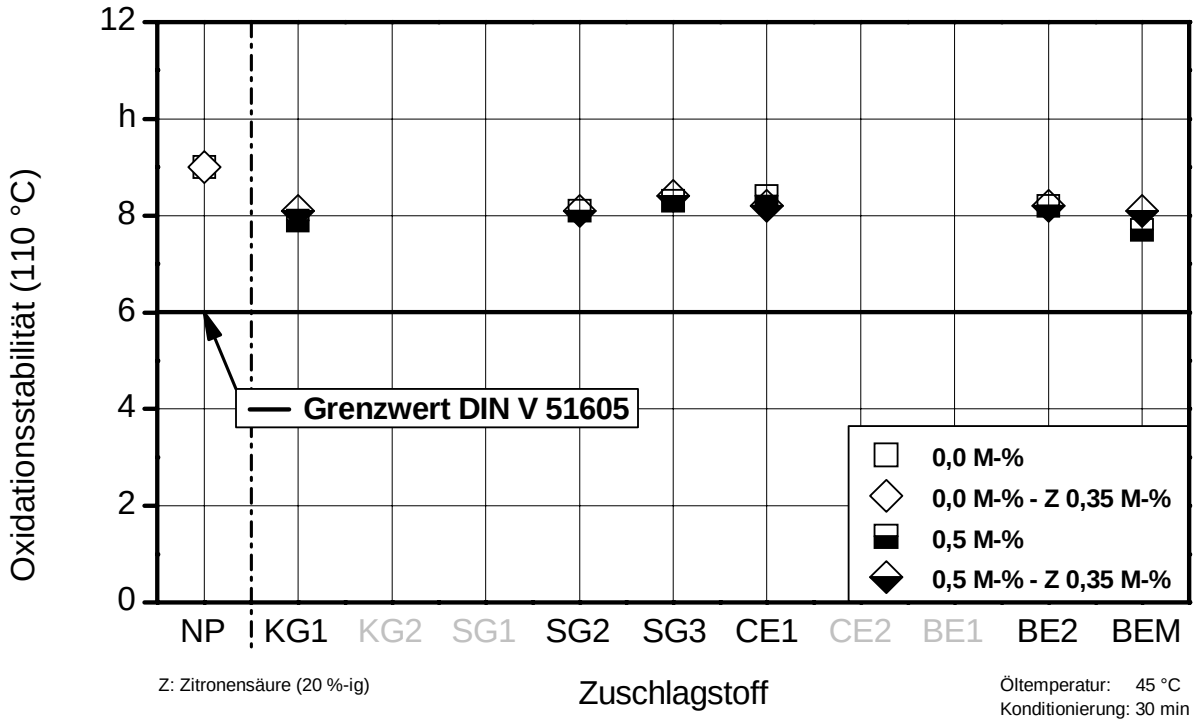


Abbildung 83: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

5.8.5 Wassergehalt

Die Zugabe des Silicagels SG2 zum Öl führt zu einem deutlichen Anstieg des Wassergehalts von 676 mg/kg auf 971 mg/kg und somit zur Überschreitung des Grenzwertes von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605. Bei kombinierter Zugabe von Silicagel SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) steigt der Wassergehalt auf 1.013 mg/kg. Hierbei ist zu beachten, dass der Ausgangswert des Wassergehalts mit 676 mg/kg als relativ hoch einzustufen ist. Üblicherweise liegt der Wassergehalt in unbehandeltem Öl bei etwa 500 mg/kg und damit deutlich unter dem Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605. Durch die Ölbehandlung mit allen anderen Zuschlagstoffen wird der Wassergehalt im Öl jeweils abgesenkt, am deutlichsten ist dies mit Kieselgur KG1 möglich. Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) verändert den Wassergehalt im Öl nicht. Bei der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoffen kommt es jeweils zu einem Anstieg des Wassergehalts bis über den Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605. Abbildung 84 zeigt die Ergebnisse für den Kennwert Wassergehalt.

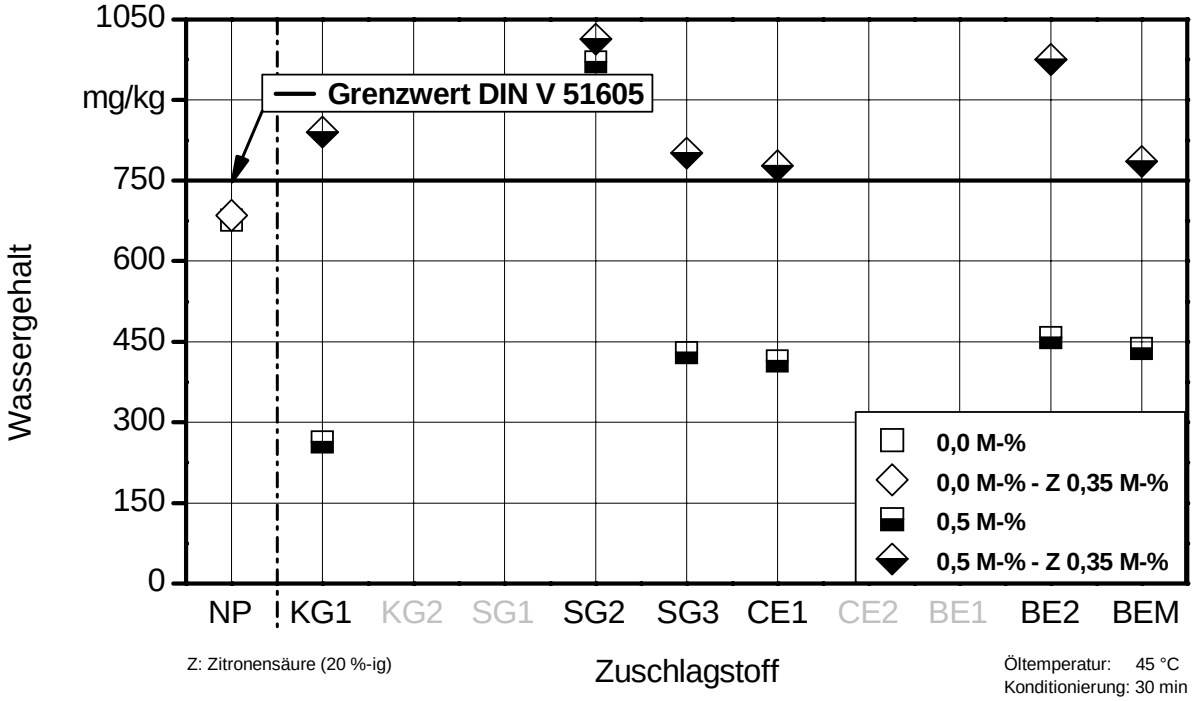


Abbildung 84: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

Bei Anordnung der in Abbildung 84 dargestellten Analyseergebnisse entsprechend der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung, Ziehung der Nullprobe und Behandlung des Öls, wie in Abbildung 85 dargestellt, ist festzustellen, dass die Steigerung des Wassergehalts im Öl nicht im Zusammenhang mit der zunehmenden Lagerungszeit steht. Bei den durchgeführten Versuchen wurde jeweils beim Einsatz von Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination mit Zuschlagstoffen ein deutlich höherer Wassergehalt im Öl analysiert als bei der alleinigen Zugabe des entsprechenden Zuschlagstoffs.

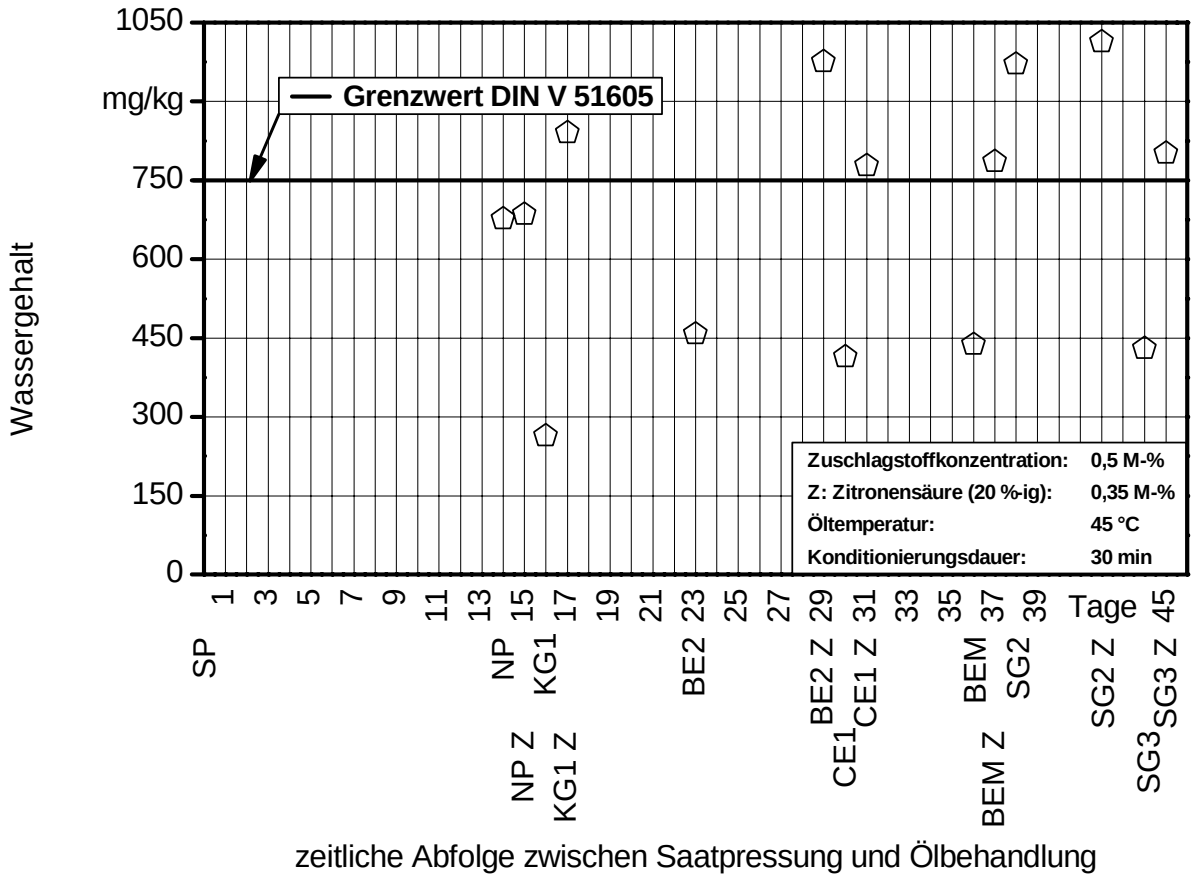


Abbildung 85: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung

5.8.6 Aschegehalt

Beim Parameter Aschegehalt ist durch die Zugabe von Kieselgur KG1, der Cellulose CE1 und der Bleicherde BE2 eine Erhöhung festzustellen. Werden Zuschlagstoff und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination eingesetzt, kommt es bei Kieselgur KG1 und der Cellulose CE1 ebenfalls zu einer Erhöhung des Aschegehaltes auf geringerem Niveau. Abbildung 86 zeigt die Analyseergebnisse für den Aschegehalt.

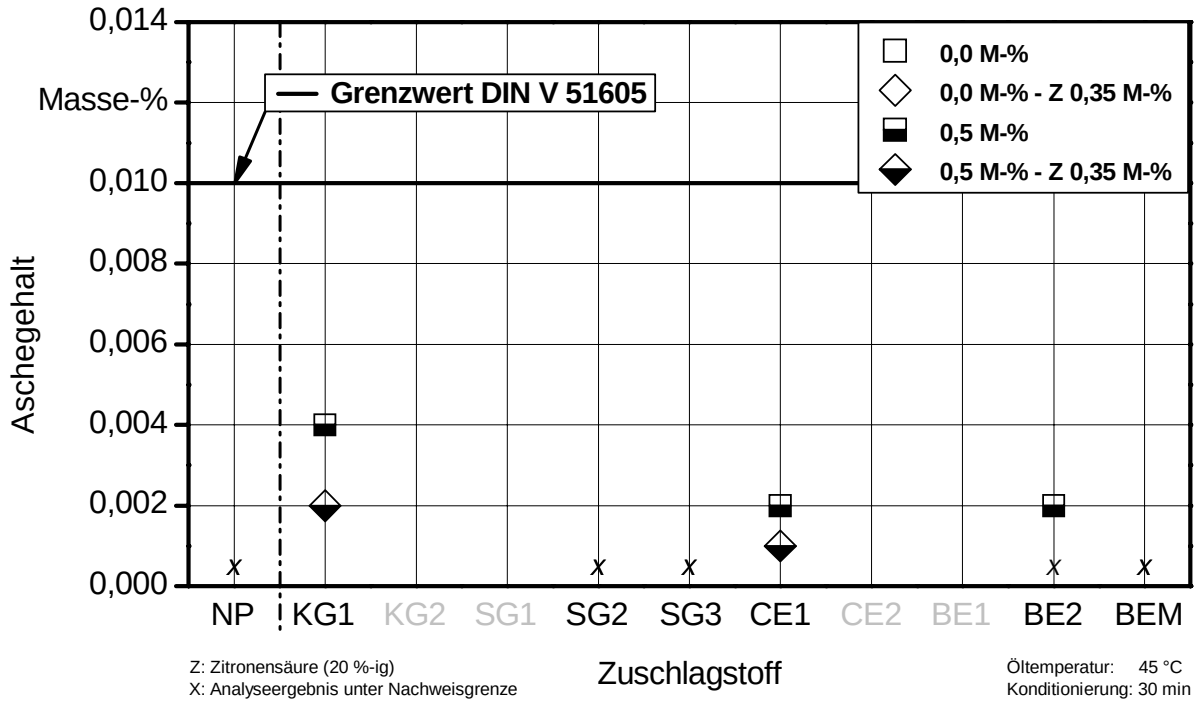


Abbildung 86: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche I“

5.8.7 Elementscreening

Der im Labor beobachtete Eintrag von Elementen über die Zuschlagstoffe konnte im Rahmen der Technikumsversuche I nicht bestätigt werden. Die ermittelten Gehalte von Kalium und Silicium im Öl lagen nahe der Nachweisgrenze. Alle übrigen in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.8.1 bis Kapitel 4.8.4 im Öl nachgewiesen werden.

5.8.8 Ölvolumenstrom bei der Filtration

Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) verursacht den erzielten Ergebnissen zufolge keine Verschlechterung des Ölvolumenstroms bei der Filtration. Durch Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination mit Zuschlagstoffen wird der Ölvolumenstrom jeweils negativ beeinflusst. Mit Ausnahme von Silicagel SG2 bewirkt die alleinige Zugabe der einzelnen Zuschlagstoffe eine Erhöhung des Ölvolumenstroms bei der Filtration. Die günstige Wirkung von Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 als Filterhilfsmittel ist am erhöhten Ölvolumenstrom deutlich erkennbar, ebenso an der unkomplizierten und leichtgängigen Reinigung der Filtertücher der Kammerfilterpresse. Die im Rahmen der Technikumsversuche I ermittelten Werte sind in Abbildung 87 dargestellt.

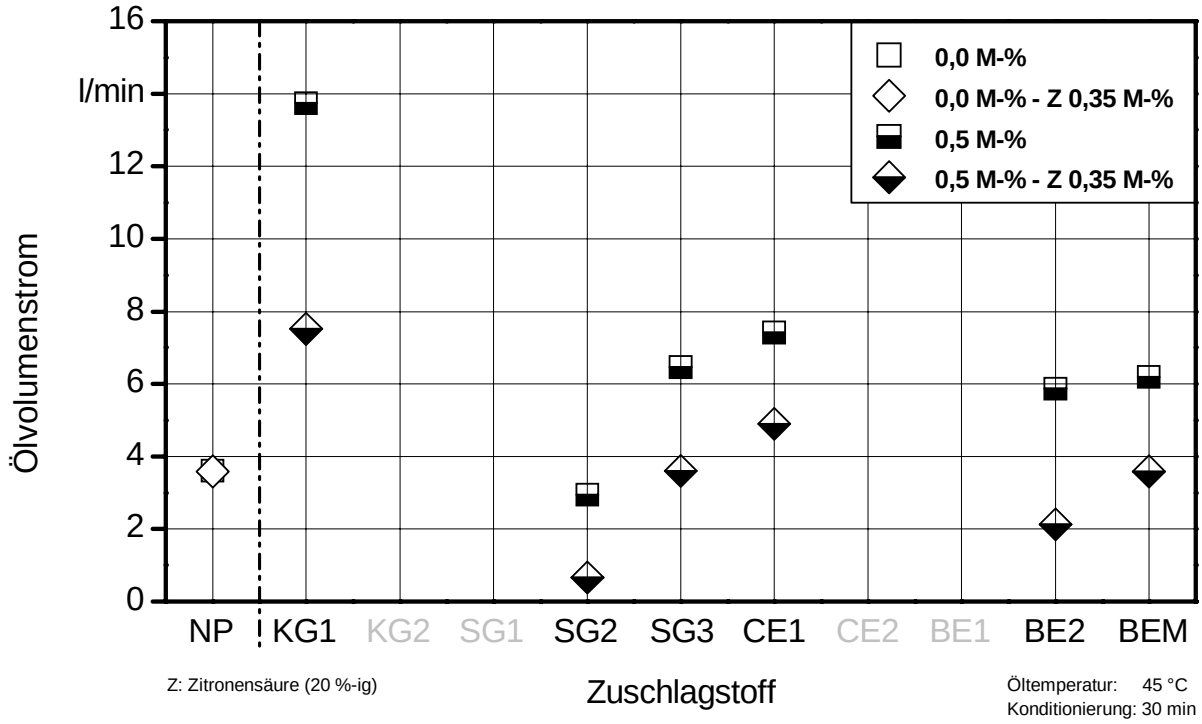


Abbildung 87: Ölvolumenstrom bei der Filtration – Technikumsversuche I

5.8.9 Filtrationsverlauf der einzelnen Varianten

Das Truböl wurde zunächst vom Trubölbehälter über die Kammerfilterpresse im Kreislauf wieder in den Trubölbehälter geleitetet. Nach einer Dauer von 15 min wurde das Anschwemmen des Filterkuchens beendet und das in der Kammerfilterpresse gereinigte Öl gelangte über einen Kerzenfilter in den Reinölbehälter (vgl. Kapitel 4.10.5). Die ermittelten Daten für die Trubölmasse, die Reinölmasse, den Flüssigkeitsdruck und den Massenstrom Reinöl aus den Versuchen zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche I) werden in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Zu Beginn der Ölreinigung steigt der Flüssigkeitsdruck in der Kammerfilterpresse während des Anschwemmvorganges an und schwankt dann im Bereich von 8 bis 10 bar. Im Laufe des Filtrationsvorganges nimmt die Trubölmasse ab und die Reinölmasse nimmt nach Beendigung der Anschwemmdauer zu. Der Massenstrom Reinöl gibt Auskunft über die Geschwindigkeit des Filtrationsvorganges. Am Ende des Filtrationsvorganges befindet sich bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter noch eine Restmenge Öl in der Kammerfilterpresse, weshalb die Reinölmasse langsam noch geringfügig zunimmt. Ein mehr oder weniger starkes Abtropfen von Öl an den Filtertüchern wurde bei allen Versuchen beobachtet. Nähere Informationen hinsichtlich Massenstrom Reinöl und Filtrationsdauer der einzelnen Varianten enthält Tabelle 37 auf Seite 181.

Abbildung 88 zeigt den Filtrationsverlauf für die Nullprobe von Öl 2 (0,0 M-%). Der Massenstrom Reinöl steigt zu Beginn auf das erfasste Maximum von 2,7 kg/min und sinkt im Laufe der Filtration kontinuierlich ab. Die Filtrationsdauer liegt bei 55 min.

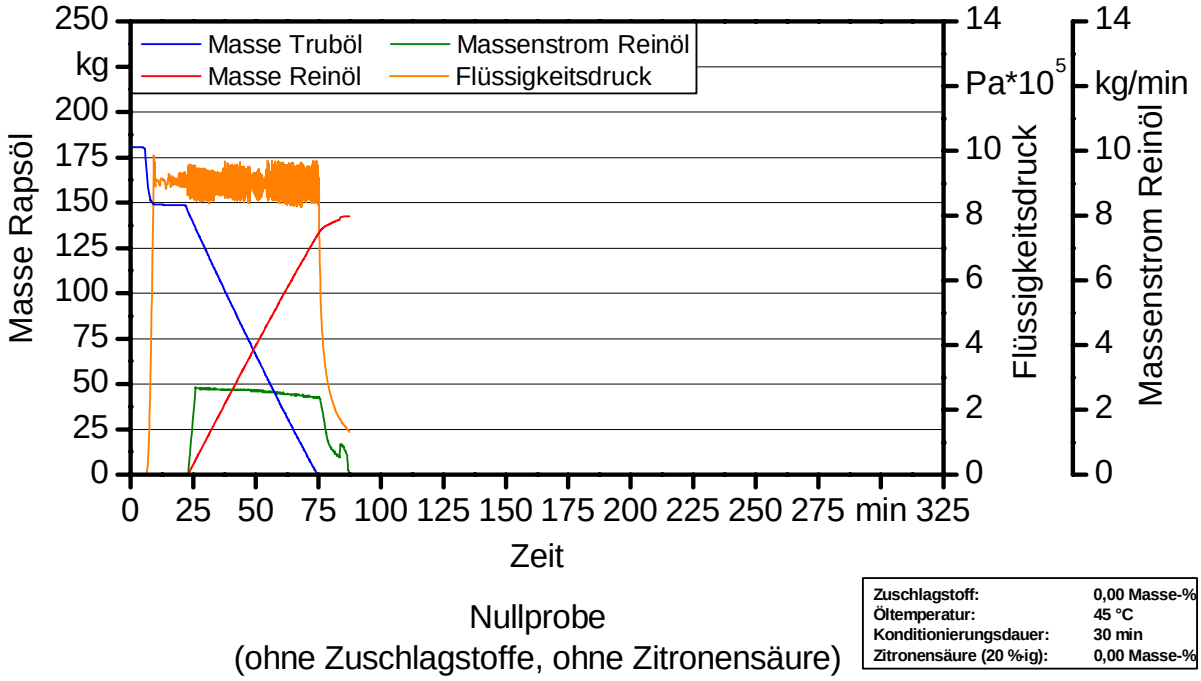


Abbildung 88: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% (Nullprobe Öl 2) – Technikumsversuche I

Der Filtrationsverlauf für die Behandlung von Öl 2 ausschließlich mit Zitronensäure (20 %-ig) ist in Abbildung 89 dargestellt. Die Abnahme der Trubölmasse und die Zunahme der Reinölmasse verlaufen analog der Nullprobe von Öl 2. Der Massenstrom Reinöl steigt wiederum zu Beginn bis zum Maximum an (3,3 kg/min). Die Abnahme im Laufe der Filtration erfolgt rascher als bei der Nullprobe von Öl 2. Der Filtrationsvorgang dauert bei dieser Variante 52 min. Die Reinigung der Filtertücher ist infolge der Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) schwieriger durchführbar.

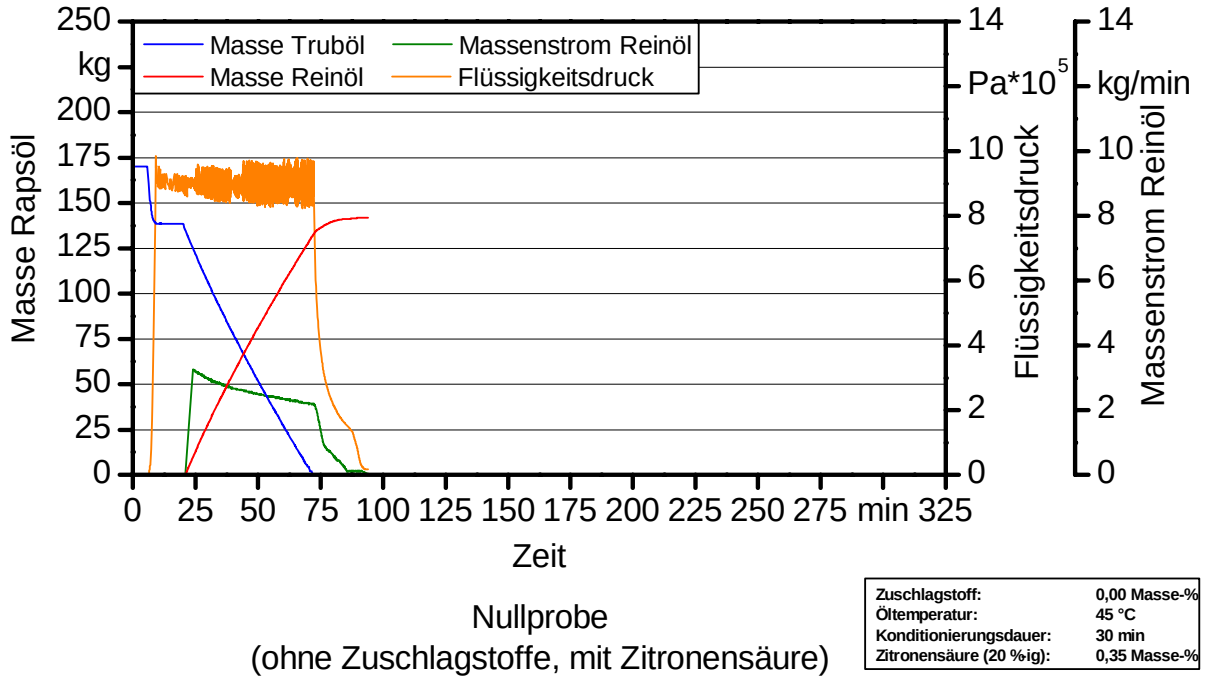


Abbildung 89: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,35 M-% – Technikumsversuche I

Abbildung 90 zeigt den Filtrationsverlauf für die Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff KG1. Die angestrebte Anschwemmdauer von 15 min war bei dieser Variante nicht ausreichend, was am Aufbau des Flüssigkeitsdruckes erkennbar ist. Der Druck während des Anschwemmvorganges fiel zweimal ab, bevor schließlich der Betriebsdruck von 8 bis 10 bar erreicht war. Aus diesem Grund wurde die Anschwemmdauer auf 30 min erhöht. Der Massenstrom Reinöl steigt zunächst auf etwa 9,7 kg/min und zum Ende des Filtrationsvorganges auf den maximalen Wert von 10,5 kg/min. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 liegt ein etwa dreifach höherer Massenstrom Reinöl vor. Zum Ende des Filtrationsvorganges fällt der Massenstrom Reinöl dann abrupt ab. Die für die Nullprobe von Öl 2 und die Variante mit ausschließlicher Zitronensäurebehandlung beobachtete langsame, geringfügige Zunahme der Reinölmasse am Ende des Filtrationsvorganges ist beim Einsatz von Zuschlagstoff KG1 schwächer ausgeprägt. Für die Filtration werden nur 14 min benötigt. Die Zugabe von Zuschlagstoff KG1 bewirkt eine sehr schnelle Filtration von Öl 2 bei einem vergleichsweise sehr hohen Massenstrom Reinöl. Bei dieser Variante mit Kieselgur KG1 waren im Trubölbehälter nach dem Filtrationsvorgang wesentlich weniger Sedimente vorhanden. Des Weiteren ist eine positive Wirkung von Zuschlagstoff KG1 auf die Beschaffenheit des Filterkuchens festzustellen. Beim Öffnen der Kammerfilterpresse fiel der Filterkuchen von selbst und fast vollständig von den Filtertüchern ab, weshalb die Reinigung der Filtertücher sehr einfach und mit wenig Arbeitsaufwand durchführbar war.

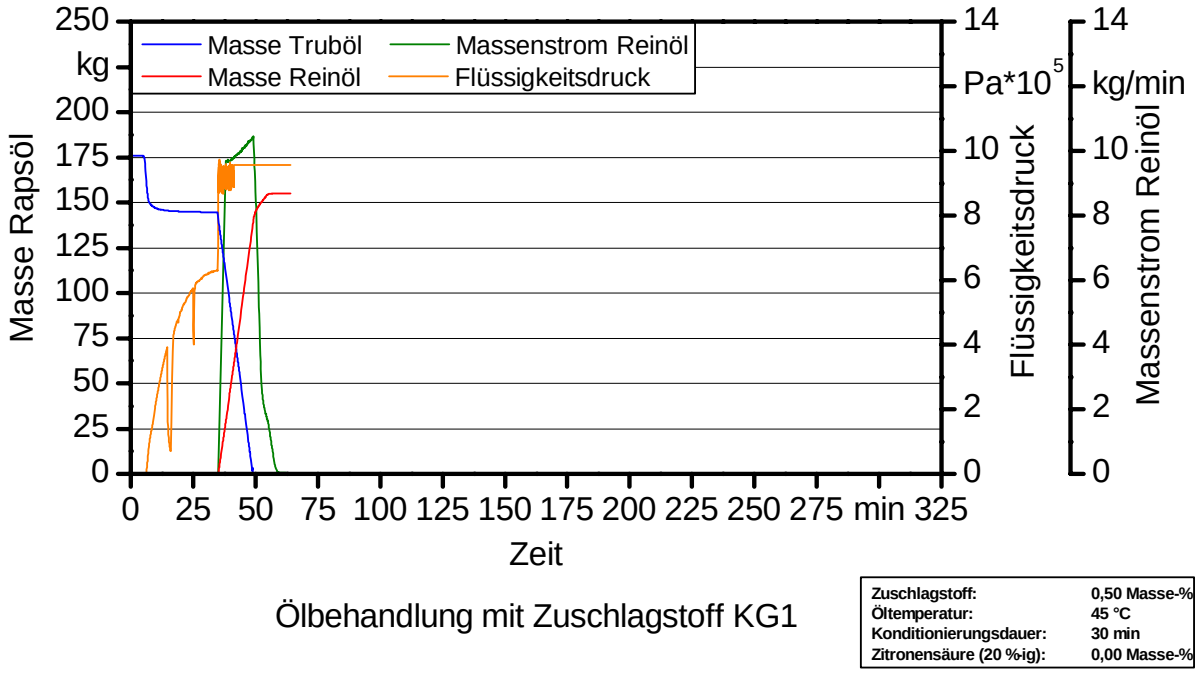


Abbildung 90: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff KG1 – Technikumsversuche I

In Abbildung 91 ist der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff KG1 und Zitronensäure (20 %-ig) dokumentiert. Im Vergleich zur alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff KG1 steigt der Massenstrom Reinöl infolge der zusätzlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) auf zunächst etwa 5,2 kg/min und erreicht das Maximum von 5,6 kg/min wiederum zum Ende des Filtrationsvorganges. Die Filtration wird durch die Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) negativ beeinflusst und dauert mit 27 min annähernd doppelt so lange wie bei der Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff KG1.

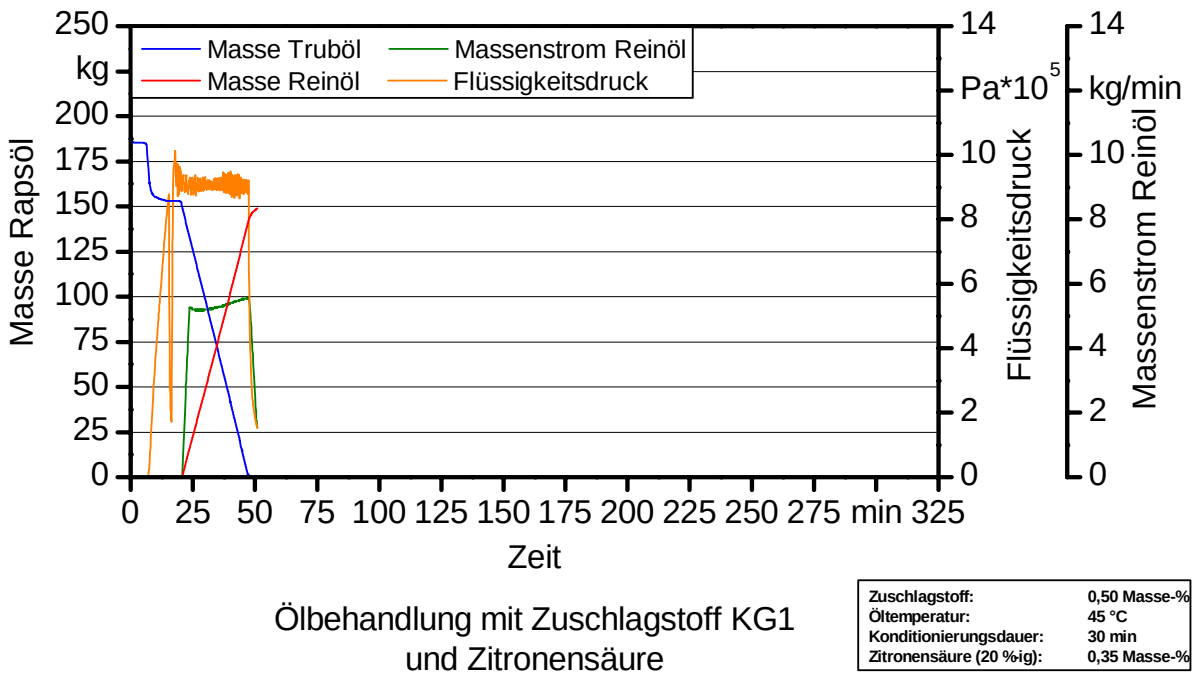


Abbildung 91: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff KG1 – Technikumsversuche I

Der Filtrationsverlauf für die Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff SG2 ist in Abbildung 92 dargestellt. Der Massenstrom Reinöl erreicht lediglich ein Maximum von 2,4 kg/min bei einem Median von 1,9 kg/min. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 verringert sich der Massenstrom Reinöl bei der Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff SG2 deutlich. Für die Filtration des Öls werden 66 min benötigt.

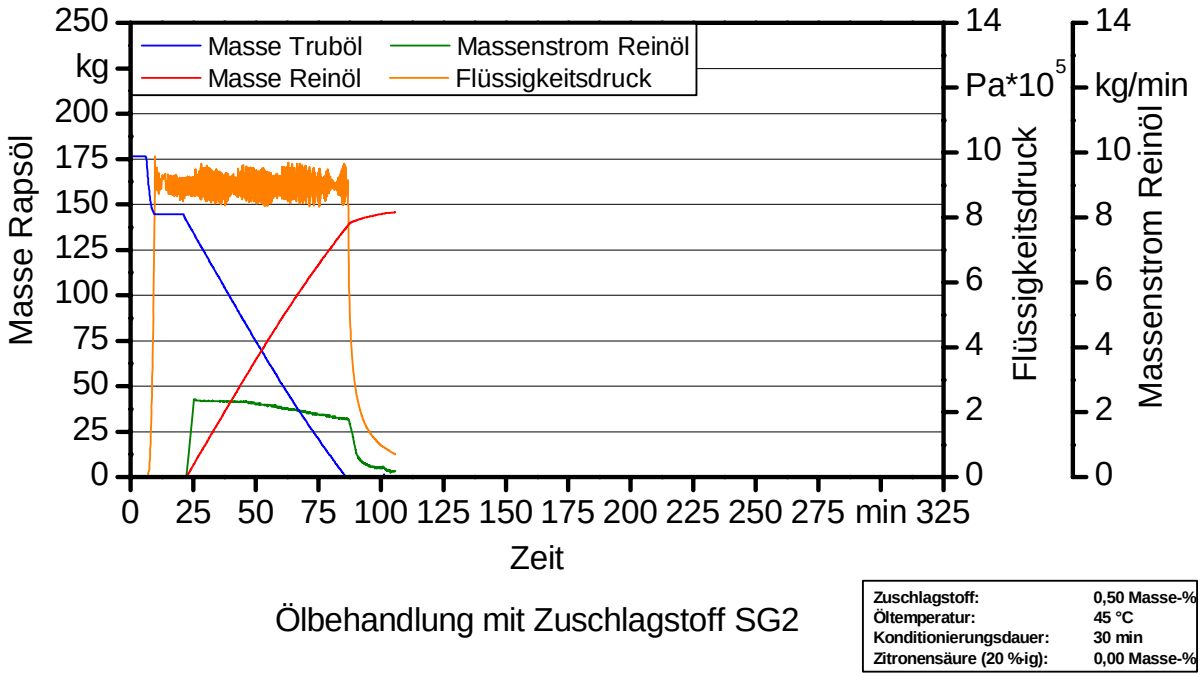


Abbildung 92: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff SG2 – Technikumsversuche I

Abbildung 93 zeigt den Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig). Im Vergleich zur alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff SG2 steigt der Massenstrom Reinöl infolge der zusätzlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) nur mehr auf 0,7 kg/min an. Der Filtrationsvorgang dauert etwa fünf Stunden. Die Kombination von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) wirkt sich sehr ungünstig auf die Filtrierbarkeit des behandelten Öls aus. Der als Sicherheitsfilter verwendete Baumwollkerzenfilter war im Vergleich zu den übrigen Varianten stark verschmutzt. Der Filterkuchen ließ sich nur mit sehr hohem Arbeitsaufwand von den Filtertüchern ablösen. Die Kombination von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) erscheint für einen Praxiseinsatz unter den vorliegenden Filtrationsergebnissen nicht empfehlenswert.

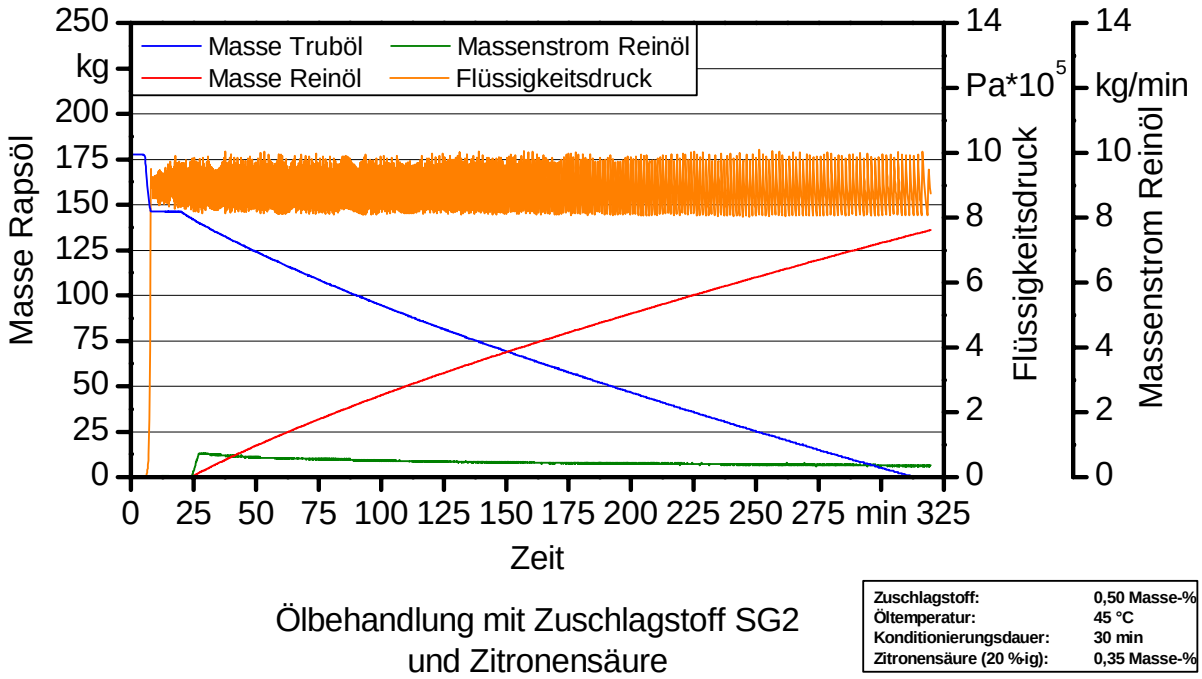


Abbildung 93: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG2 – Technikumsversuche I

In Abbildung 94 ist der Filtrationsverlauf für die Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff SG3 dokumentiert. Der Massenstrom Reinöl beträgt relativ konstant 4,5 kg/min. Die am Ende des Filtrationsvorganges (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge gelangt nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,1 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse. Der Filterkuchen fiel beim Öffnen der Kammerfilterpresse von alleine von den Filtertüchern ab, weshalb die Reinigung der Filtertücher einfach durchführbar war.

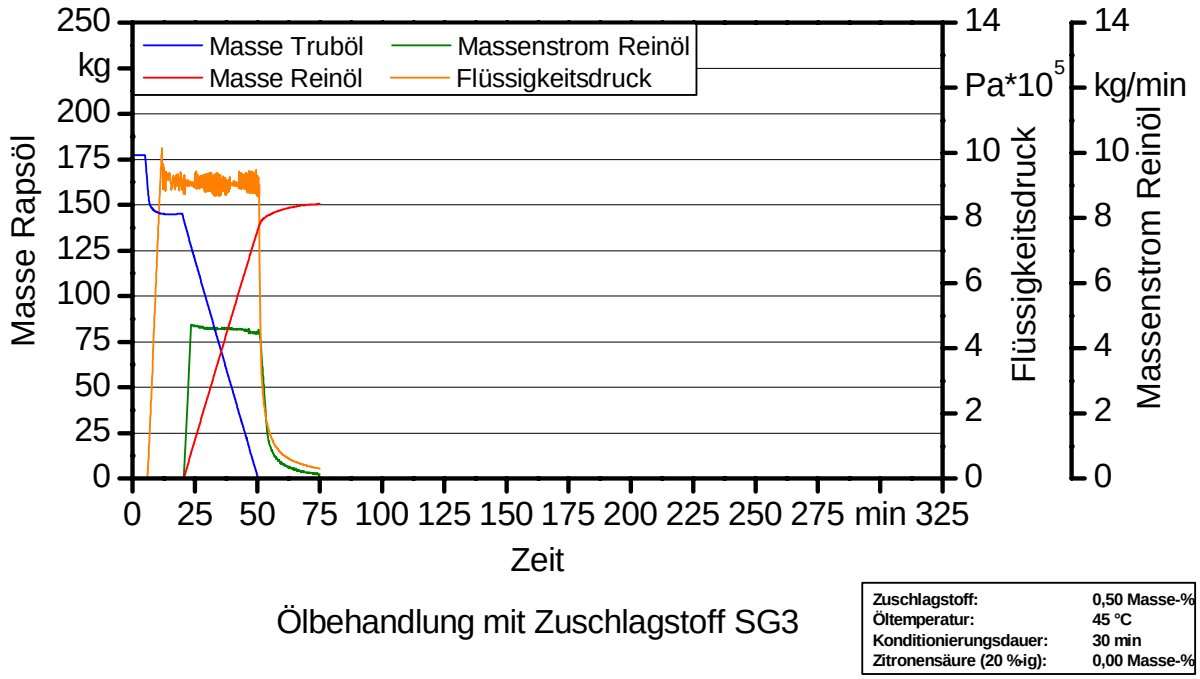


Abbildung 94: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche I

Der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (20 %-ig) ist in Abbildung 95 dargestellt. Der Massenstrom Reinöl steigt zu Beginn der Filtration bis zum Maximum von 2,8 kg/min an. Durch die Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) hat sich der Massenstrom Reinöl im Vergleich zur alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff SG3 verringert. Der Filtrationsvorgang dauert 55 min und damit annähernd doppelt so lange wie bei der Variante mit SG3 ohne Zitronensäure (20 %-ig), jedoch etwa gleich lang wie bei der Nullprobe für Öl 2. Die am Ende des Filtrationsvorganges (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge gelangt wiederum nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,2 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse.

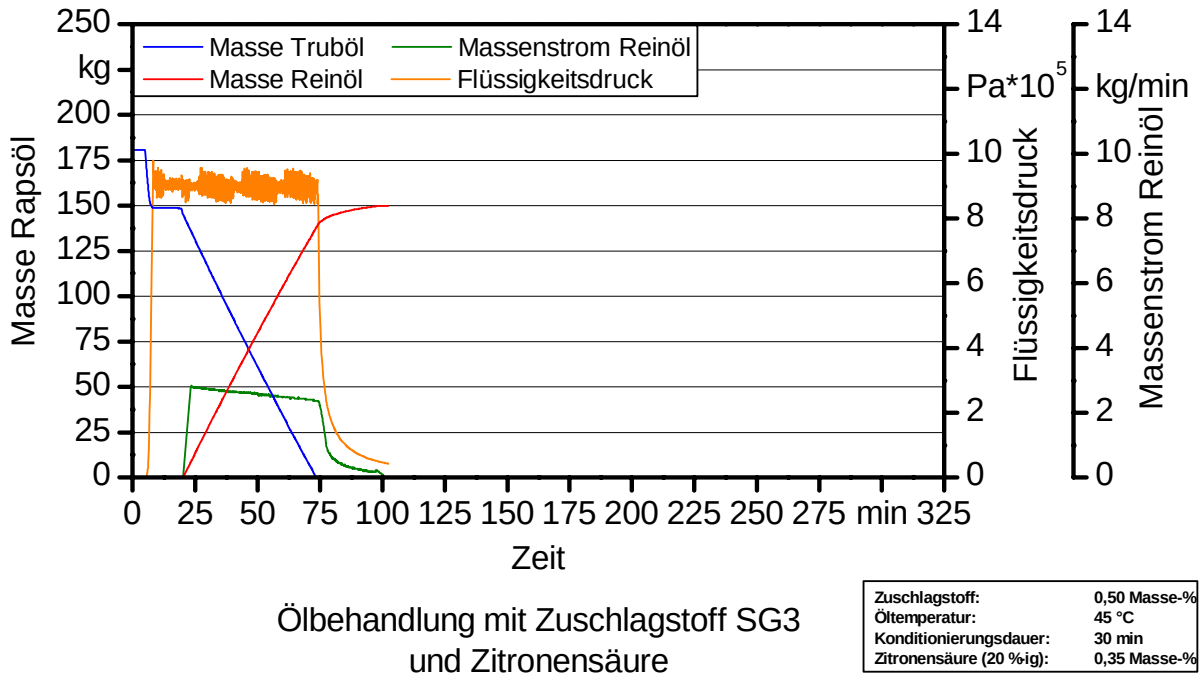


Abbildung 95: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche I

Abbildung 96 zeigt den Filtrationsverlauf für die Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff CE1. Der Massenstrom Reinöl variiert während des gesamten Filtrationsvorganges zwischen 5,1 und 5,3 kg/min. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 liegt der Massenstrom Reinöl etwa doppelt so hoch vor. Die für die Nullprobe und die Behandlung ausschließlich mit Zitronensäure (20 %-ig) beobachtete langsame, geringfügige Zunahme der Reinölmasse am Ende des Filtrationsvorganges ist beim Einsatz von Zuschlagstoff CE1 schwächer ausgeprägt. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt im Vergleich zu den bisherigen Varianten deutlich weniger stark. Die Zugabe von Zuschlagstoff CE1 bewirkt eine schnelle Filtration des Öls innerhalb von 26 min bei erhöhtem Massenstrom Reinöl. Des Weiteren ist eine sehr positive Wirkung von Zuschlagstoff CE1 auf die Beschaffenheit des Filterkuchens festzustellen und die Reinigung der Filtertücher ist einfacher durchführbar.

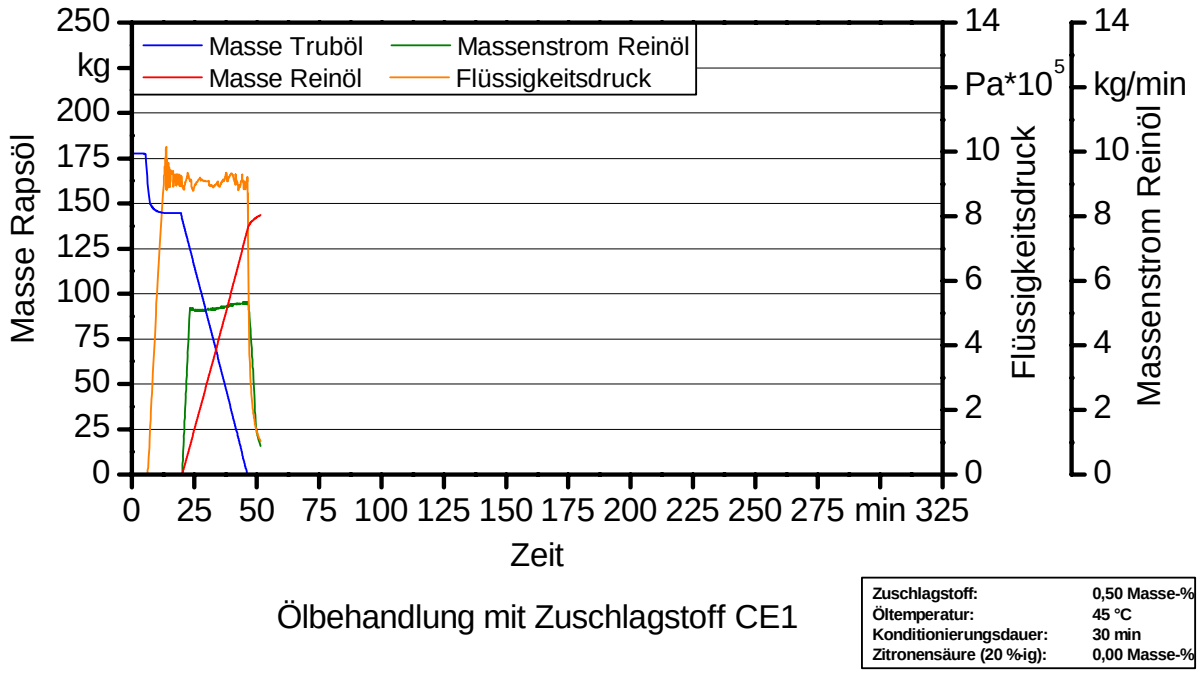


Abbildung 96: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff CE1 – Technikumsversuche I

In Abbildung 97 ist der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff CE1 und Zitronensäure (20 %-ig) dokumentiert. Im Vergleich zur alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff CE1 bewegt sich der Massenstrom Reinöl infolge der zusätzlichen Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) auf geringerem Niveau. Zu Beginn erreicht der Massenstrom Reinöl das Maximum von 4,2 kg/min und fällt dann kontinuierlich ab. Für die vorliegende Variante mit kombinierter Zugabe von Zuschlagstoff CE1 und Zitronensäure (20 %-ig) schwankt der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse im Vergleich zur Variante ausschließlich mit Zuschlagstoff CE1 stärker. Gegenüber der alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff CE1 dauert der Filtrationsvorgang mit 40 min etwa um die Hälfte länger.

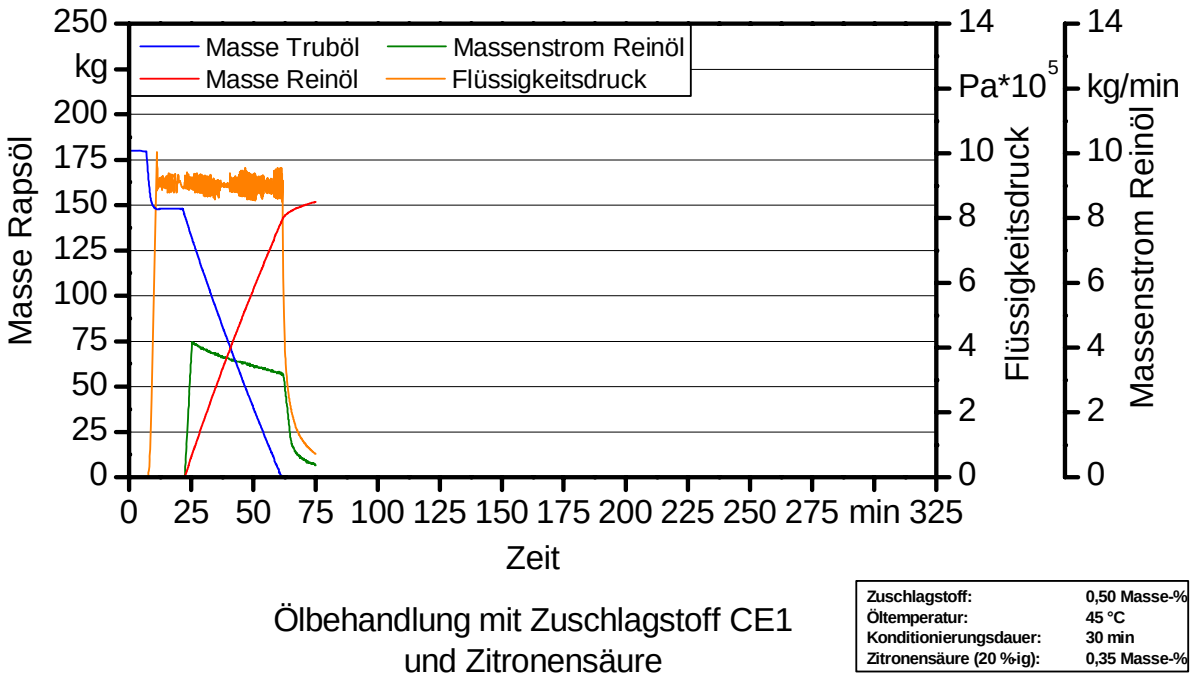


Abbildung 97: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff CE1 – Technikumsversuche I

Abbildung 98 zeigt den Filtrationsverlauf für die alleinige Zugabe von Zuschlagstoff BE2. Der Massenstrom Reinöl steigt zu Beginn des Filtrationsvorganges auf das Maximum von 4,7 kg/min und sinkt dann kontinuierlich. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 liegt ein knapp eineinhalbfach höherer Massenstrom Reinöl vor. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt weniger stark. Die für die Nullprobe und die Behandlung ausschließlich mit Zitronensäure (20 %-ig) beobachtete langsame, geringfügige Zunahme der Reinölmasse am Ende des Filtrationsvorganges ist beim Einsatz von Zuschlagstoff BE2 schwächer ausgeprägt. Für die Filtration des Öls werden 34 min benötigt.

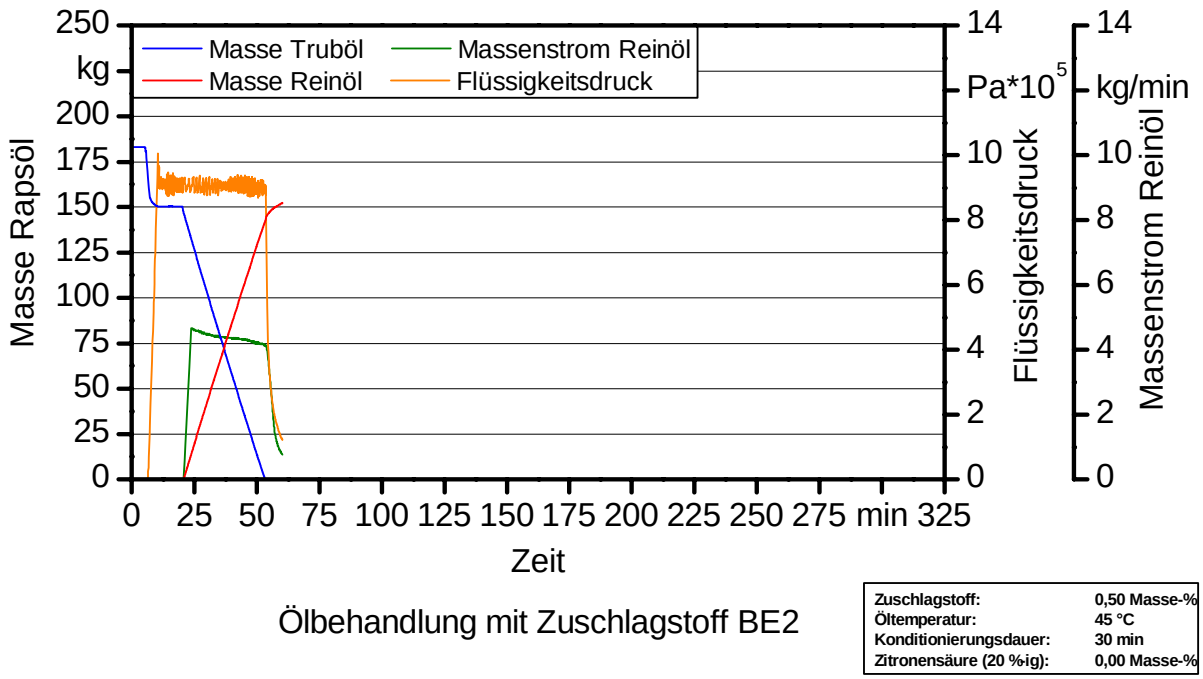


Abbildung 98: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche I

Der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (20 %-ig) ist in Abbildung 99 dargestellt. Der Massenstrom Reinöl erreicht infolge der kombinierten Zugabe von Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (20 %-ig) lediglich ein Maximum von 2,0 kg/min. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 verringert sich der Massenstrom Reinöl knapp um die Hälfte und die Filtrationsdauer steigt sehr deutlich auf 94 min an. Der erfasste Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt im Vergleich zur alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff BE2 viel stärker.

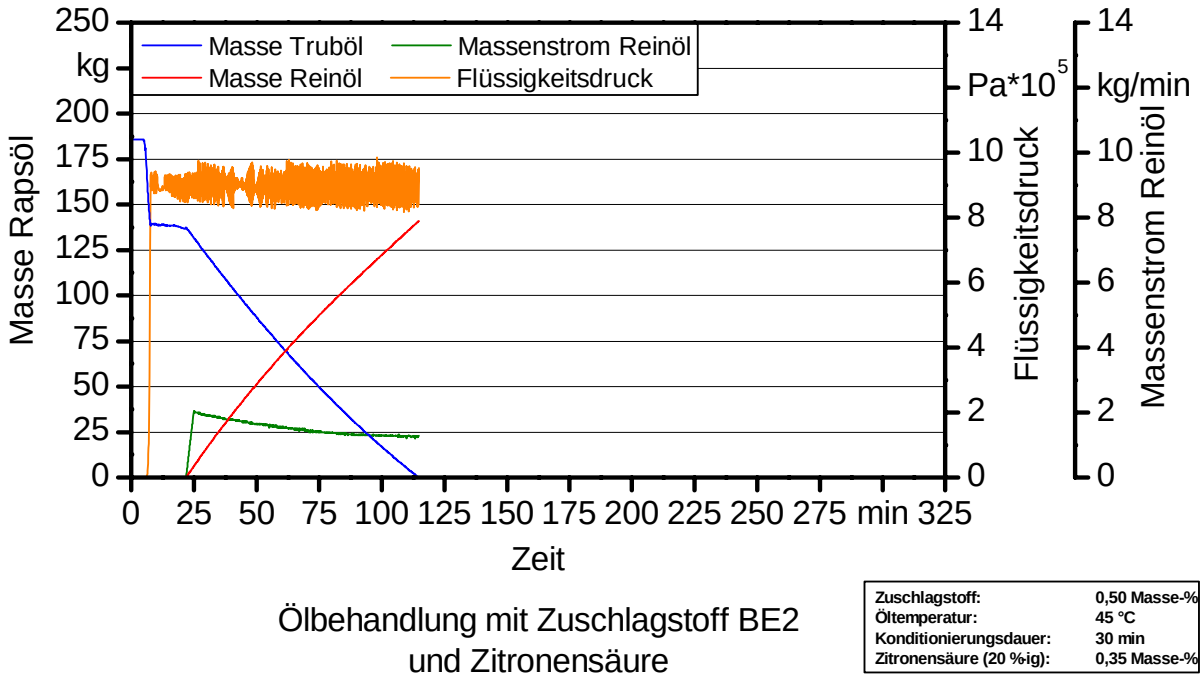


Abbildung 99: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche I

Abbildung 100 zeigt den Filtrationsverlauf für die alleinige Zugabe von Zuschlagstoff BEM. Der Massenstrom Reinöl erreicht ein Maximum von 4,8 kg/min und nimmt fortlaufend auf etwa 4,2 kg/min zum Ende der Filtration hin ab. Gegenüber der Nullprobe für Öl 2 liegt ein knapp doppelt so hoher Massenstrom Reinöl vor. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt weniger stark. Die für die Nullprobe und mit ausschließlicher Zitronensäurebehandlung beobachtete langsame, geringfügige Zunahme der Reinölmasse am Ende des Filtrationsvorganges ist beim Einsatz von Zuschlagstoff BEM schwächer ausgeprägt. Für die Filtration des Öls werden 31 min benötigt.

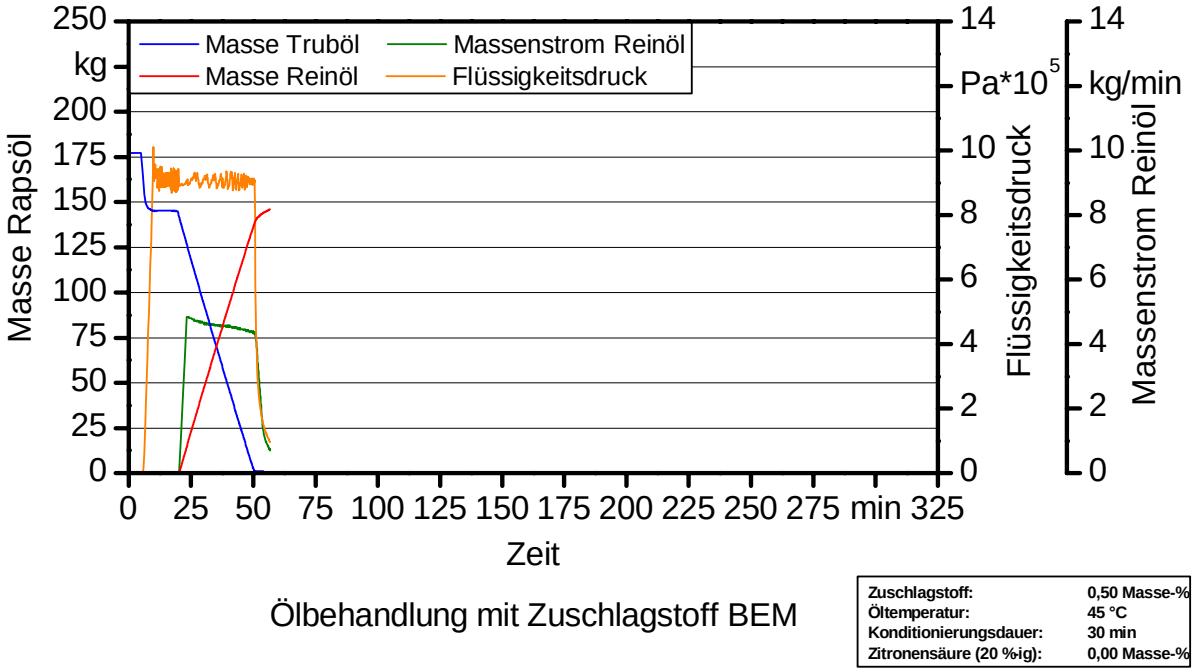


Abbildung 100: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% für Zuschlagstoff BEM – Technikumsversuche I

Der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff BEM und Zitronensäure (20 %-ig) ist in Abbildung 101 dokumentiert. Zu Beginn erreicht der Massenstrom Reinöl das Maximum von 3,3 kg/min, das um mehr als ein Viertel niedriger liegt als bei alleiniger Zugabe von Zuschlagstoff BEM und die Abnahme des Massenstroms Reinöl ist bei der Variante mit Zitronensäure (20 %-ig) stärker ausgeprägt. Durch die Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) hat sich der Massenstrom Reinöl im Vergleich zur alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff BEM deutlich verschlechtert. Die am Ende des Filtrationsvorganges (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge gelangt wiederum nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,3 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse. Für den Filtrationsvorgang ist mit 54 min gegenüber 31 min bei der alleinigen Ölbehandlung mit Zuschlagstoff BEM fast doppelt so viel Zeit nötig.

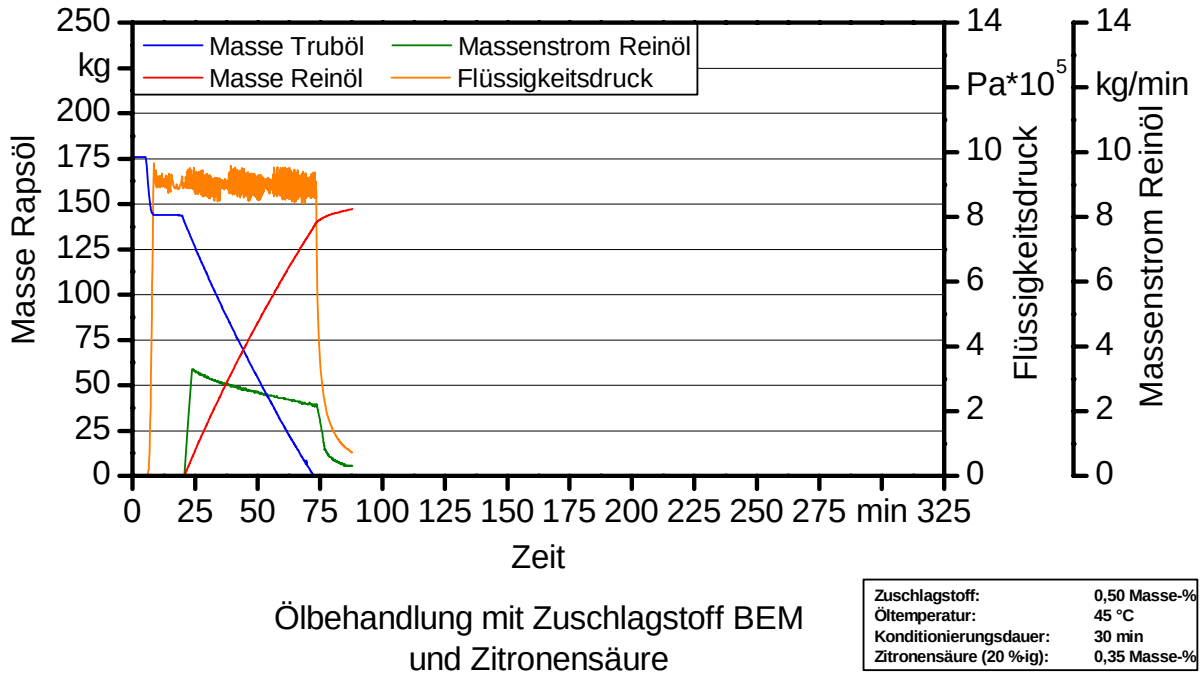


Abbildung 101: Filtration von Rapsöl der Varianten 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BEM – Technikumsversuche I

Tabelle 37: Übersicht zu Massenstrom Reinöl und Filtrationsdauer – Technikumsversuche I

	Massenstrom Reinöl [kg/min]			Filtrations-dauer [min]
Variante	Maximum	Median	Mittelwert	
0,0 M-%	2,7	2,5	2,3	55
0,0 M-% – Z 0,35 M-%	3,3	2,4	2,0	52
KG1 0,5 M-%	10,5	8,9	6,4	14
KG1 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	5,6	5,2	4,9	27
SG2 0,5 M-%	2,4	1,9	1,4	66
SG2 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	0,7	0,4	0,4	298
SG3 0,5 M-%	4,7	4,5	2,8	30
SG3 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	2,8	2,5	1,9	55
CE1 0,5 M-%	5,3	5,1	4,5	26
CE1 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	4,2	3,3	2,4	40
BE2 0,5 M-%	4,7	4,3	3,8	34
BE2 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	2,0	1,4	1,5	94
BEM 0,5 M-%	4,8	4,5	4,0	31
BEM 0,5 M-% – Z 0,35 M-%	3,3	2,5	2,2	54

5.8.10 Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung der einzelnen Varianten

Die ermittelten Werte für Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung der einzelnen Varianten in Truböl und Reinöl aus den Versuchen zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche I) werden in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung im Truböl und Reinöl sind weitere Zielgrößen der Versuche zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche I) neben den im Kapitel 5.8.9 bereits dargestellten Ergebnissen für die Trubölmasse, die Reinölmasse, den Flüssigkeitsdruck und den Massenstrom Reinöl.

Eine hohe Gesamtverschmutzung im Truböl geht nach REMMELE et al. (2000) [55] nicht einher mit einem hohen Anteil größerer Partikel im Öl. Die Höhe der Gesamtverschmutzung im Truböl nach der Ölpressung steht in keinem Zusammenhang mit der Partikelgrößenverteilung.

Mit Hilfe der Versuchsanlage zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit Kammerfilterpresse und nachgeschaltetem Kerzenfilter konnte die Gesamtverschmutzung im Reinöl jeweils unter den Grenzwert von 24 mg/kg gemäß DIN V 51605 abgesenkt werden.

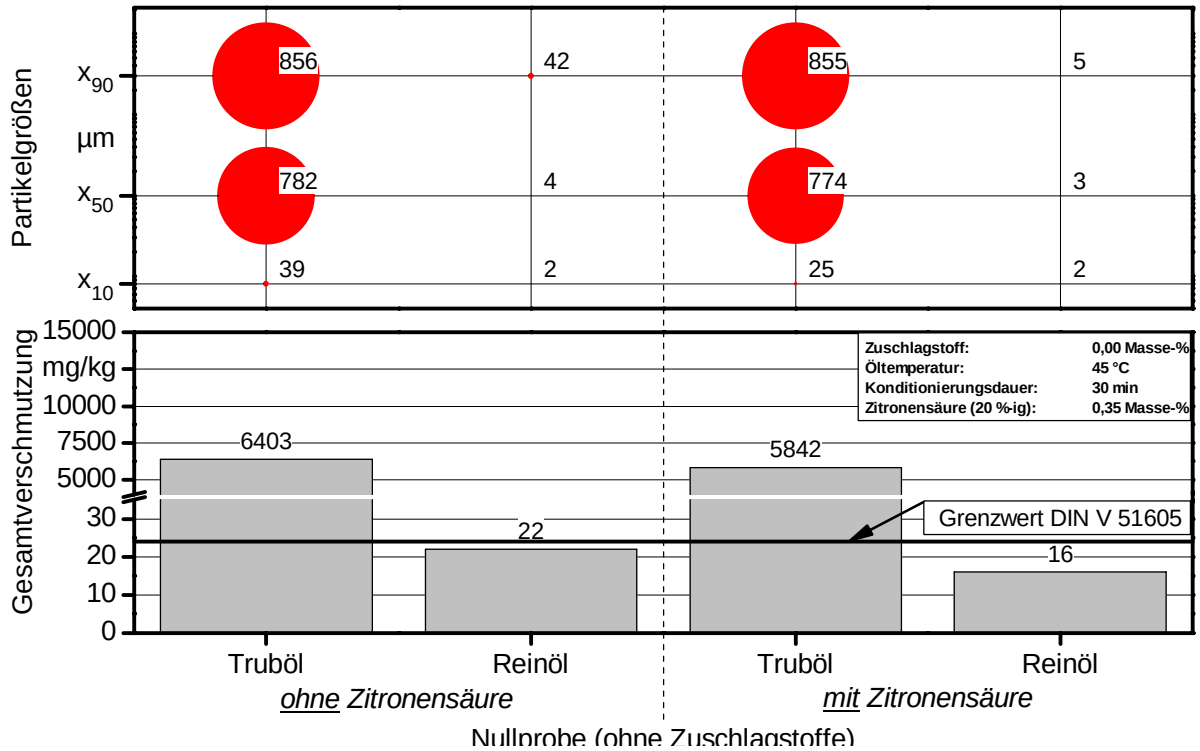


Abbildung 102: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% und 0,0 M-% – Z 0,35 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Ausgehend von einer Gesamtverschmutzung im Truböl von 6.403 mg/kg, wurde für die Variante 0,0 M-% (Nullprobe) nach der Reinigung eine Gesamtverschmutzung im Reinöl von 22 mg/kg erzielt (vgl. Abbildung 102). Für das mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelte Öl wurde eine Gesamtverschmutzung von 5.842 mg/kg im Truböl bzw. 16 mg/kg im Reinöl ermittelt. Der Anteil größerer Partikel im Öl, beschrieben durch den x_{90}-Wert von 856 bzw. 855 µm im Truböl wurde deutlich reduziert auf 42 bzw. 5 µm im Reinöl. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 2 µm. Ein Einfluss der Zitronensäure (20 %-ig) auf Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung ist nicht erkennbar.

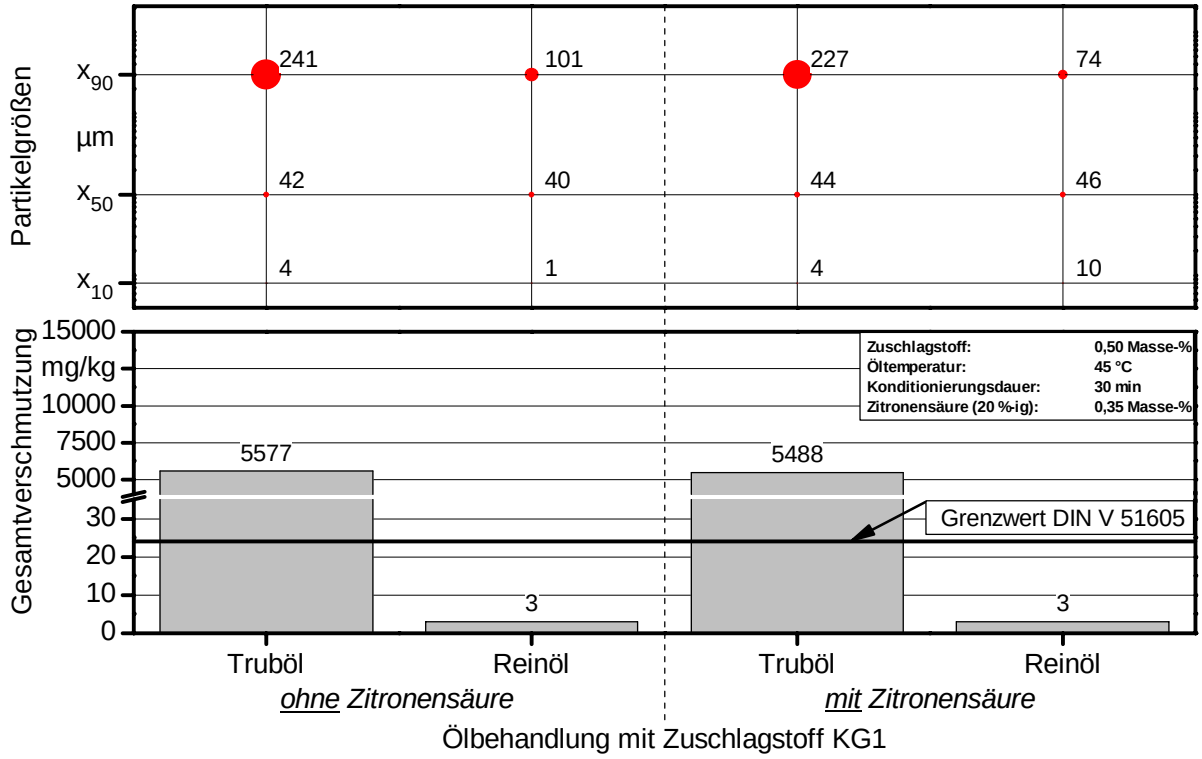


Abbildung 103: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff KG1 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Entsprechend Abbildung 103 lag die Gesamtverschmutzung im Truböl bei 5.577 mg/kg. Nach der Behandlung mit Zuschlagstoff KG1 und Reinigung wurde ein Anteil von Verunreinigungen im Reinöl in Höhe von 3 mg/kg analysiert. Für das zusätzlich mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelte Öl wurde eine Gesamtverschmutzung von 5.488 mg/kg im Truböl bzw. 3 mg/kg im Reinöl ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff KG1 deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen ermittelt. Der Anteil an großen Partikeln im Truböl war mit einem x_{90}-Wert von 241 bzw. 227 µm vergleichsweise niedrig. Durch die Reinigung konnte eine Verringerung auf 101 bzw. 74 µm erreicht werden. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 1 bzw. 10 µm. Die Anzahl großer Partikel wurde bei der Behandlung mit Zuschlagstoff KG1 bzw. mit Zuschlagstoff KG1 und Zitronensäure (20 %-ig) reduziert, der x_{50}- und x_{10}-Wert blieben nahezu unverändert. Zuschlagstoff KG1 sowie Zuschlagstoff KG1 und Zitronensäure (20 %-ig) wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

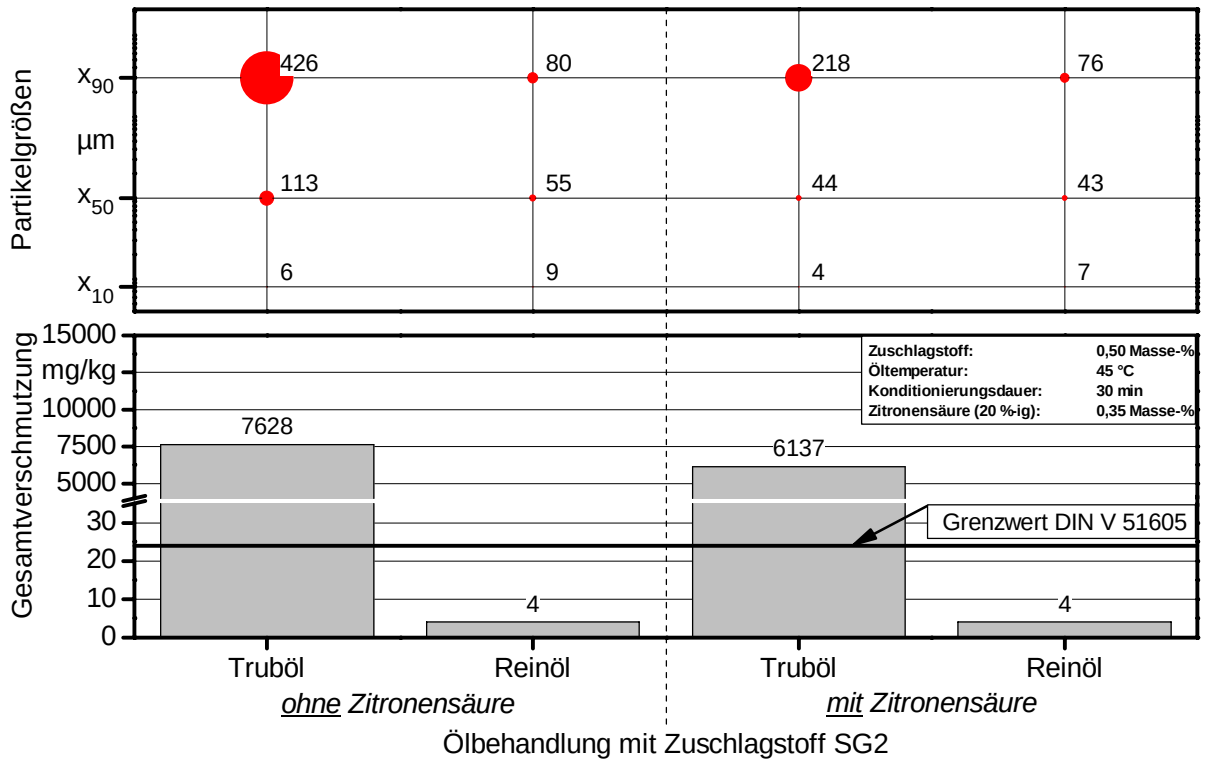


Abbildung 104: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Im Truöl lagen Gesamtverschmutzungen von 7.628 mg/kg bzw. 6.137 mg/kg vor (vgl. Abbildung 104). Nach der Reinigung wurde im Reinöl eine Gesamtverschmutzung von jeweils 4 mg/kg ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff SG2 deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen ermittelt und für die Partikelgrößenverteilung ein deutlich niedrigerer x_{90}-, x_{50}- und x_{10}-Wert erfasst. Die im Reinöl ermittelten Werte für die Partikelgrößenverteilung befinden sich auf vergleichbarem Niveau mit den für Zuschlagstoff KG1 dargestellten Werten. Die x_{90}- und x_{50}-Werte im Truöl wurden bei alleiniger Zugabe von Zuschlagstoff SG2 etwa doppelt so hoch bestimmt, wie bei kombinierter Zugabe von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig). Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 9 bzw. 7 µm. Zuschlagstoff SG2 sowie Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

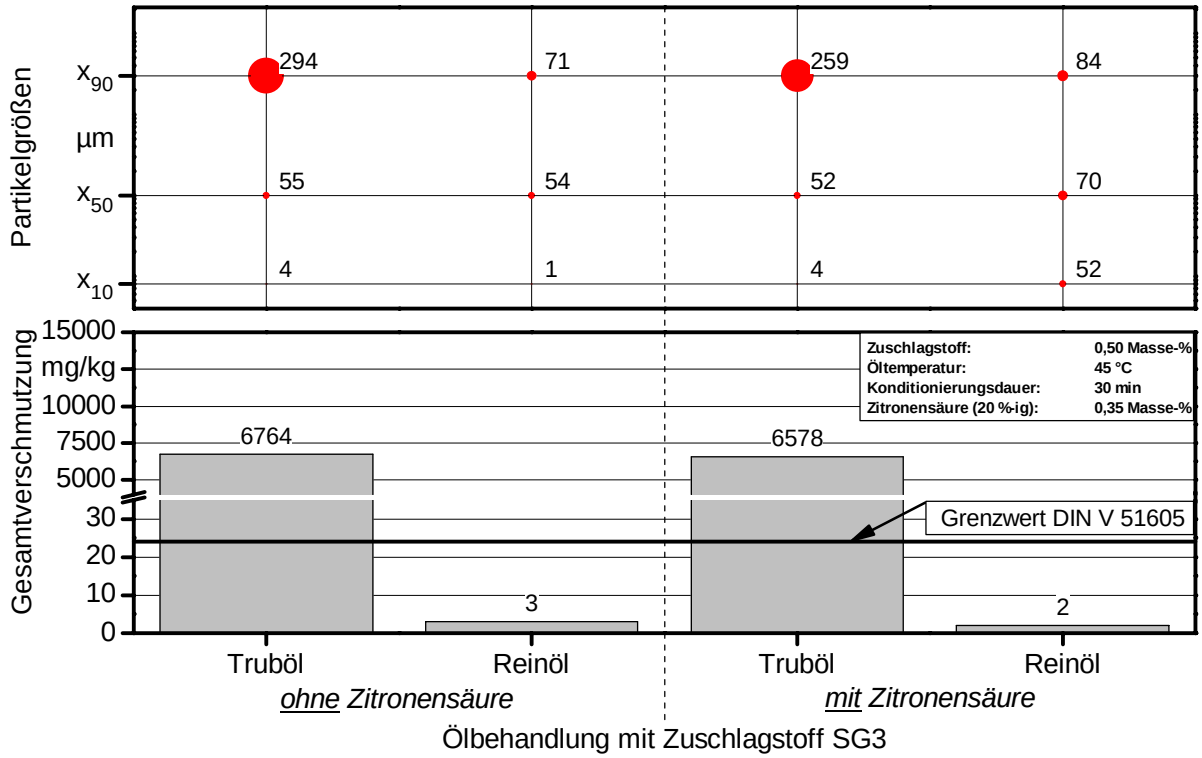


Abbildung 105: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Bei einer Gesamtverschmutzung im Truböl von 6.764 mg/kg, wurde nach der Behandlung mit Zuschlagstoff SG3 und Reinigung ein Anteil von Verunreinigungen im Reinöl in Höhe von 3 mg/kg analysiert (vgl. Abbildung 105). Für das zusätzlich mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelte Öl wurde eine Gesamtverschmutzung von 6.578 mg/kg im Truböl bzw. 2 mg/kg im Reinöl ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff SG3 deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen erfasst. Der Anteil an großen Partikeln im Truböl war mit einem x_{90}-Wert von 294 bzw. 259 µm vergleichsweise niedrig. Durch die Reinigung konnte eine Verringerung auf 71 bzw. 84 µm erreicht werden. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 1 bzw. 52 µm. Zuschlagstoff SG3 sowie Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

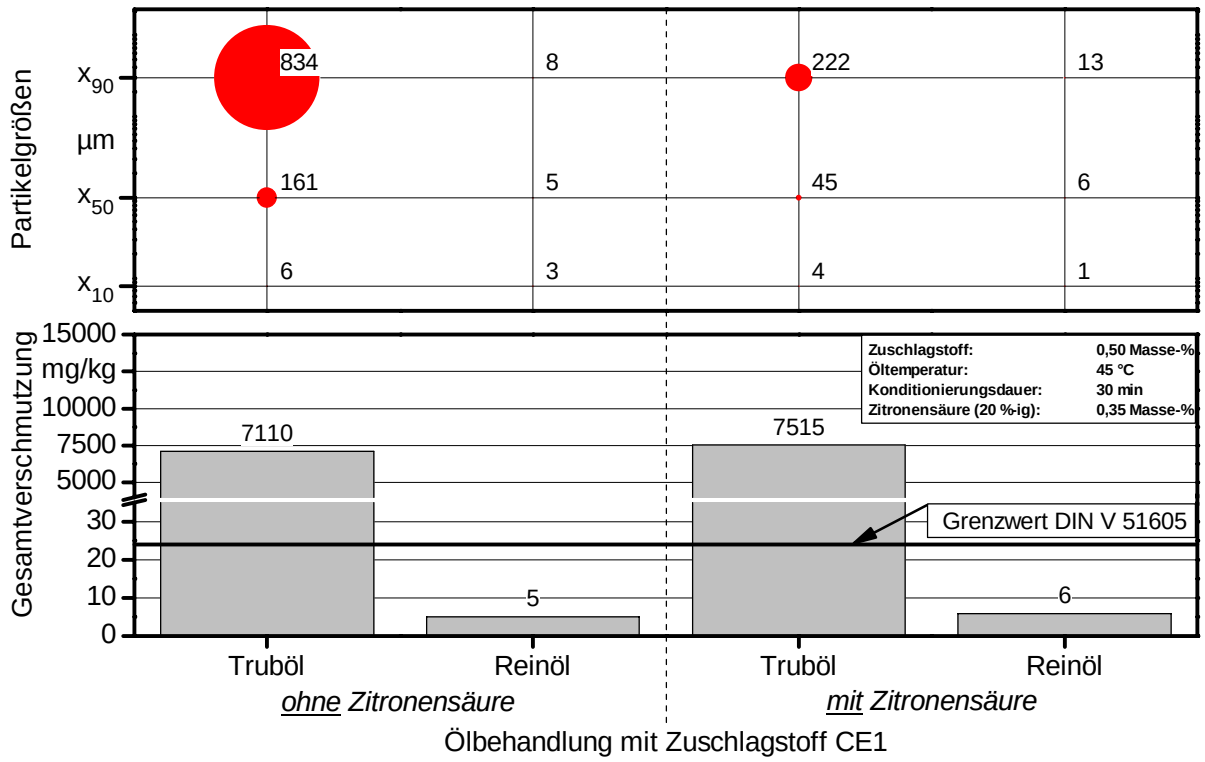


Abbildung 106: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff CE1 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Im Truöl lagen Gesamtverschmutzungen von 7.110 mg/kg bzw. 7.515 mg/kg vor (vgl. Abbildung 106). Nach der Reinigung wurde im Reinöl eine Gesamtverschmutzung von 5 mg/kg bzw. 6 mg/kg ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff CE1 deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen ermittelt und für die Partikelgrößenverteilung im Truöl ein deutlich niedrigerer x_{50}- und x_{10}-Wert erfasst. Der x_{90}-Wert befindet sich mit 834 µm in der Größenordnung der Nullproben. Die ermittelten x_{90}-, x_{50}- und x_{10}-Werte im Truöl bei kombinierter Zugabe von Zuschlagstoff CE1 und Zitronensäure (20 %-ig) liegen im Vergleich zur Variante mit ausschließlicher Zitronensäurebehandlung deutlich niedrigerer. Im Reinöl liegen auffällig geringe Anteile größerer Partikel vor. Der x_{90}-Wert im Reinöl beträgt 8 bzw. 13 µm. Zuschlagstoff CE1 sowie Zuschlagstoff CE1 und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

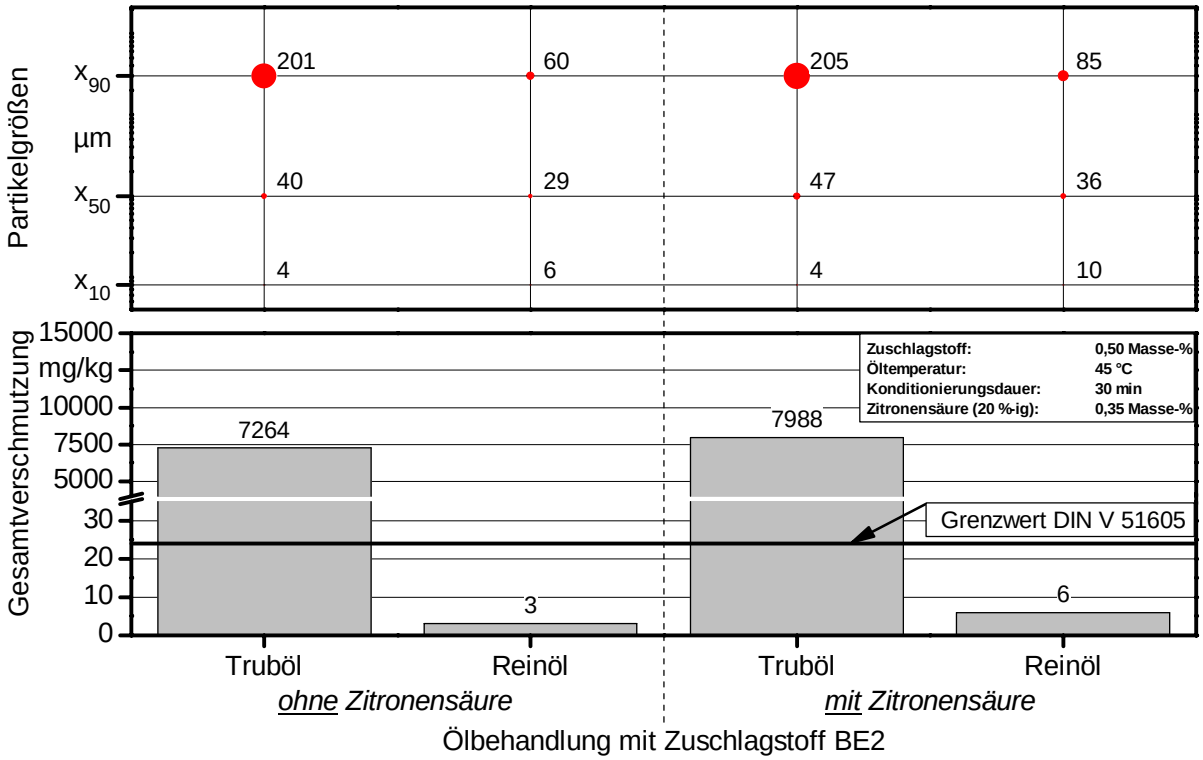


Abbildung 107: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Bei einer Gesamtverschmutzung im Truböl von 7.264 mg/kg, wurde nach der Behandlung mit Zuschlagstoff BE2 und Reinigung ein Anteil von Verunreinigungen im Reinöl in Höhe von 3 mg/kg analysiert (vgl. Abbildung 107). Für das zusätzlich mit Zitronensäure (20 %-ig) behandelte Öl wurde eine Gesamtverschmutzung von 7.988 mg/kg im Truböl bzw. 6 mg/kg im Reinöl ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff BE2 deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen ermittelt. Der Anteil an großen Partikeln im Truböl war mit einem x_{90}-Wert von 201 bzw. 205 µm vergleichsweise niedrig. Durch die Reinigung konnte eine Verringerung auf 60 bzw. 85 µm erreicht werden. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 6 bzw. 10 µm. Zuschlagstoff BE2 sowie Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

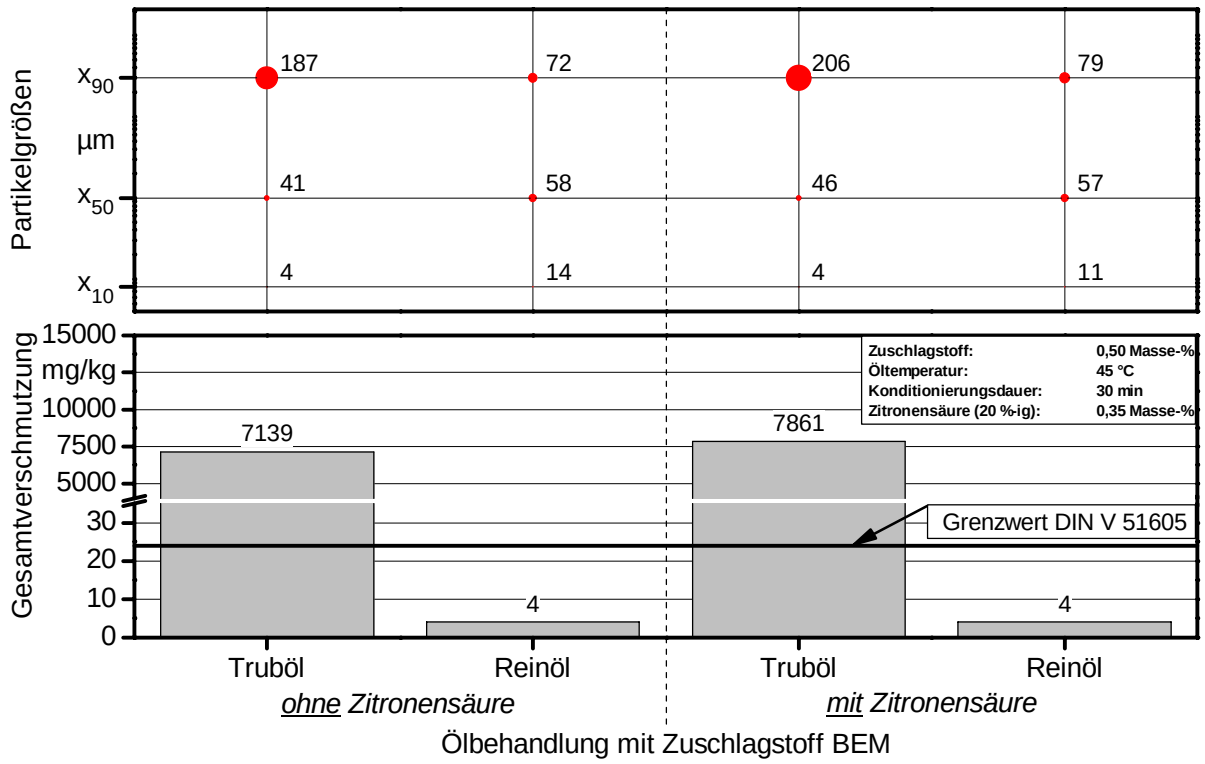


Abbildung 108: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,5 M-% und 0,5 M-% – Z 0,35 M-% für Zuschlagstoff BEM vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche I

Im Truböl lagen Gesamtverschmutzungen von 7.139 mg/kg bzw. 7.861 mg/kg vor (vgl. Abbildung 108). Nach der Reinigung wurde im Reinöl eine Gesamtverschmutzung von jeweils 4 mg/kg ermittelt. Im Vergleich zu den Nullproben wurden mit dem Einsatz von Zuschlagstoff BEM deutlich niedrigere Gesamtverschmutzungen ermittelt. Der Anteil an großen Partikeln im Truböl war mit einem x_{90}-Wert von 187 bzw. 206 µm sehr niedrig. Durch die Reinigung konnte eine Verringerung auf 72 bzw. 79 µm erreicht werden. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 14 bzw. 11 µm. Durch den Einsatz von Zuschlagstoff BEM sowie von Zuschlagstoff BEM und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wurde den ermittelten Ergebnissen zufolge die Partikelgrößenverteilung im Truböl auf jeweils sehr stark reduzierte Werte verändert, im Reinöl dagegen auf erhöhte Werte. Zuschlagstoff BEM sowie Zuschlagstoff BEM und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination wirkten sich sehr günstig auf die Höhe der Gesamtverschmutzung im Reinöl aus.

5.8.11 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Mit dem Silicagel SG2 konnten die Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl deutlich gesenkt werden. Der Einsatz des Silicagels SG3, der Bleicherde BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM ermöglicht eine Absenkung in geringerem Umfang. Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) führt nur zu einer vergleichsweise geringen Reduktion von Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl. Durch die Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoff können Phosphor, Calcium und Magnesium jeweils sehr effektiv gesenkt werden. Der Summengehalt an Calcium und Magnesium wurde jeweils analog dem Gehalt an Phosphor abgesenkt, bei unterschiedlichen Absolutwerten. Dies gilt sowohl für den Einsatz der Zuschlagstoffe, als auch der Zitronensäure (20 %-ig) bzw. in Kombination. Zum Teil wurde bei den Versuchen ein Anstieg der Säurezahl festgestellt. Es konnte jedoch nicht eindeutig geklärt werden, ob der Anstieg mit der Behandlung zusammenhängt, oder aber ob er durch enzymatische Vorgänge im Truböl hervorgerufen wurde. Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (20 %-ig) nicht beeinflusst. Die alleinige Zugabe des Silicagels SG2 und der kombinierte Einsatz mit Zitronensäure (20 %-ig) führt zu einem deutlichen Anstieg des Wassergehalts bis über den Grenzwert gemäß DIN V 51605. Dabei ist zu beachten, dass der Ausgangswert des Wassergehalts mit 676 mg/kg als relativ hoch einzustufen ist. Durch die Ölbehandlung mit allen anderen Zuschlagstoffen wird der Wassergehalt im Öl jeweils abgesenkt und die alleinige Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) verändert den Wassergehalt im Öl nicht. Bei der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) und Zuschlagstoffen kommt es jeweils zu einem Anstieg des Wassergehalts bis über den Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605. Eine Alternative könnte die Verwendung von Zitronensäure (40 %-ig) gegenüber Zitronensäure (20 %-ig) darstellen, da auf diese Weise mit einem geringeren Eintrag von Wasser ins behandelte Öl gerechnet werden kann. Der Aschegehalt wird durch die Zugabe von Kieselgur KG1, Cellulose CE1 und Bleicherde BE2 erhöht. Werden Zuschlagstoff und Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination eingesetzt, kommt es bei Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 ebenfalls zu einer Erhöhung des Aschegehaltes auf geringerem Niveau. Der im Labor beobachtete Eintrag von Elementen über die Zuschlagstoffe konnte im Rahmen der Technikumsversuche I nicht bestätigt werden.

Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) verursacht keine eindeutige Verschlechterung des Ölvolumenstroms bei der Filtration. Durch Zitronensäure (20 %-ig) in Kombination mit Zuschlagstoffen wird der Ölvolumenstrom jeweils negativ beeinflusst. Mit Ausnahme von Silicagel SG2 bewirkt die alleinige Zugabe der einzelnen Zuschlagstoffe eine Erhöhung des Ölvolumenstroms bei der Filtration. Die günstige Wirkung von Kieselgur KG1 und Cellulose CE1 als Filterhilfsmittel ist am erhöhten Ölvolumenstrom deutlich erkennbar, ebenso an der unkomplizierten und einfacher durchführbaren Reinigung der Filtertücher der Kammerfilterpresse.

Die Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) führte bei allen Varianten mit Zuschlagstoff zu einer Verringerung des Massenstroms Reinöl und zu einer deutlichen Zunahme der Filtrationsdauer. Bei den Nullproben waren diesbezüglich kaum Unterschiede feststellbar. Ein mehr oder weniger starkes Abtropfen von Öl an den Filtertüchern wurde bei allen Versuchen beobachtet. Die Zugabe von Zuschlagstoff KG1 bewirkt eine sehr schnelle Filtration bei einem vergleichsweise sehr hohen Massenstrom Reinöl. Zuschlagstoff CE1 wirkt sich diesbezüglich ebenfalls günstig auf die Filtration aus. Eine positive Wirkung auf die Beschaffenheit des Filterkuchens ist mit KG1, SG3

und CE1 festzustellen. Die Reinigung der Filtertücher ist bei diesen Varianten einfacher durchführbar. Die Kombination von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) wirkt sich sehr ungünstig auf die Filtrierbarkeit des behandelten Öls aus. Der als Sicherheitsfilter verwendete Baumwollkerzenfilter war im Vergleich zu den übrigen Varianten stark verschmutzt. Der Filterkuchen ließ sich nur sehr schlecht bzw. fast nicht von den Filtertüchern ablösen. Die Kombination von Zuschlagstoff SG2 und Zitronensäure (20 %-ig) erscheint für einen Praxiseinsatz unter den vorliegenden Filtrationsergebnissen nicht empfehlenswert. Die Reinigung der Filtertücher ist infolge der Zugabe von Zitronensäure (20 %-ig) schwieriger durchführbar, weshalb hierfür ein erheblich höherer Zeitbedarf nötig war.

Durch den Einsatz von Zuschlagstoffen und Zitronensäure (20 %-ig) sinkt der Anteil größerer Partikel im Truböl, der Anteil größerer Partikel im Reinöl steigt. Bei allen Versuchsdurchgängen konnte eine deutliche Reduzierung der Gesamtverschmutzung erreicht werden. Im Vergleich zur Nullprobe hat sich durch die Zuschlagstoffe der Anteil kleiner Partikel im Truböl erhöht. Der Anteil großer Partikel im Reinöl wurde mit Zuschlagstoff CE1 am deutlichsten reduziert. Insgesamt wirkten sich alle Zuschlagstoffe günstig auf die Filtration aus, was zu geringen Werten für die Gesamtverschmutzung im Reinöl führte.

5.8.12 Schlussfolgerungen

Die jeweilige Kombination der Zuschlagstoffe SG3, BE2 und BEM mit Zitronensäure erscheint entsprechend der Ergebnisse im Rahmen der Technikumsversuche I für die Nachbehandlung von Rapsöl erfolgversprechend. Angesichts des hohen Wassergehalts im unbehandelten Öl erscheint die Verwendung von (40 %-ig) gegenüber Zitronensäure (20 %-ig) sinnvoll, da mit einem geringeren Eintrag von Wasser ins behandelte Öl zu rechnen ist. Mit Zuschlagstoff KG1 wurde der Wassergehalt im Öl deutlich abgesenkt. Sofern die Behandlung von Öl mit den Zuschlagstoffen SG3, BE2 und BEM mit Zitronensäure den Wassergehalt zu sehr erhöht, könnte ein nachträglicher Einsatz von Zuschlagstoff KG1 zum Entzug von Wasser aus dem Öl führen.

5.9 Eigenschaften des Rapsöls für die Technikumsversuche II

Die Nullprobe für Öl 3 (0,0 M-%) wurde im Analyselabor ASG auf Kennwerte gemäß DIN V 51605 untersucht. Die Analyseergebnisse des gereinigten Öls entsprechend Kapitel 4.8.5 und Kapitel 4.11.2 sind in Tabelle 38 dargestellt.

Tabelle 38: Analyseergebnisse der Nullprobe für Öl 3 (0,0 M-%) gemäß DIN V 51605

Prüfparameter	**Prüfmethode**	**Einheit**	**Grenzwert DIN V 51605**		**Null-probe Öl 3**
			min.	**max.**	
Dichte	DIN EN ISO 12185	kg/m³	900,0	930,0	920,1
Flammpunkt	DIN EN ISO 2719	°C	220	--	232,5
Kinematische Viskosität bei 40 °C	DIN EN ISO 3104	mm²/s	--	36,0	34,77
Heizwert	DIN 51900-1	kJ/kg	36.000	--	37.895
Zündwilligkeit	IP 498	--	39	--	46,0
Koksrückstand	DIN EN ISO 10370	% (m/m)	--	0,40	0,34
Iodzahl	DIN EN 14111	g Iod/100 g	95	125	113
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20884	mg/kg	--	10	2,6
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	mg/kg	--	24	18
Säurezahl	DIN EN 14104	mg KOH/g	--	2,0	1,749
Oxidationsstabilität bei 110 °C	DIN EN 14112	h	6,0	--	7,7
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	mg/kg	--	12	15,9
Calciumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	28,5
Magnesiumgehalt	E DIN EN 14538	mg/kg	--*	--*	2,4
Summengehalt Calcium u. Magnesium		mg/kg	--	20	30,9
Aschegehalt	DIN EN ISO 6245	% (m/m)	--	0,01	0,010
Wassergehalt (K.F.)	DIN EN ISO 12937	mg/kg	--	750	332

--* Calcium und Magnesium werden in der Vornorm als Summe ausgewiesen.

5.10 Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II

Öl wurde entsprechend Kapitel 4.8.6 bis Kapitel 4.8.10 und Kapitel 4.11.2 behandelt und auf die relevanten Parameter nach Tabelle 12 und Tabelle 13 (vgl. Kapitel 4.3) analysiert. Ziel war es, mit Zitronensäure in geringerer Beladung, jedoch in höher konzentrierter Form (Zitronensäure (40 %-ig)) nachteilige Auswirkungen der Behandlung bezüglich des Wassergehalts auszugleichen. Durch den Einsatz eines Filterhilfsmittels sollte der Filtrationsprozess verbessert werden. Die Ergebnisse der Analysen werden im Folgenden dargestellt.

5.10.1 Phosphorgehalt

Durch die Zugabe der Bleicherde BE2 mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% konnte der Phosphorgehalt des behandelten Öls gegenüber der Nullprobe von 15,9 mg/kg auf 10,4 mg/kg unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 abgesenkt werden. Mit dem Silicagel SG3 ist auch eine Absenkung des Phosphorgehalts festzustellen, allerdings in geringerem Umfang auf 13,7 mg/kg. Die Ergebnisse sind in Abbildung 109 dargestellt.

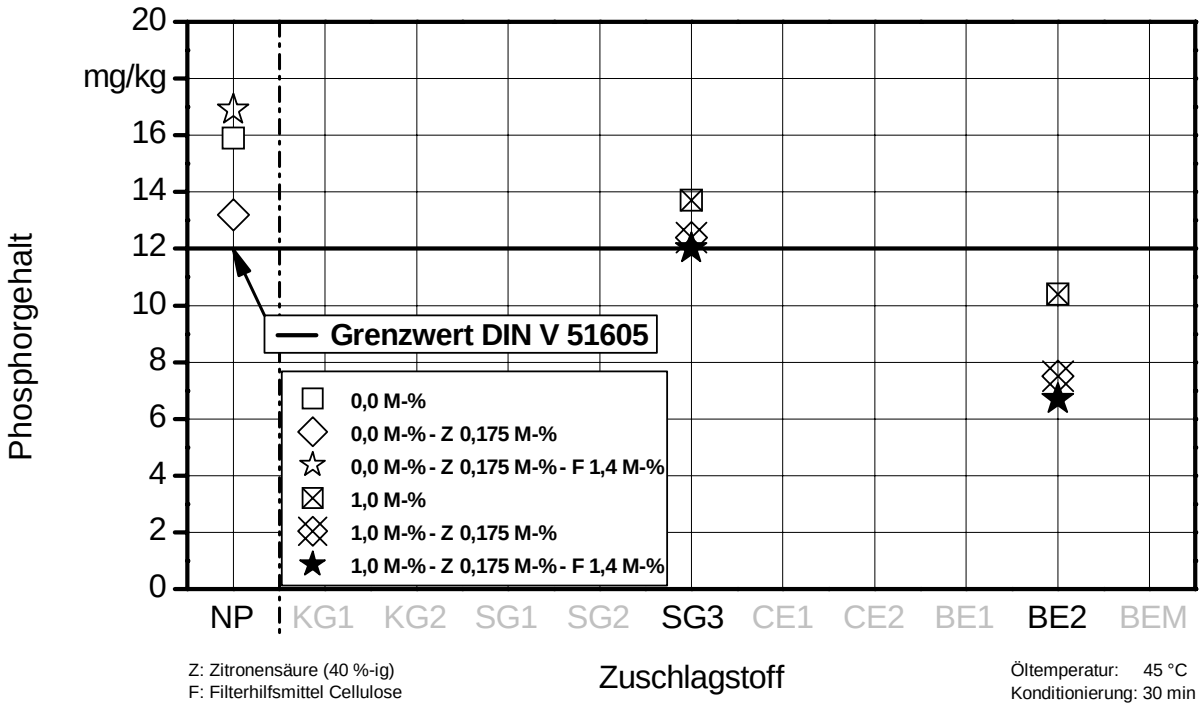


Abbildung 109: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

Durch die Zugabe von 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Phosphorgehalt von 15,9 mg/kg auf 13,2 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff ermöglicht beim Silicagel SG3 eine Absenkung des Phosphorgehalts auf 12,4 mg/kg und bei der Bleicherde BE2 auf 7,5 mg/kg. Die ergänzende Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose mit einer Beladung von 1,4 Masse-% hat bei der Variante mit alleini-

ger Zugabe von 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) keinen Effekt, bei der Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff kann der Phosphorgehalt mit der Bleicherde BE2 auf 6,7 mg/kg abgesenkt werden, mit dem Silicagel SG3 lediglich auf 12,0 mg/kg, womit der Grenzwert gemäß DIN V 51605 erreicht wird. Mit der Bleicherde BE2 konnte der Phosphorgehalt im Öl in jeder der drei Varianten unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Das beste Ergebnis war mit der Bleicherde BE2 in der Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose möglich. Der positive Effekt dieser Kombination könnte u. U. auf die bessere Durchströmbarkeit des Filterkuchens infolge der Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose zurückzuführen sein, verbunden mit einer Verbesserung der Wirkung von Zuschlagstoff und Zitronensäure.

5.10.2 Summengehalt an Calcium und Magnesium

Die durchgeführte Behandlung mit Zuschlagstoffen und Zitronensäure (40 %-ig) liefert für den Summengehalt an Calcium und Magnesium wiederum ein sehr ähnliches Bild, wie beim Parameter Phosphor. Die alleinige Zugabe von Silicagel SG3 bzw. Bleicherde BE2 mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% ermöglicht keine Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium im behandelten Öl unter den Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605. Dabei ist mit der Bleicherde BE2 gegenüber der Nullprobe mit einem Summengehalt an Calcium und Magnesium von 30,9 mg/kg eine Absenkung auf 21,7 mg/kg erreichbar, mit dem Silicagel SG3 dagegen nur auf 28,3 mg/kg. Die Ergebnisse sind in Abbildung 110 dargestellt. Durch die Zugabe von 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) bei 45 °C Öltemperatur kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium von 30,9 mg/kg auf 24,8 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff ermöglicht beim Silicagel SG3 eine Absenkung des Summengehalts an Calcium und Magnesium auf 25,1 mg/kg und bei der Bleicherde BE2 auf 13,7 mg/kg. Die ergänzende Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose mit einer Beladung von 1,4 Masse-% hat bei der Variante mit alleiniger Zugabe von 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) keinen positiven Effekt, bei der Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium mit der Bleicherde BE2 auf 11,9 mg/kg abgesenkt werden, mit dem Silicagel SG3 lediglich auf 21,9 mg/kg. Sowohl mit der Bleicherde BE2, als auch mit dem Silicagel SG3 konnte der Summengehalt an Calcium und Magnesium im Öl in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel Cellulose am besten abgesenkt werden. Das insgesamt beste Ergebnis war mit der Kombination von Bleicherde BE2, Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose möglich. Der positive Effekt dieser Kombination könnte u. U. auf die bessere Durchströmbarkeit des Filterkuchens infolge der Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose zurückzuführen sein, verbunden mit einer Verbesserung der Wirkung von Zuschlagstoff und Zitronensäure.

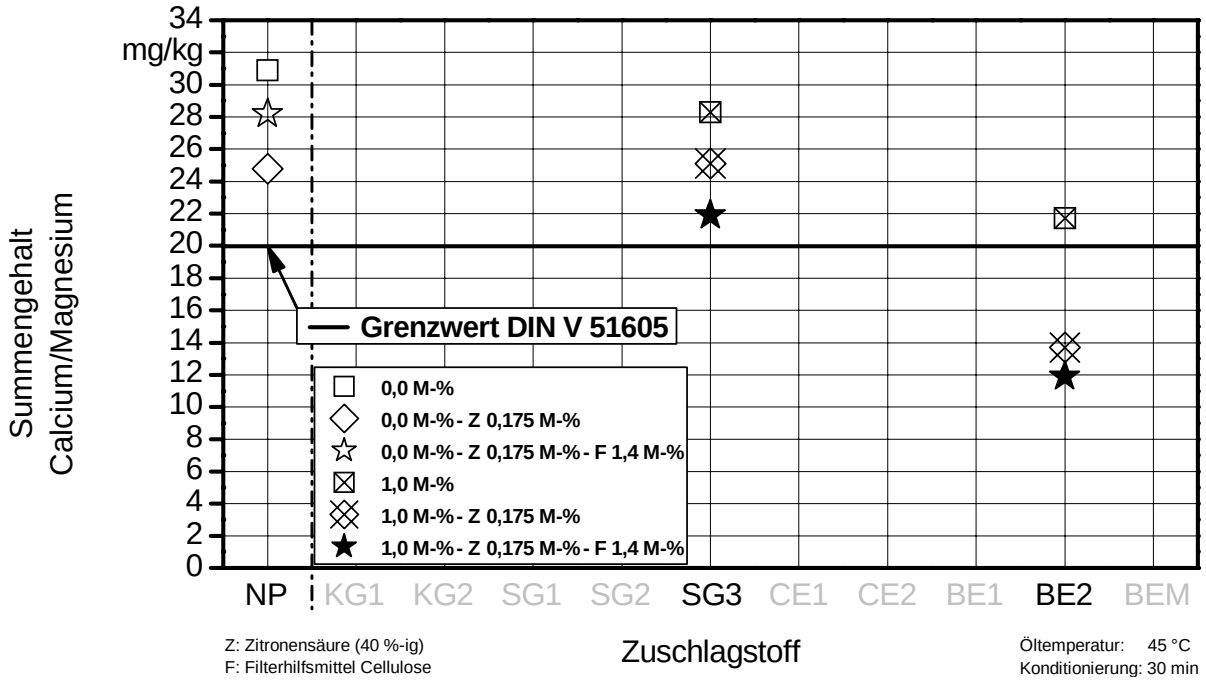


Abbildung 110: Summengehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

5.10.3 Säurezahl

Das unbehandelte Öl (Nullprobe Öl 3) weist mit 1,749 mg KOH/g eine Säurezahl unterhalb des Grenzwerts von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 auf. Die Säurezahl wurde bei den mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (40 %-ig) behandelten Ölen jeweils anscheinend negativ beeinflusst. Der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 wurde bei der Behandlung mit Bleicherde BE2 in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) sowie bei allen Behandlungen mit dem Filterhilfsmittel Cellulose überschritten. Für den Kennwert Säurezahl sind die Ergebnisse in Abbildung 111 dargestellt.

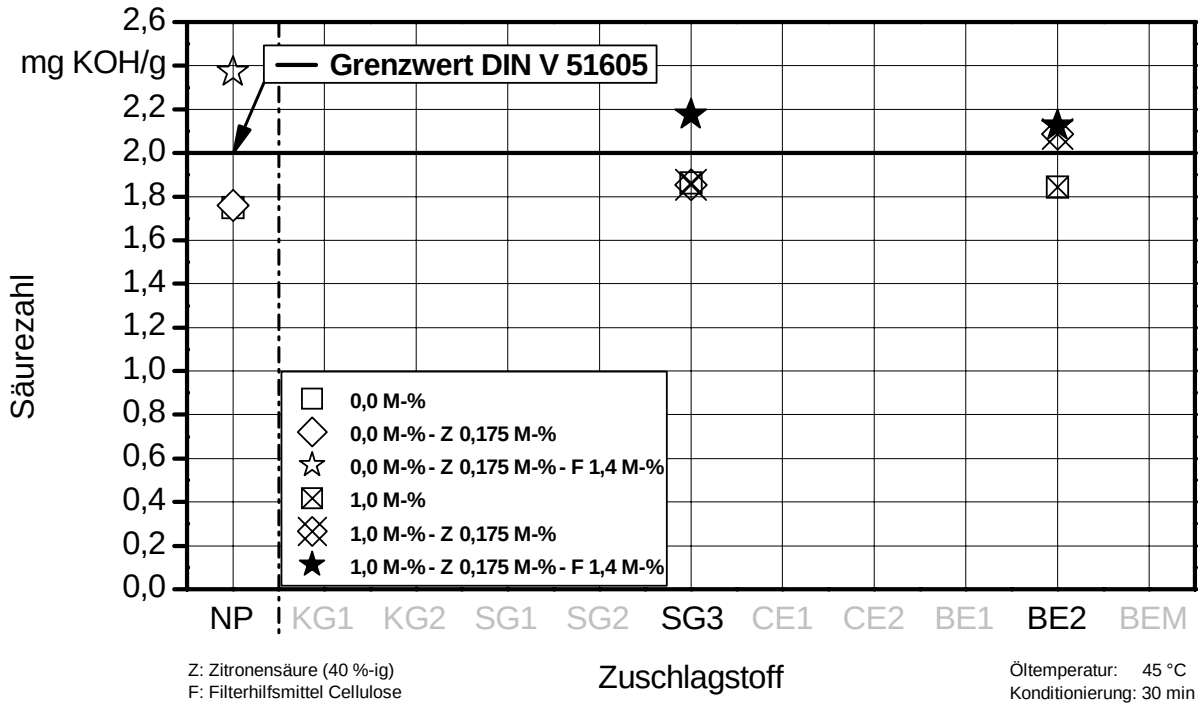


Abbildung 111: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

Werden die in Abbildung 111 dargestellten Analyseergebnisse entsprechend der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung, Ziehung der Nullprobe und Behandlung des Öls angeordnet, wie in Abbildung 112 dargestellt, ist festzustellen, dass die Säurezahl mit zunehmender Lagerungszeit anstieg, unabhängig von einer durchgeführten Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose.

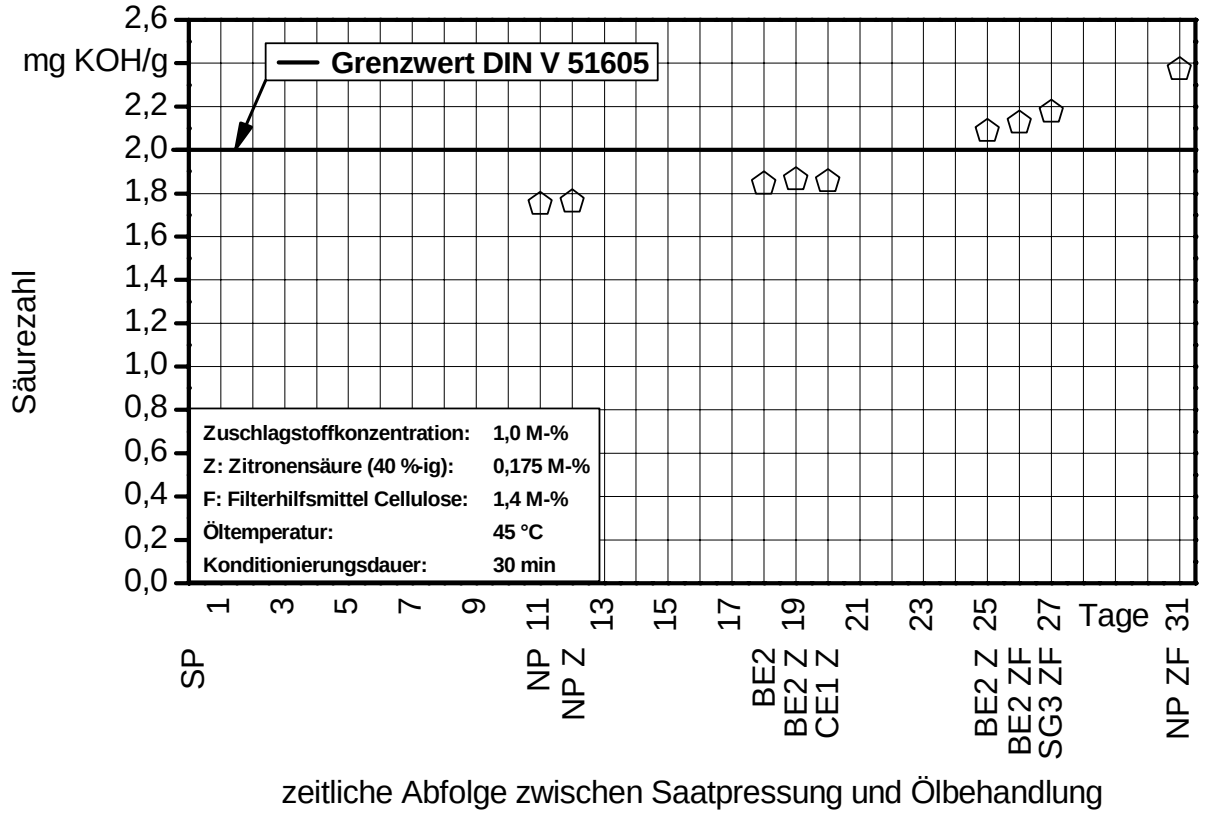


Abbildung 112: Säurezahl (DIN EN 14104) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung

5.10.4 Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure (40 %-ig) bzw. Filterhilfsmittel Cellulose nicht beeinflusst. Abbildung 113 zeigt die Analyseergebnisse für die Oxidationsstabilität.

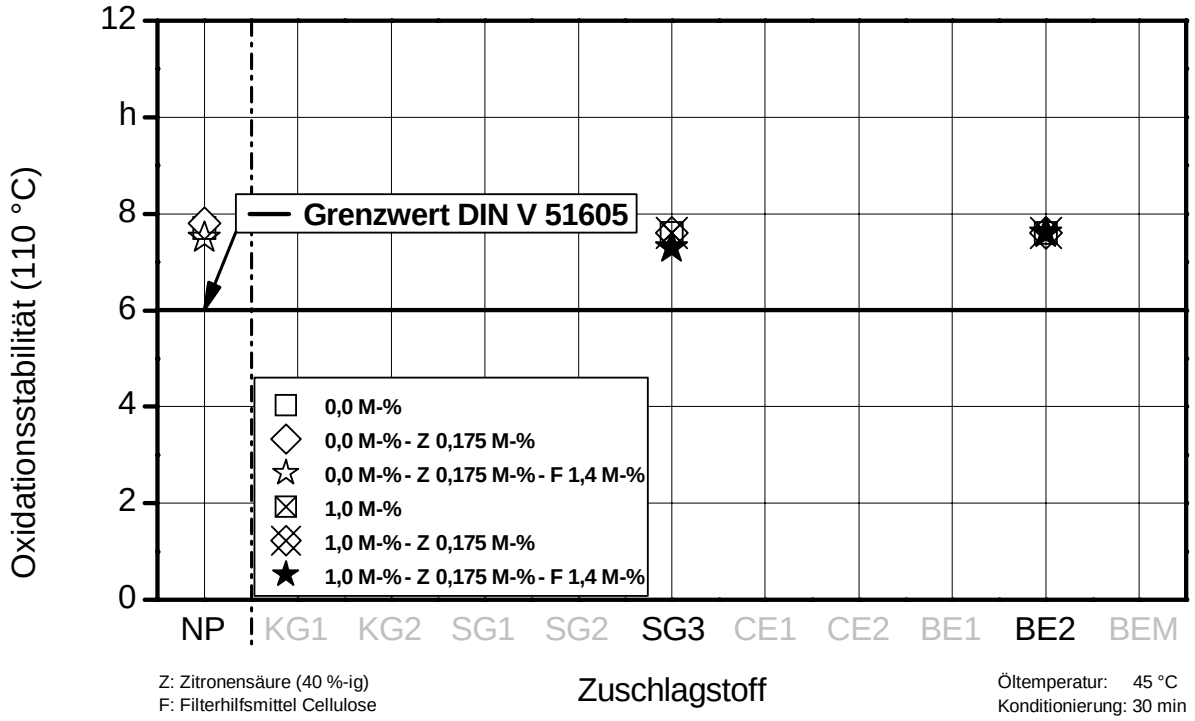


Abbildung 113: Oxidationsstabilität bei 110 °C (DIN EN 14112) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

5.10.5 Wassergehalt

Die Zugabe des Silicagels SG3 und der Bleicherde BE2 mit einer Zuschlagstoffkonzentration von 1,0 Masse-% zum Öl führt jeweils zu einem leichten Anstieg des Wassergehalts von 332 mg/kg auf 403 mg/kg (SG3) bzw. 360 mg/kg (BE2). Der Ausgangswert des Wassergehalts ist mit 332 mg/kg gegenüber dem Ausgangswert von Öl 2 mit 676 mg/kg deutlich niedriger und gibt somit einen vergleichsweise größeren Spielraum hinsichtlich eines Wassereintrags durch die Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. Zitronensäure vor. Aufgrund dieses niedrigen Ausgangswertes mit 332 mg/kg führte keine der durchgeführten Ölbehandlungen zu einer Überschreitung des Grenzwerts von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605. Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) verändert den Wassergehalt im Öl nicht. Die kombinierte Zugabe von Bleicherde BE2 bzw. Silicagel SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) brachte eine Steigerung der Wassergehalte im Öl auf 525 mg/kg (SG3) bzw. 600 mg/kg (BE2). Die Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel Cellulose erhöht den Wassergehalt dagegen auf 611 mg/kg. Analog hierzu führte die Kombination von Bleicherde BE2 bzw. Silicagel SG3 mit Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel Cellulose zu weiter erhöhten Wassergehalten im Öl bei 602 mg/kg (SG3) bzw. 639 mg/kg (BE2). Wie es zu dieser Steigerung des Wassergehalts gekommen ist, kann nicht erklärt werden. Abbildung 114 zeigt die Ergebnisse für den Kennwert Wassergehalt.

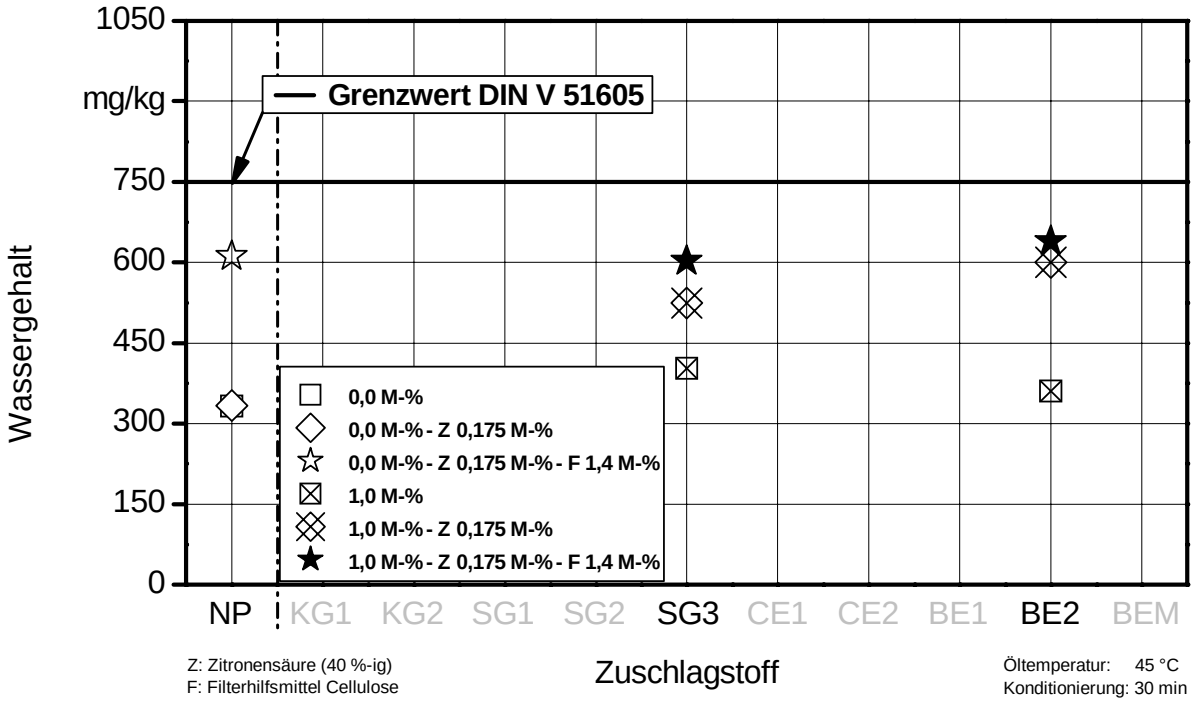


Abbildung 114: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

Werden die in Abbildung 114 dargestellten Analyseergebnisse entsprechend der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung, Ziehung der Nullprobe und Behandlung des Öls angeordnet, wie in Abbildung 115 dargestellt, ist festzustellen, dass der Wassergehalt im Öl mit zunehmender Lage-

rungszeit anstieg. Dieser stetige Anstieg des Wassergehalts geht offenbar mit dem in Kapitel 5.10.3 beschriebenen Anstieg der Säurezahl einher. Ursachen für diese Erhöhung des Wassergehalts können neben der Anwesenheit der Trubstoffe auch die durchgeführte Temperierung und Homogensierung sein. Der Anstieg des Wassergehalts ist nicht allein mit der durchgeführten Behandlung mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose zu erklären.

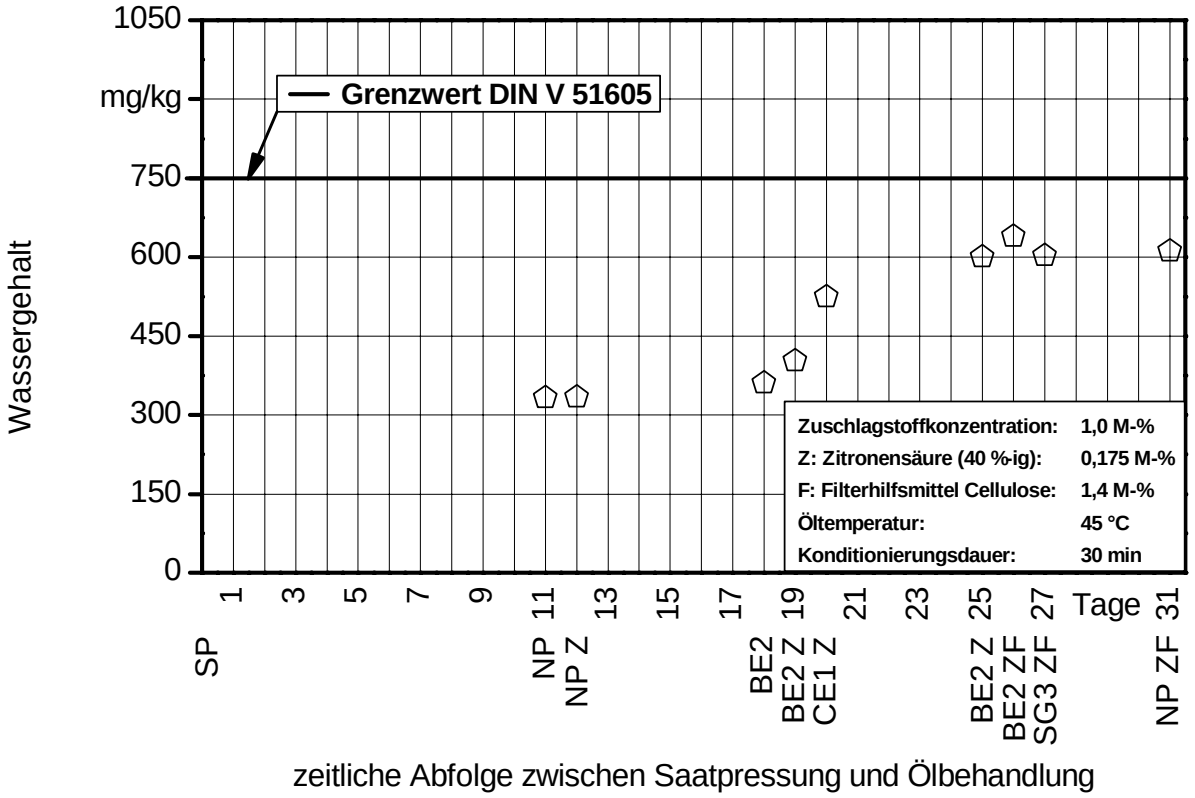


Abbildung 115: Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“ angeordnet nach der zeitlichen Abfolge zwischen Saatpressung und Ölbehandlung

5.10.6 Aschegehalt

Der Parameter Aschegehalt wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose in unterschiedlichem Ausmaß gesenkt. Abbildung 116 zeigt die Analyseergebnisse für den Aschegehalt. Die Behandlung führte bei allen Varianten zu einer Absenkung des im unbehandelten Öl vorhandenen Aschegehalts von 0,010 Masse-%. Die Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff ermöglicht sowohl beim Silicagel SG3, als auch bei der Bleicherde BE2 keine Absenkung des Aschegehalts gegenüber der jeweils alleinigen Zugabe der Zuschlagstoffe. Die ergänzende Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose mit einer Beladung von 1,4 Masse-% hat bei der Variante mit alleiniger Zugabe von 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) keinen positiven Effekt, bei der Kombination von Zitronensäure (40 %-ig) und Zuschlagstoff kann der Aschegehalt mit der Bleicherde BE2 auf 0,001 Masse-% abgesenkt werden, mit dem Silicagel SG3 lediglich auf 0,006 Masse-%.

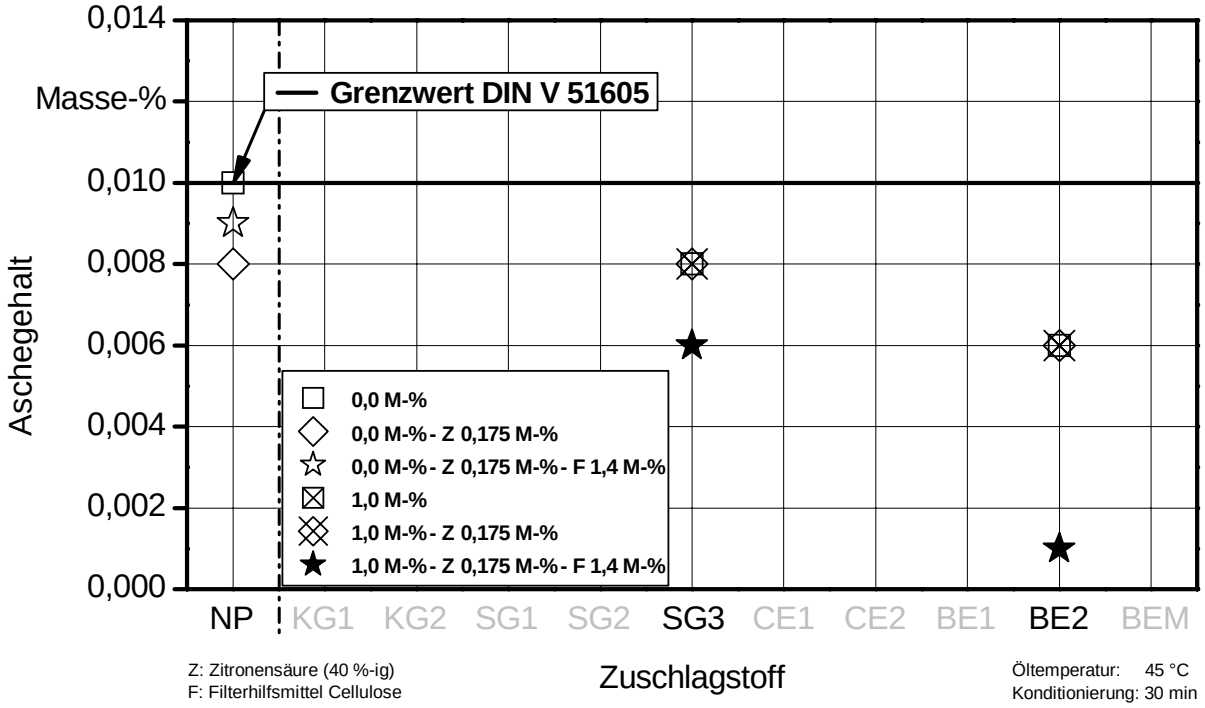


Abbildung 116: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) der Ölproben „Behandlung von Rapsöl im Rahmen der Technikumsversuche II“

5.10.7 Elementscreening

Der im Labor beobachtete Eintrag von Elementen über die Zuschlagstoffe konnte im Rahmen der Technikumsversuche II nicht bestätigt werden. Die ermittelten Gehalte von Kalium, Silicium und Zink im Öl lagen nahe der Nachweisgrenze. Alle übrigen in Tabelle 28 aufgeführten Elemente konnten anhand des Elementscreenings mittels ICP-OES (vgl. Kapitel 4.3) bei keiner der durchgeführten Varianten entsprechend Kapitel 4.8.5 bis Kapitel 4.8.10 im Öl nachgewiesen werden.

5.10.8 Ölvolumenstrom bei der Filtration

Der durchschnittliche Ölvolumenstrom bei der Filtration wird durch Zitronensäure (40 %-ig) negativ beeinflusst, die alleinige Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) führte zu einer sehr deutlichen Verschlechterung des Ölvolumenstroms bei der Filtration, weshalb der Filtrationsvorgang für diese Variante abgebrochen werden musste. Durch die alleinige Zugabe von Silicagel SG3 wird der Ölvolumenstrom bei der Filtration geringfügig erhöht, aus der Kombination von Silicagel SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) resultiert annähernd der selbe Ölvolumenstrom, wie bei der alleinigen Zugabe von Bleicherde BE2. Die Kombination von Bleicherde BE2 und Zitronensäure (40 %-ig) führte zu einer geringfügigen Verschlechterung des Ölvolumenstroms bei der Filtration. Die günstige Wirkung des Filterhilfsmittels Cellulose ist jeweils am erhöhten Ölvolumenstrom erkennbar, ebenso an der unkomplizierten und leichtgängigen Reinigung der Filtertücher in der Kammerfilterpresse. Die im Rahmen der Technikumsversuche II ermittelten Werte sind in Abbildung 117 dargestellt.

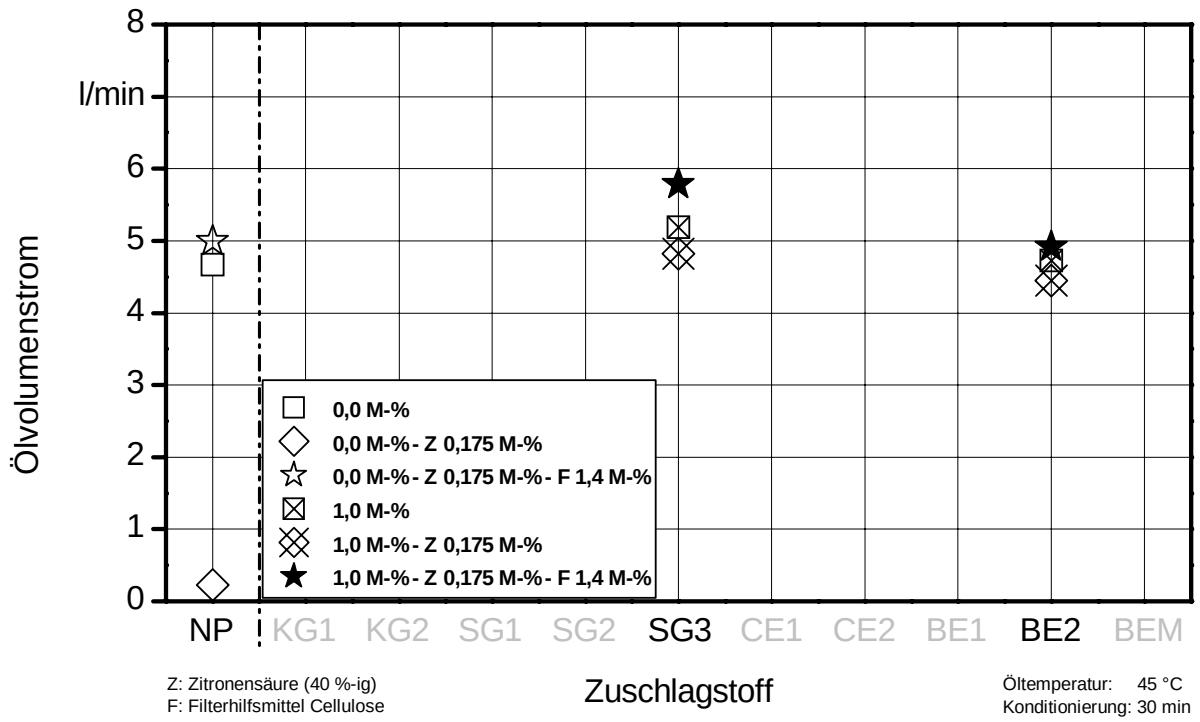


Abbildung 117: Ölvolumenstrom bei der Filtration – Technikumsversuche II

5.10.9 Filtrationsverlauf der einzelnen Varianten

Für die Vorgehensweise bezüglich dieser Versuchsreihe gilt die Beschreibung in Kapitel 5.10.9 analog. Die ermittelten Daten für die Trubölmasse, die Reinölmasse, den Flüssigkeitsdruck und den Massenstrom Reinöl aus den Versuchen zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche II) werden in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Der Filtrationsverlauf für die Nullprobe von Öl 3 (0,0 M-%) zeigt Abbildung 118. Zu Beginn steigt der Massenstrom Reinöl auf einen maximalen Wert von 3,9 kg/min und sinkt im Laufe der Filtration kontinuierlich ab. Für die Filtration des Öls werden 41 min benötigt. Am Ende des Filtrationsvorganges befindet sich bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter noch eine Restmenge Öl in der Kammerfilterpresse, weshalb die Reinölmasse langsam noch geringfügig zunimmt.

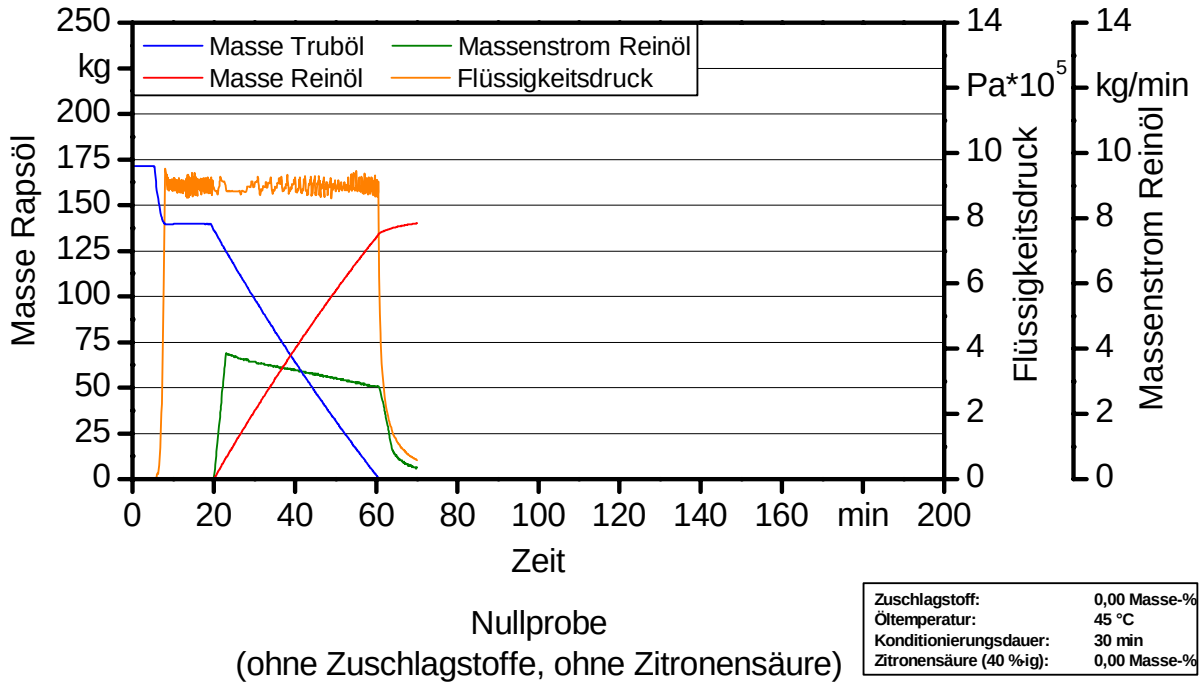


Abbildung 118: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% (Nullprobe Öl 3) – Technikumsversuche II

In Abbildung 119 ist der Filtrationsverlauf für die Behandlung von Öl 3 ausschließlich mit Zitronensäure (40 %-ig) dokumentiert. Die Abnahme der Trubölmasse und die Zunahme der Reinölmasse verlaufen im Vergleich zur Nullprobe von Öl 3 zeitlich sehr verzögert. Der negative Einfluss von Zitronensäure (40 %-ig) ist klar zu erkennen. Der Massenstrom Reinöl erreicht lediglich einen Wert von 0,5 kg/min und bewegt sich während der Filtration bei einem Median von 0,1 kg/min. Der Filtrationsvorgang wurde nach etwa 4 ½ Stunden abgebrochen, am nächsten Tag fortgesetzt und nach 9 ¼ Stunden bei einer Restmenge von 15 kg Truböl erneut abgebrochen. Insgesamt wurde bei diesem Versuchsdurchgang mehr als 13 Stunden filtriert. Der Flüssigkeitsdruck bewegte sich während des gesamten Filtrationsvorganges zwischen 8 und 10 bar. Die Probleme bei der Filtration des mit 0,175 Masse-% Zitronensäure (40 %-ig) versetzten Öls könnten infolge einer stattgefundenen Quellung der im Öl vorhandenen Phospholipide aufgetreten sein, was zur Filterverstopfung führen kann (vgl. Kapitel 3.3). Vermutlich haben diese aus dem Öl herausgelösten Schleimstoffe die Poren der Filtertücher verstopft und den Filtrationsvorgang zum Erliegen gebracht, weshalb der Versuch vor dem eigentlichen Ende abgebrochen werden musste. Die Oberfläche der Filtertücher in der Kammerfilterpresse war nach Abbruch des Filtrationsvorganges mit einer schleimartigen Schicht bedeckt, was ein Indiz für die Porenverstopfung der Filtertücher darstellt. Die Menge an Schleimstoffen auf der Oberfläche der Filtertücher nahm dabei in der Flussrichtung des Öls in der Kammerfilterpresse ab. Die Reinigung der Tücher war nur sehr schwierig durchführbar. Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) erscheint angesichts der erzielten Ergebnisse nicht praxistauglich.

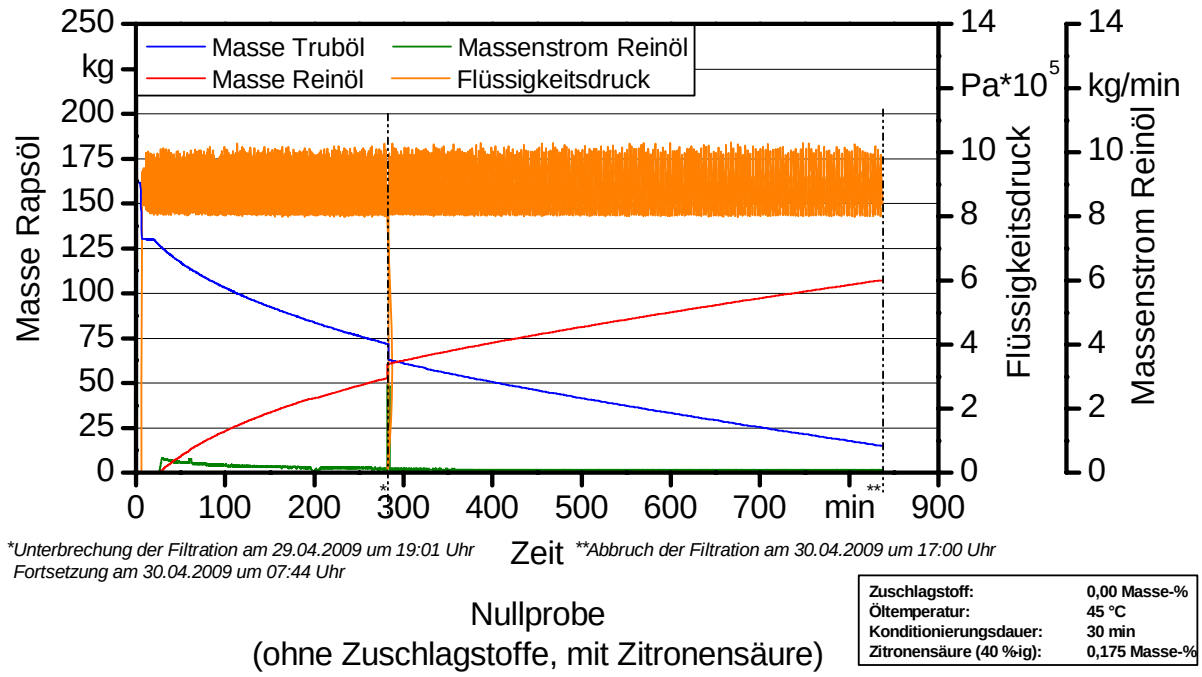


Abbildung 119: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – Technikumsversuche II

Abbildung 120 zeigt den Filtrationsverlauf für die Behandlung von Öl 3 mit Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilsmittel. Der zusätzliche Einsatz des Filterhilfsmittels Cellulose neben Zitronensäure (40 %-ig) ermöglicht einen Filtrationsverlauf ähnlich der Nullprobe von Öl 3. Der Massenstrom Reinöl erreichte ein Maximum von 4,1 kg/min und sinkt im Laufe der Filtration weniger stark ab. Der Filtrationsvorgang dauerte 38 min und war damit etwas kürzer als bei der Nullprobe von Öl 3. Die Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose wirkte sich den erzielten Ergebnissen zufolge sehr positiv auf die Filtration von Öl 3 beim Einsatz von Zitronensäure (40 %-ig) aus.

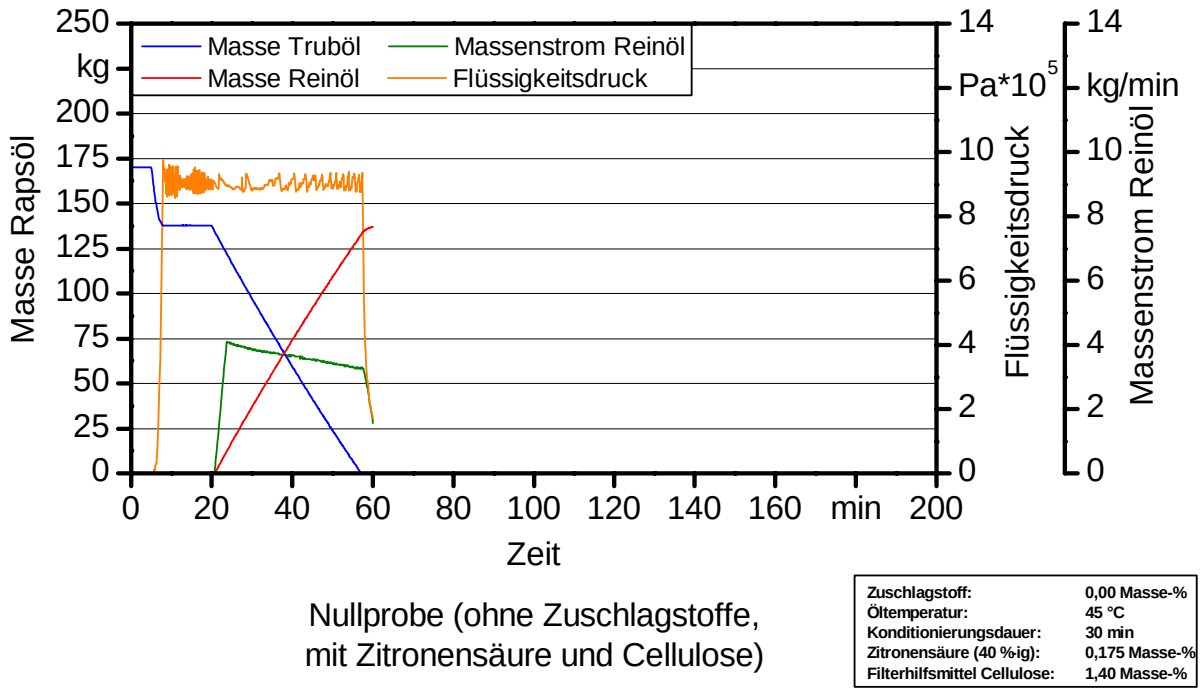


Abbildung 120: Filtration von Rapsöl der Variante 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% – Technikumsversuche II

In Abbildung 121 ist der Filtrationsverlauf für die alleinige Zugabe von Zuschlagstoff SG3 dokumentiert. Der Massenstrom Reinöl erreicht ein Maximum von 4,1 kg/min. Der Filtrationsvorgang dauerte 35 min und war damit kürzer als bei der Nullprobe von Öl 3. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse bewegt sich bei dieser Variante schwach. Die am Ende des Filtrationsvorganges (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge gelangt nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,3 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse.

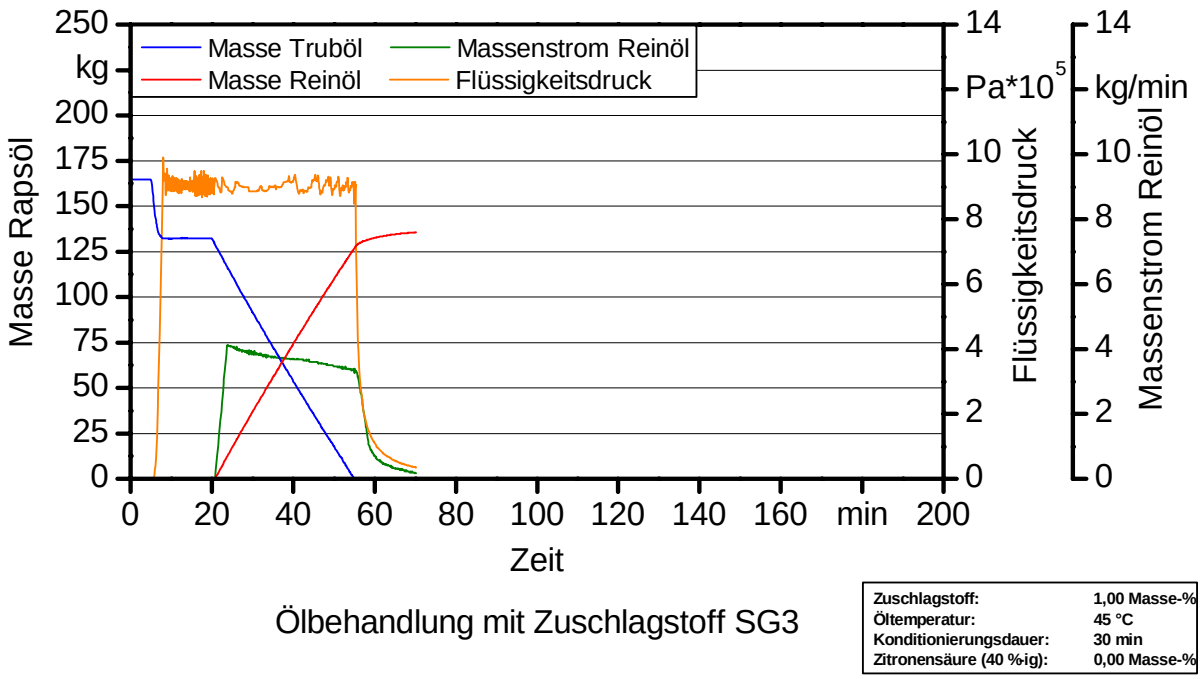


Abbildung 121: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II

Der Filtrationsverlauf für die Kombination von Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) ist in Abbildung 122 dargestellt. Mit Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) wird mit einem Maximum von 3,9 kg/min ein Massenstrom Reinöl ähnlich der alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff SG3 erreicht. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt im Vergleich zur Variante 1,0 M-% für Zuschlagstoff SG3 stärker. Die Filtrationsdauer ist dabei mit 39 min gegenüber 35 min bei alleiniger Zugabe von Zuschlagstoff SG3 nur unwesentlich länger.

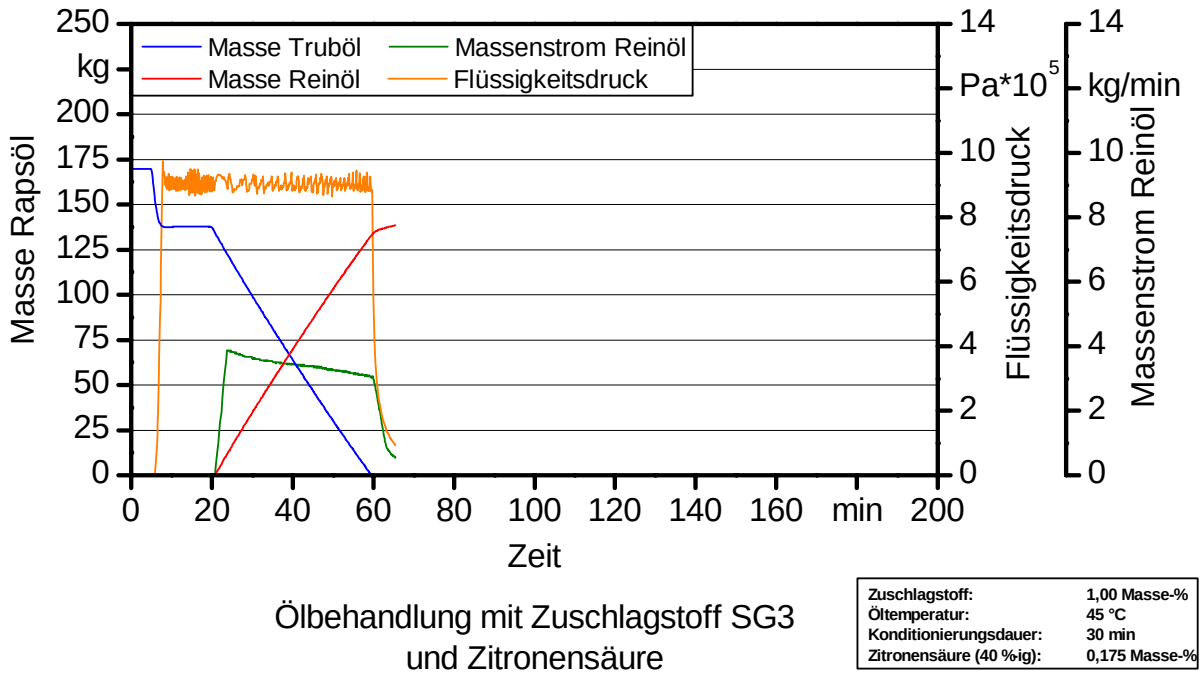


Abbildung 122: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II

Abbildung 123 zeigt den Filtrationsverlauf für die Behandlung von Öl 3 mit Zuschlagstoff SG3, Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel. Der zusätzliche Einsatz des Filterhilfsmittels Cellulose neben Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) ermöglicht einen verbesserten Filtrationsverlauf mit einem maximalen Massenstrom Reinöl von 4,4 kg/min. Der Abfall des Massenstroms Reinöl ist bei dieser Variante weniger stark ausgeprägt wie bei alleiniger Zugabe von Zuschlagstoff SG3 bzw. in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig). Die Filtrationsdauer verringerte sich auf 32 min. Am Ende des Filtrationsvorganges gelangte (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) die in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge wiederum nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,3 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse. Die Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose wirkte sich den erzielten Ergebnissen zufolge sehr positiv auf die Filtration von Öl 3 beim Einsatz von Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) aus.

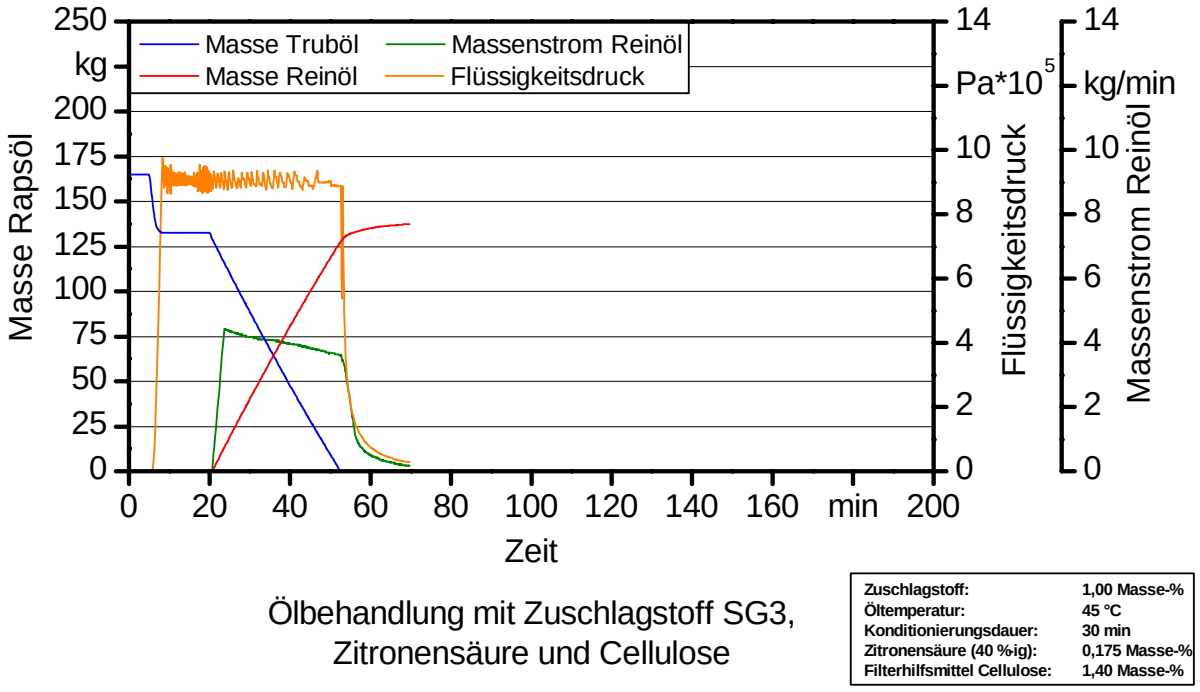


Abbildung 123: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff SG3 – Technikumsversuche II

In Abbildung 124 ist der Filtrationsverlauf für die alleinige Zugabe von Zuschlagstoff BE2 dokumentiert. Der Massenstrom Reinöl erreicht ein Maximum von 3,7 kg/min. Für den Filtrationsvorgang waren 39 min nötig, womit die Reinigung etwas schneller als bei der Nullprobe von Öl 3 verlief. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse bewegt sich bei dieser Variante schwach. Die am Ende des Filtrationsvorganges (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge gelangt nur langsam bei einem Massenstrom Reinöl von etwa 0,3 kg/min durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse.

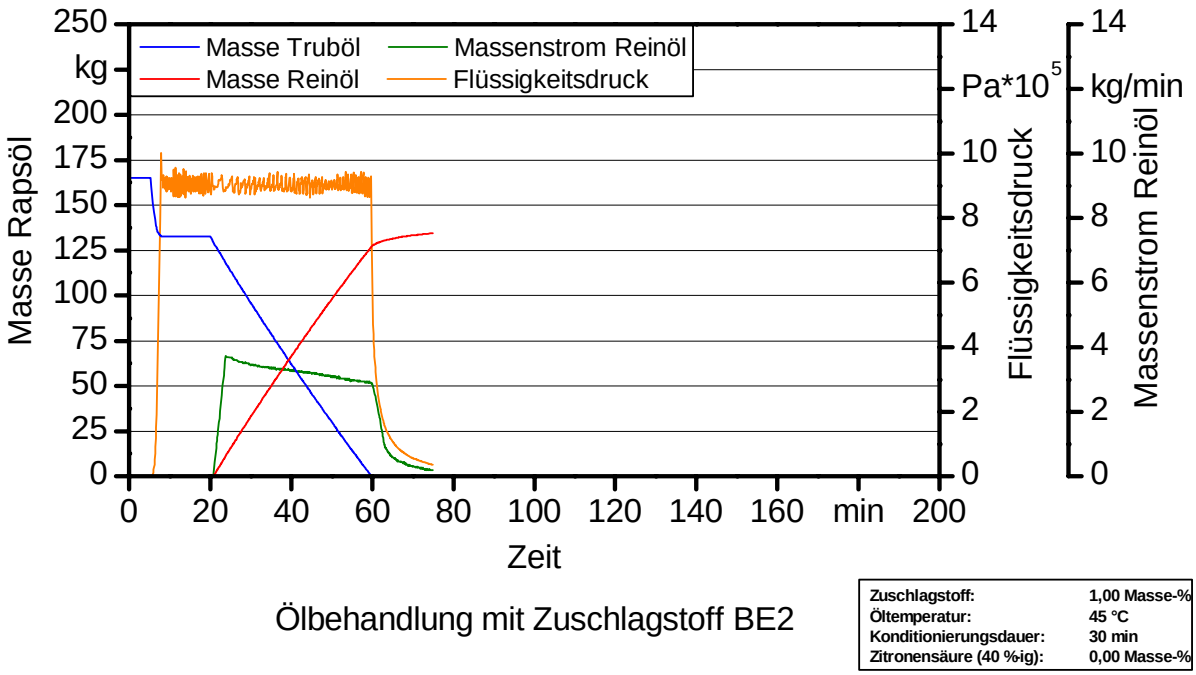


Abbildung 124: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II

In Abbildung 125 ist der Filtrationsverlauf für Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (40 %-ig) dokumentiert. Bei diesem kombinierten Einsatz stellt sich die Filtration ähnlich der alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff BE2 dar. Der Massenstrom Reinöl erreicht mit 3,6 kg/min ein etwas niedrigeres Maximum als bei der alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff BE2 und die Filtrationsdauer liegt mit 42 min nur geringfügig höher.

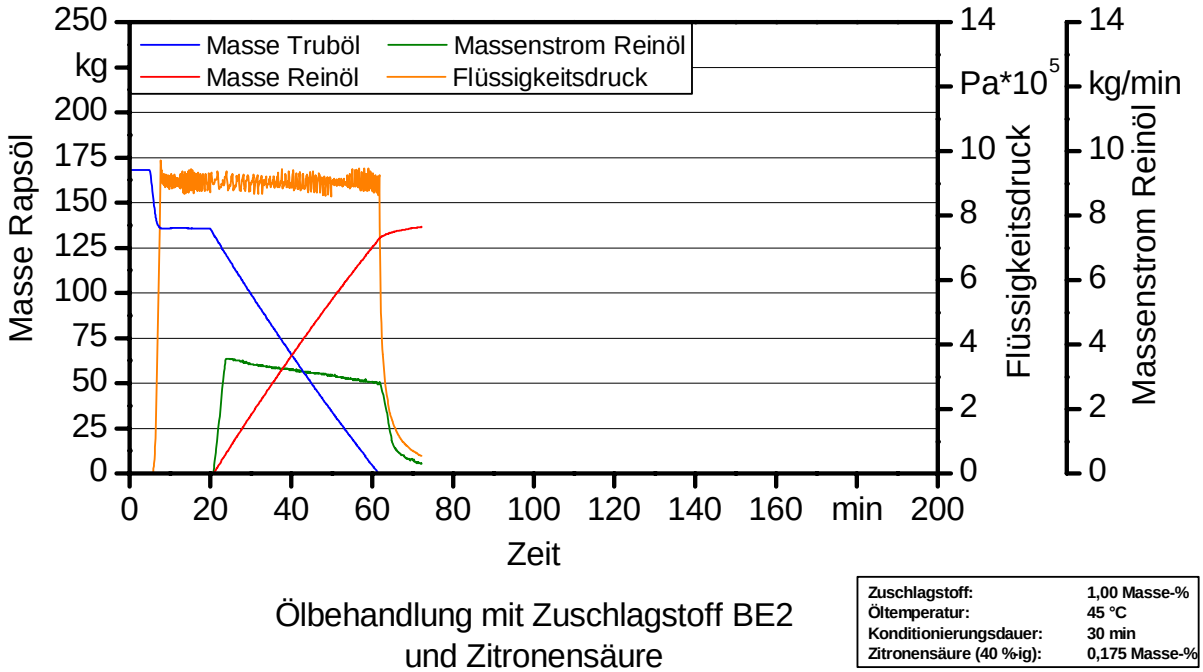


Abbildung 125: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II

Abbildung 126 zeigt den Filtrationsverlauf für die Behandlung von Öl 3 mit Zuschlagstoff BE2, Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilsmittel. Der Filtrationsverlauf wird durch den zusätzlichen Einsatz des Filterhilfsmittels Cellulose neben Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (40 %-ig) verbessert. Der Massenstrom Reinöl erreicht ein Maximum von 3,9 kg/min. Der gemessene Flüssigkeitsdruck vor der Kammerfilterpresse schwankt im Vergleich zur alleinigen Zugabe von Zuschlagstoff BE2 und bei der Kombination von Zuschlagstoff BE2 mit Zitronensäure (40 %-ig). Am Ende des Filtrationsvorganges gelangte (bei bereits vollständig entleertem Trubölbehälter) die in der Kammerfilterpresse befindliche Restölmenge wiederum nur langsam durch die Filtertücher der Kammerfilterpresse. Für die Filtration des Öls wurden 39 min benötigt.

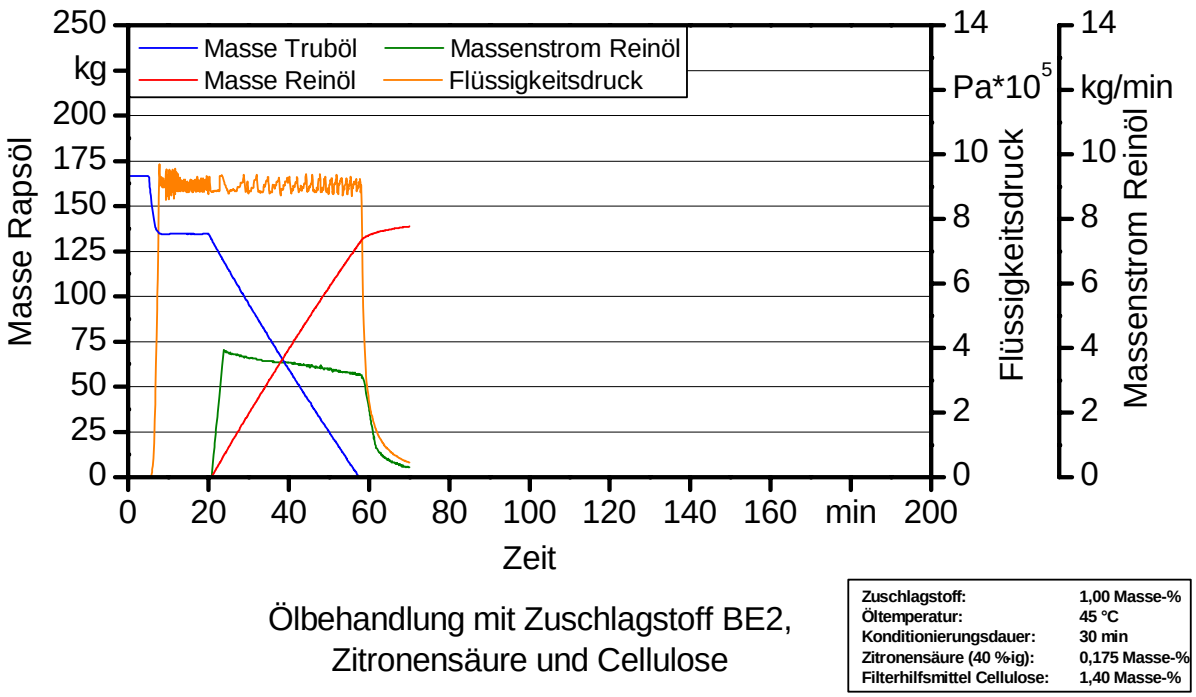


Abbildung 126: Filtration von Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff BE2 – Technikumsversuche II

Tabelle 39: Übersicht zu Massenstrom Reinöl und Filtrationsdauer – Technikumsversuche II

	Massenstrom Reinöl [kg/min]			Filtrations-dauer [min]
Variante	Maximum	Median	Mittelwert	
0,0 M-%	3,9	2,9	2,0	41
0,0 M-% – Z 0,175 M-%	0,5	---	---	816
0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-%	4,1	3,6	3,4	38
SG3 1,0 M-%	4,1	3,5	2,8	35
SG3 1,0 M-% – Z 0,175 M-%	3,9	3,4	3,1	39
SG3 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-%	4,4	3,8	2,8	32
BE2 1,0 M-%	3,7	3,0	2,4	39
BE2 1,0 M-% – Z 0,175 M-%	3,6	3,1	2,6	42
BE2 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-%	3,9	3,2	2,1	38

--- Der Filtrationsvorgang musste abgebrochen werden.

5.10.10 Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilgung der einzelnen Varianten

Die ermittelten Werte für Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilgung der einzelnen Varianten in Truböl und Reinöl aus den Versuchen zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche II) werden in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung im Truböl und Reinöl sind weitere Zielgrößen der Versuche zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit einer Kammerfilterpresse (Technikumsversuche II) neben den im Kapitel 5.10.9 bereits dargestellten Ergebnissen für die Trubölmasse, die Reinölmasse, den Flüssigkeitsdruck und den Massenstrom Reinöl.

Das Filterhilfsmittel Cellulose hat sich – den Analyseergebnissen zufolge – negativ auf die Gesamtverschmutzung im Reinöl ausgewirkt, ein Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung im gefilterten Öl war nicht feststellbar.

Mit Hilfe der Versuchsanlage zur Behandlung und Reinigung von Rapsöl im Technikumsmaßstab mit Kammerfilterpresse und nachgeschaltetem Kerzenfilter konnte die Gesamtverschmutzung im Reinöl jeweils unter den Grenzwert von 24 mg/kg gemäß DIN V 51605 abgesenkt werden.

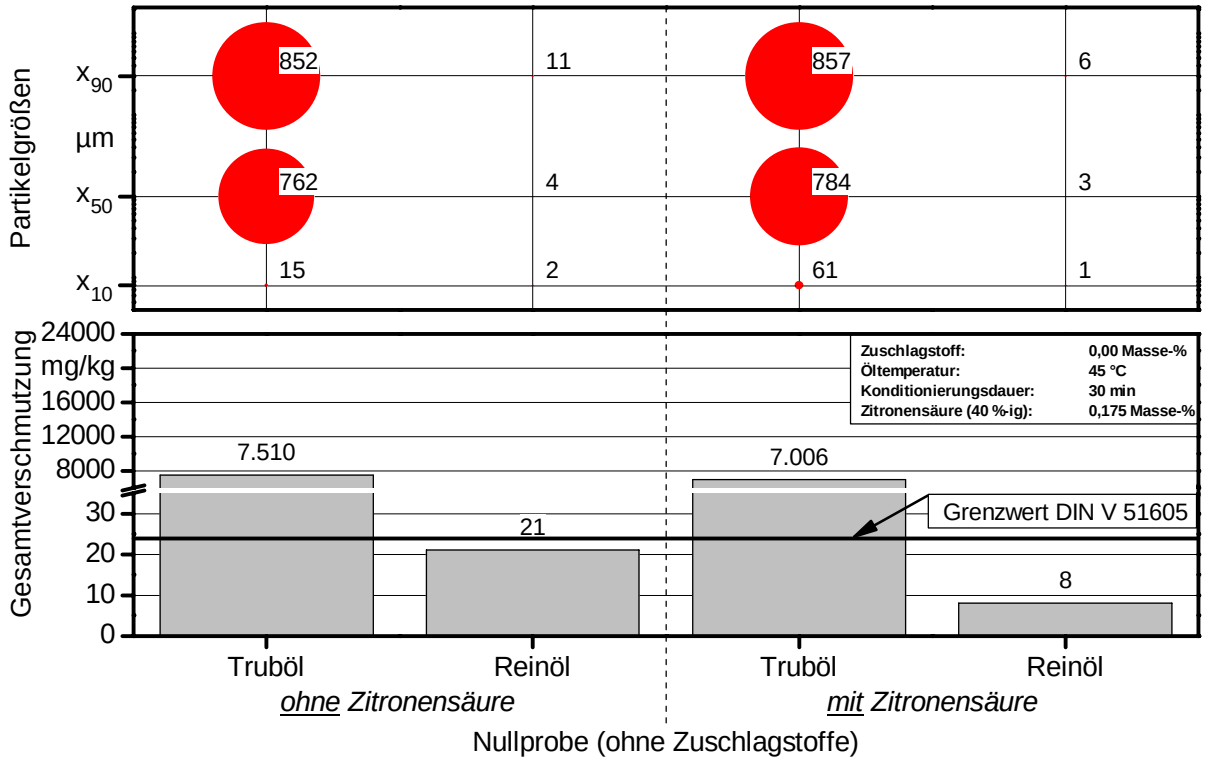


Abbildung 127: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% und 0,0 M-% – Z 0,175 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Für das Truböl der Variante 0,0 M-% (Nullprobe) wurde eine Gesamtverschmutzung von 7.510 mg/kg bestimmt. Nach der Reinigung wurde mit 21 mg/kg ein Anteil von Verunreinigungen im Reinöl analysiert (vgl. Abbildung 127). Für das mit Zitronensäure (40 %-ig) behandelte Öl wurde eine Gesamtverschmutzung von 7.006 mg/kg im Truböl bzw. 8 mg/kg im Reinöl ermittelt. Der Anteil größerer Partikel im Öl, beschrieben durch den x_{90}-Wert von 852 bzw. 857 µm im Truböl wurde sehr deutlich reduziert auf 11 bzw. 6 µm im Reinöl. Nach der Filtration waren etwa 10 % aller Partikel kleiner als 2 bzw. 1 µm. Ein Einfluss der Zitronensäure (40 %-ig) auf Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung ist nicht erkennbar.

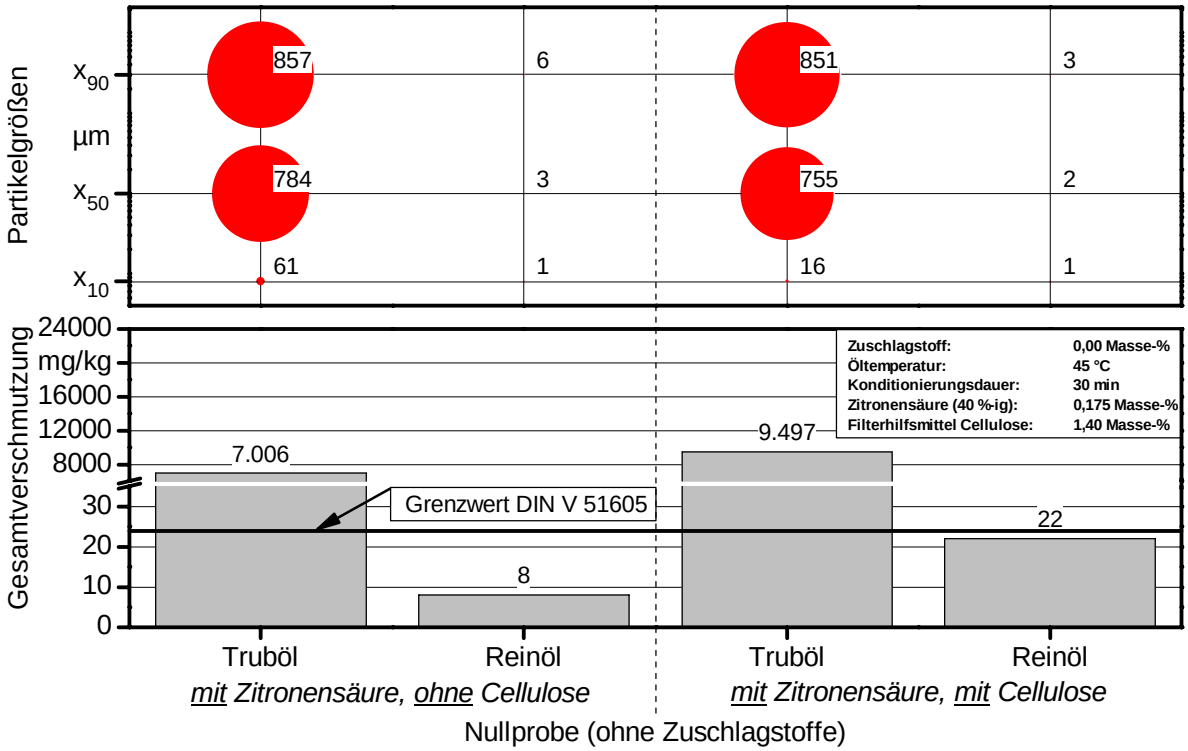


Abbildung 128: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 0,0 M-% – Z 0,175 M-% und 0,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Die Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose wirkte sich anscheinend negativ auf die Gesamtverschmutzung im Truböl und Reinöl aus. Für das mit Zitronensäure (40 %-ig) und zusätzlich mit dem Filterhilfsmittel Cellulose behandelte Öl wurde im Truböl eine Gesamtverschmutzung von 9.497 mg/kg und im Reinöl von 22 mg/kg ermittelt. Hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung im Truböl und Reinöl war kein Einfluss erkennbar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 128 dokumentiert.

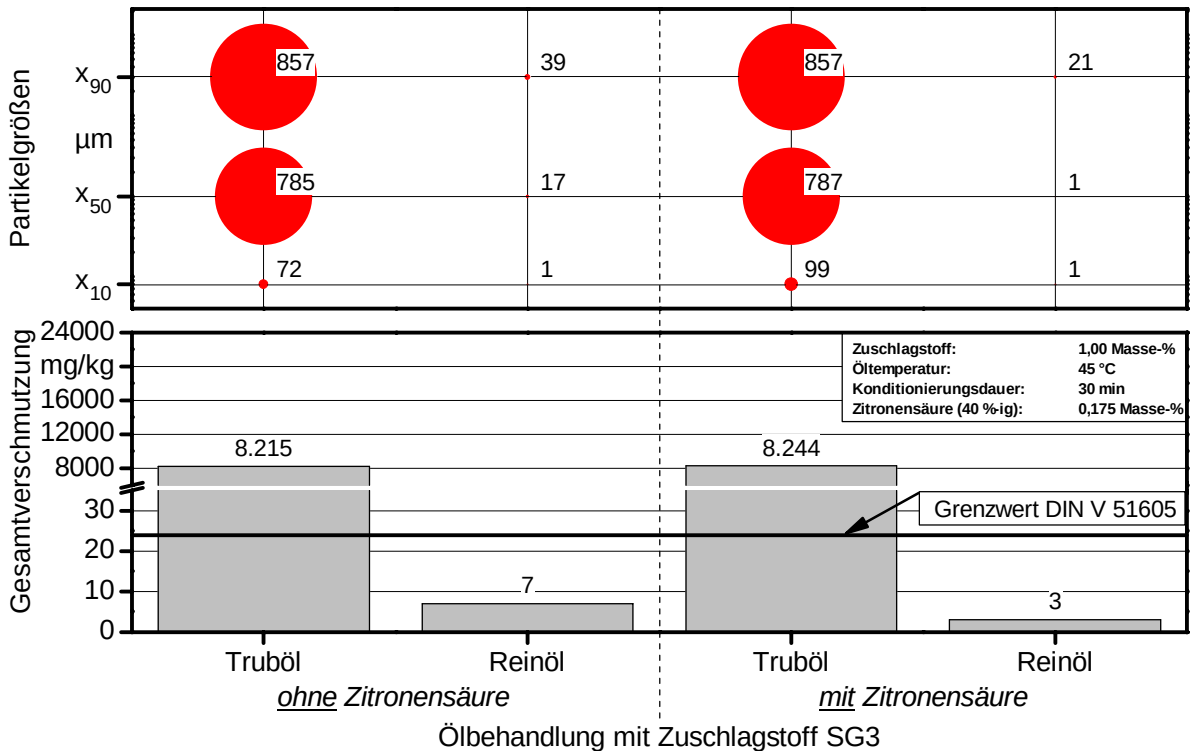


Abbildung 129: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Die Gesamtverschmutzung im Truböl wurde mit 8.215 bzw. 8.244 mg/kg bei der Behandlung mit Zuschlagstoff SG3 bzw. beim kombinierten Einsatz von Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) durch die Filtration auf 7 bzw. 3 mg/kg abgesenkt (vgl. Abbildung 129). Die Ausgangswerte für die Gesamtverschmutzung wurden bei der Behandlung mit Zuschlagstoff SG3 bzw. Zitronensäure (40 %-ig) gegenüber der Nullprobe etwas erhöht.

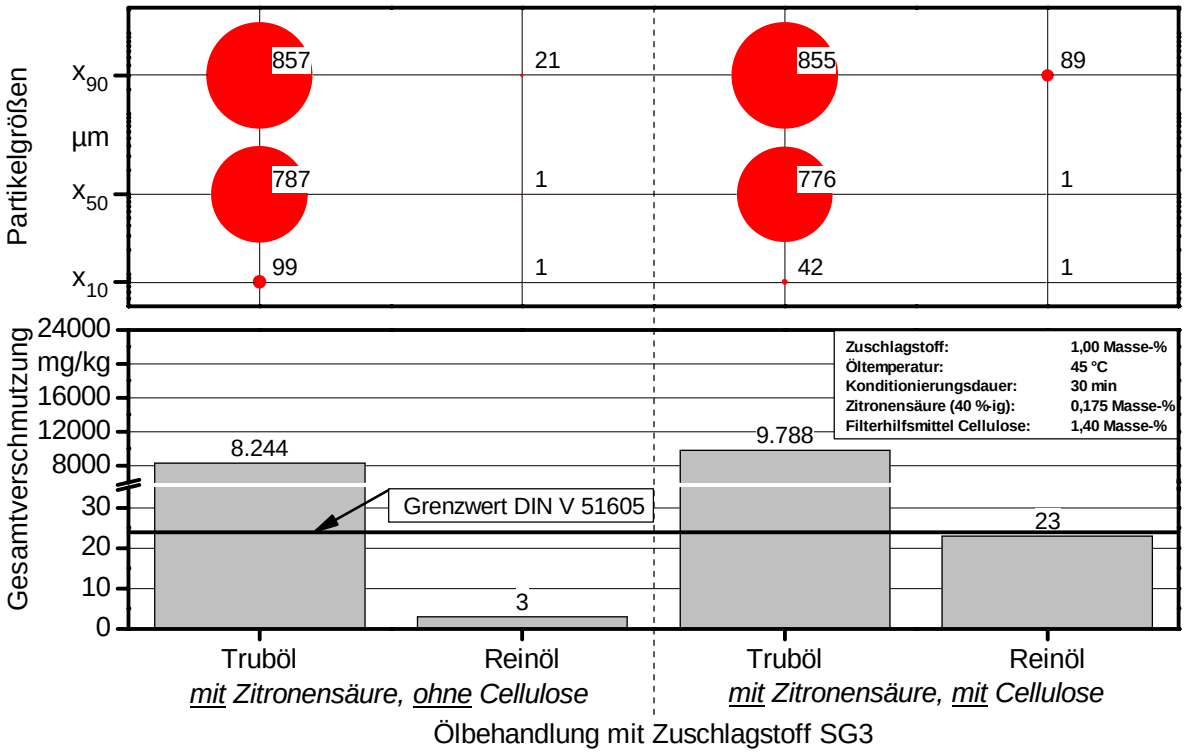


Abbildung 130: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff SG3 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Die zusätzliche Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose führte beim kombinierten Einsatz von Zuschlagstoff SG3 und Zitronensäure (40 %-ig) zu einer Erhöhung der Gesamtverschmutzung im Truböl auf 9.788 mg/kg. Nach der Filtration wurde die Gesamtverschmutzung im Reinöl mit 23 mg/kg bestimmt. Die Cellulose wirkt sich auf den Aufbau des Filterkuchens aus und bewirkt eine höhere Porosität. Dadurch kann es passieren, wenn nicht lange genug bzw. mit zu wenig Partikeln angeschwemmt wird, dass das Rückhaltevermögen des Filterkuchens zu gering ist und deshalb Partikel durchschlagen und sich im Reinöl wiederfinden. Die ermittelten Analyseergebnisse sind in Abbildung 130 dargestellt.

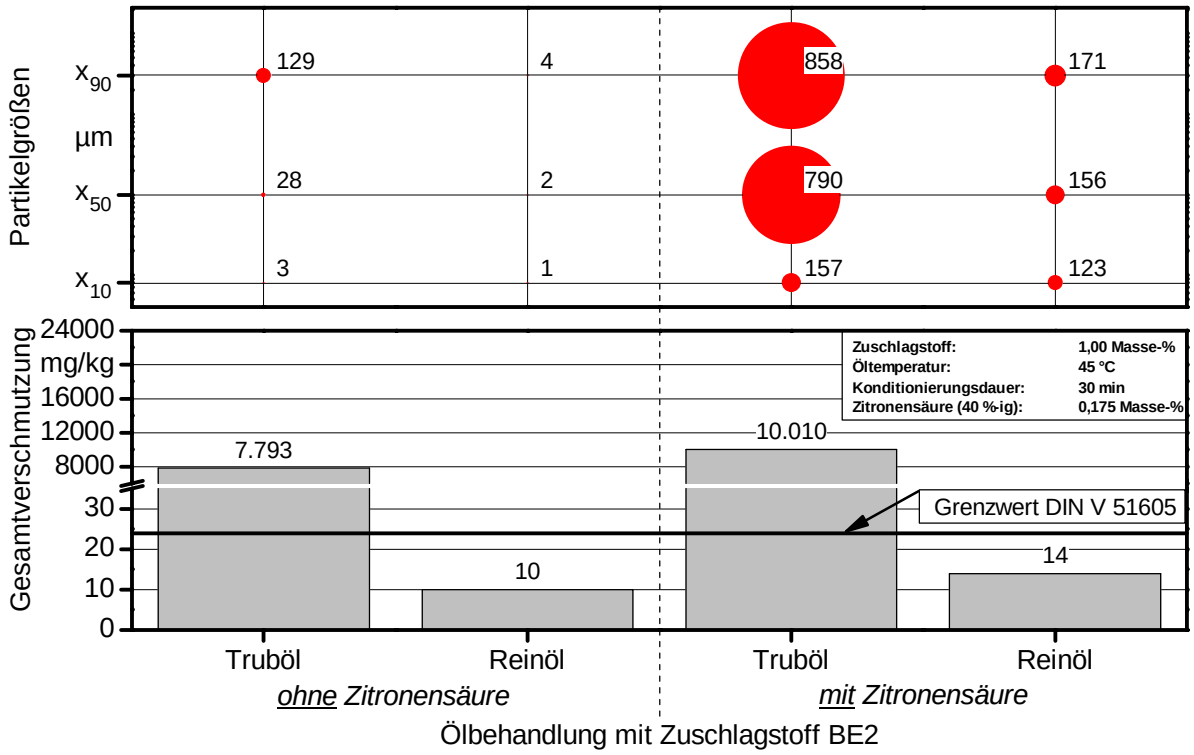


Abbildung 131: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Beim Einsatz von Zuschlagstoff BE2 bzw. bei der Kombination von Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (40 %-ig) wurde für das Truböl eine Gesamtverschmutzung von 7.793 bzw. 10.010 mg/kg bestimmt (vgl. Abbildung 131). Nach der Filtration war im Reinöl ein Anteil von Verunreinigungen in Höhe von 10 bzw. 14 mg/kg feststellbar. Der alleinige Einsatz von Zuschlagstoff BE2 hatte einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung im Truböl. Der x_{90}-Wert wurde mit 129 µm, der x_{50}-Wert mit 28 µm und der x_{10}-Wert mit 3 µm bestimmt. Damit liegen jeweils sehr stark verringerte Werte vor. Die Kombination von Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (40 %-ig) lieferte für die Partikelgrößenverteilung im Truböl Ergebnisse ähnlich der vorangegangenen Behandlungen, im Reinöl dagegen mit einem x_{90}-Wert von 171 µm, einem x_{50}-Wert von 156 µm und einem x_{10}-Wert von 123 µm deutlich höhere Ergebnisse.

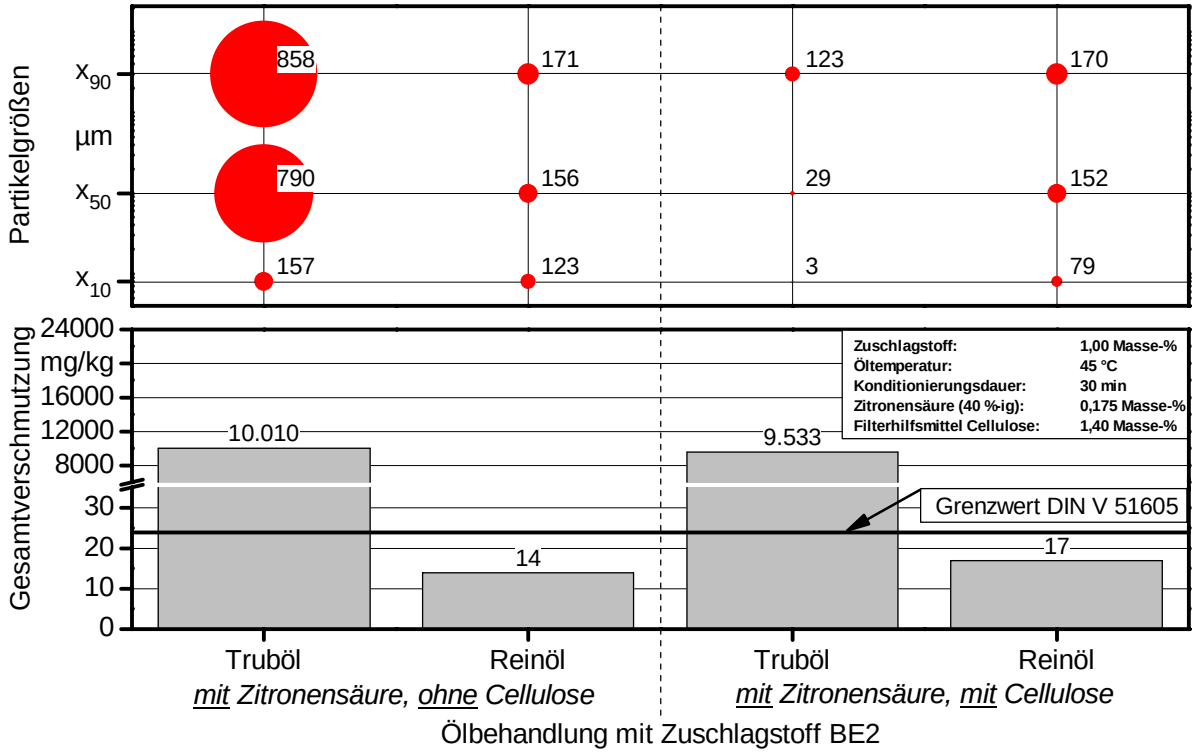


Abbildung 132: Gesamtverschmutzung und Partikelgrößenverteilung in Rapsöl der Varianten 1,0 M-% – Z 0,175 M-% und 1,0 M-% – Z 0,175 M-% – F 1,4 M-% für Zuschlagstoff BE2 vor und nach Filtration über eine Kammerfilterpresse – Technikumsversuche II

Die Verwendung von Zuschlagstoff BE2, Zitronensäure (40 %-ig) und Filterhilfsmittel Cellulose in Kombination führt zu einer ebenfalls erhöhten Gesamtverschmutzung im Truböl 9.533 mg/kg und 17 mg/kg im Reinöl (vgl. Abbildung 132). Die Partikelgrößenverteilung im Truböl wurde wie beim alleinigen Einsatz von Zuschlagstoff BE2 bestimmt. Für das Reinöl ergaben sich bei der Partikelgrößenverteilung Werte analog der Kombination von Zuschlagstoff BE2 und Zitronensäure (40 %-ig).

5.10.11 Zusammenfassung und Diskussion der Teilergebnisse

Mit der Bleicherde BE2 konnte der Phosphorgehalt unter den Grenzwert gemäß DIN V 51605 abgesenkt werden, mit dem Silicagel SG3 fällt die Absenkung geringer aus. Der alleinigen Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) ist die Kombination mit der Bleicherde BE2 vorzuziehen. Die ergänzende Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose zeigt in diesem Fall eine verbesserte Wirkung. Mit der Bleicherde BE2 konnte der Phosphorgehalt im Öl in jeder der drei Varianten unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Das beste Ergebnis war mit der Bleicherde BE2 in der Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose möglich. Der positive Effekt dieser Kombination könnte u. U. auf die bessere Durchströmbarkeit des Filterkuchens infolge der Zugabe des Filterhilfsmittels Cellulose zurückzuführen sein, verbunden mit einer Verbesserung der Wirkung von Zuschlagstoff und Zitronensäure. Beim Summengehalt an Calcium und Magnesium verlaufen die jeweils beobachteten Absenkungen beim Einsatz der Zuschlagstoffe und in Kombination mit der Zitronensäure (40 %-ig) analog dem Gehalt an Phosphor. Die Säurezahl stieg mit zunehmender Lagerungszeit an, unabhängig von einer durchgeführten Behandlung mit Zuschlagstoffen bzw. mit Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose. Offenbar finden im zwischengelagerten Truböl aufgrund der Anwesenheit von Trubstoffen enzymatische Prozesse statt und freie Fettsäuren aus den Samenschalen gelangen auf diese Weise ins Öl und sorgen für eine Erhöhung der Säurezahl. Sofern die Ölbehandlung unmittelbar nach der Pressung des Öls erfolgt, wie es in Praxisanlagen üblicherweise der Fall ist, sollte es hinsichtlich des Parameters Säurezahl keine Probleme geben. Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen, mit Zitronensäure (40 %-ig) bzw. Filterhilfsmittel Cellulose nicht beeinflusst. Die alleinige Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) verändert den Wassergehalt im Öl nicht. Bei der Kombination von Zuschlagstoffen, Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose kommt es jeweils zu einem Anstieg des Wassergehalts. Der Grenzwert von 750 mg/kg gemäß DIN V 51605 wird angesichts des niedrigen Ausgangswertes aber in keinem Fall überschritten. Der Wassergehalt im Öl stieg mit zunehmender Lagerungszeit an. Dieser stetige Anstieg des Wassergehalts geht offenbar mit dem Anstieg der Säurezahl einher. Ursachen für diese Erhöhung des Wassergehalts können neben der Anwesenheit der Trubstoffe auch die durchgeführte Temperierung und Homogensierung sein. Der Anstieg des Wassergehalts ist nicht allein mit der durchgeführten Behandlung mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose zu erklären. Sofern die Ölbehandlung unmittelbar nach der Pressung des Öls erfolgt, wie es in Praxisanlagen üblicherweise der Fall ist, sollte es bei niedrigen Ausgangswassergehalten und mit angepassten Beladungen an Zuschlagstoffen und Zitronensäure beim Wassergehalt keine Probleme geben. Des Weiteren führt die Verwendung von Zitronensäure (40 %-ig) gegenüber Zitronensäure (20 %-ig) zu einem geringeren Eintrag von Wasser ins behandelte Öl. Der Parameter Aschegehalt wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose in unterschiedlichem Ausmaß gesenkt. Die beobachtete Absenkung des Aschegehalts verläuft analog der jeweiligen Reduktion der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium. Der im Labor beobachtete Eintrag von Elementen über die Zuschlagstoffe konnte im Rahmen der Technikumsversuche II nicht bestätigt werden.

Die Zugabe von Zitronensäure (40 %-ig) führte jeweils zu einer Verringerung des Massenstroms Reinöl und zu einer Zunahme der Filtrationsdauer. Bei der alleinigen Verwendung von Zitronen-

säure (40 %-ig) musste der Filtrationsvorgang vor dem eigentlichen Ende abgebrochen werden, nachdem die Durchströmbarkeit der Filtertücher in der Kammerfilterpresse durch Schleimstoffe zu stark beeinträchtigt wurde und die Filtration zum Erliegen kam. Der zusätzliche Einsatz des Filterhilfsmittels Cellulose wirkte sich jeweils positiv auf den Massenstrom Reinöl aus und kompensierte den negativen Einfluss der Zitronensäure (40 %-ig) auf die Filtrierbarkeit des Öls. Bei den Varianten mit Zuschlagstoff SG3 wurden im Vergleich zu den Varianten mit Zuschlagstoff BE2 geringfügig bessere Werte beim Massenstrom Reinöl erzielt. Dabei ist jeweils die Beeinträchtigung durch Zitronensäure (40 %-ig) und die Verbesserung durch das Filterhilfsmittel Cellulose klar erkennbar. Durch die Verbesserung der Drainageeigenschaften des Filterkuchens mit dem Filterhilfsmittel Cellulose konnte jeweils ein höherer Massenstrom Reinöl erreicht werden. Bei Verwendung des Filterhilfsmittels Cellulose verschmutzten die Filtertücher nicht so stark und konnten besser vom anhaftenden Filterkuchen gereinigt werden. Der Filterkuchen war bei der Verwendung des Filterhilfsmittels Cellulose vergleichsweise kompakter als ohne. Diese Erfahrungen decken sich mit den Erkenntnissen von REMMELE et al. (2000) [55]. Die für die Versuche gewählte Konzentration des Filterhilfsmittels Cellulose von 1,4 Masse-% stellt keinen verfahrenstechnisch und ökonomisch optimierten Wert dar, sondern wurde nach Herstellerempfehlung eingesetzt (vgl. Kapitel 4.7.4). Ein mehr oder weniger starkes Abtropfen von Öl an den Filtertüchern wurde bei allen Versuchen beobachtet.

Durch den Einsatz von Zuschlagstoff BE2 sowie Zuschlagstoff BE2 in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose sinkt der Anteil größerer Partikel im Truböl. Der Anteil größerer Partikel im Reinöl steigt mit Zuschlagstoff BE2 kombiniert mit Zitronensäure (40 %-ig) sowie beim Einsatz von Zuschlagstoff BE2 mit Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose. Zuschlagstoff SG3 hatte weder bei alleiniger Zugabe, noch in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) bzw. dem Filterhilfsmittel Cellulose einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung im Truböl und im Reinöl. Das Filterhilfsmittel Cellulose hat sich negativ auf die Gesamtverschmutzung im Reinöl ausgewirkt. Cellulose beeinflusst den Aufbau des Filterkuchens und bewirkt eine höhere Porosität. Dadurch kann es passieren, wenn nicht lange genug bzw. mit zu wenig Partikeln angeschwemmt wird, dass das Rückhaltevermögen des Filterkuchens zu gering ist, Partikel durchschlagen und sich im Reinöl wiederfinden. Bei allen Versuchsdurchgängen konnte eine deutliche Reduzierung der Gesamtverschmutzung erreicht werden.

5.10.12 Schlussfolgerungen

Mit Zuschlagstoff BE2 in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) und dem Filterhilfsmittel Cellulose konnten im Rahmen der Technikumsversuche II die besten Ergebnisse erzielt werden. Durch diese Kombination konnten Synergieeffekte der drei Einzelkomponenten genutzt werden. Ausschlaggebend für eine erfolgreiche Nachbehandlung von Öl ist die Kenntnis der vorliegenden Ausgangsqualität des zu behandelnden Öls. Die Kennwerte Säurezahl und Wassergehalt sind besonders zu berücksichtigen. Sofern das unbehandelte Öl keine erhöhten Werte für die Säurezahl und den Wassergehalt aufweist und die Ölbehandlung unmittelbar nach der Pressung des Öls erfolgt, wie es in Praxisanlagen üblicherweise der Fall ist, sollte die Nachbehandlung hinsichtlich Säurezahl und Wassergehalt keine Grenzwertüberschreitungen hervorrufen. Die Verwendung von Zitronensäure (40 %-ig) gegenüber Zitronensäure (20 %-ig) führt zu einem geringeren Eintrag von Wasser ins behandelte Öl.

6 Verfahrenstechnik und Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff

6.1 Verfahrenstechnik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff

An die nötige Technik zur Durchführung einer kontinuierlichen und automatisierten Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln in dezentralen Ölmühlen sind entsprechend der jeweiligen Gegebenheiten Vorort unterschiedliche Anforderungen zu stellen. Damit eine kontinuierliche und automatisierte Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff im laufenden Produktionsprozess durchgeführt werden kann, ist die Installation eines Systems zur kontinuierlichen Ölmengenerfassung nötig, um dem zu behandelnden Truböl die erforderlichen Mengen an Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln zuführen zu können. Eine Steuer- und Regeleinheit stellt das Bindeglied zwischen der Ölmengenerfassung und der Zugabe von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln zum Truböl dar. Über geeignete Dosiergeräte können sowohl Zuschlagstoffe als auch Zitronensäure und Filterhilfsmittel aus entsprechenden Vorratsbehältern dem Truböl nach der Pressung zugegeben werden. Die Konditionierung des Truböls findet dabei bereits im Trubölbehälter statt, bevor das Truböl die folgenden Reinigungsstufen durchläuft. Die üblichen Öltemperaturen unmittelbar nach der Pressung sollten für den Konditionierungsvorgang ausreichend sein, so dass auf eine nachträgliche Erwärmung des Truböls verzichtet werden kann. Im weiteren Verlauf der Ölreinigung dauert der Konditionierungsvorgang während des Anschwemmens von Trubstoffen in den Filterkuchen und während des Durchströmens von Öl durch den Filterkuchen an.

Die Technikkomponenten zur Durchführung einer kontinuierlichen und automatisierten Ölbehandlung mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln in dezentralen Ölmühlen sind am Markt verfügbar und ist den jeweiligen Gegebenheiten Vorort entsprechend in ihrer Dimensionierung auszuwählen. Die Eingliederung dieser Technik in den bestehenden Produktionsprozess dezentraler Ölmühlen ist grundsätzlich möglich.

Die Grundausstattung besteht dabei aus einem Dosiergerät für Zuschlagstoff bzw. Filterhilfsmittel, einem Regelgetriebemotor, einem Einlauftrichter, einem Frequenzumrichter, einem Schaltschrank, einer Einheit zur Volumenstrommessung sowie diversen Kleinkomponenten. Für den Einsatz von Zitronensäure ist optional eine Schlauchpumpe erforderlich. Diese genannten Positionen müssen vor Ort in der Ölmühle installiert und in den laufenden Betrieb integriert werden. Abbildung 133 zeigt beispielhaft ein Dosiergerät (Mikrobeimischer für pulverige Produkte, Typ MBF 042 N, Hersteller WAMGROUP) mit Regelgetriebemotor, Einlauftrichter, Frequenzumrichter und Schaltschrank, für eine dezentrale Ölgewinnungsanlage mit einer Saatverarbeitungskapazität von 800 kg/h (vgl. Tabelle 40 und Tabelle 44). Auf eine spezielle Einheit zur Volumenstrommessung kann in Einzelfällen verzichtet werden, falls entsprechend vorhandene Systeme adapitiert werden können.

In dezentralen Ölmühlen mit geringen Saatverarbeitungskapazitäten ist die Zugabe von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln in das Truböl auch manuell möglich.

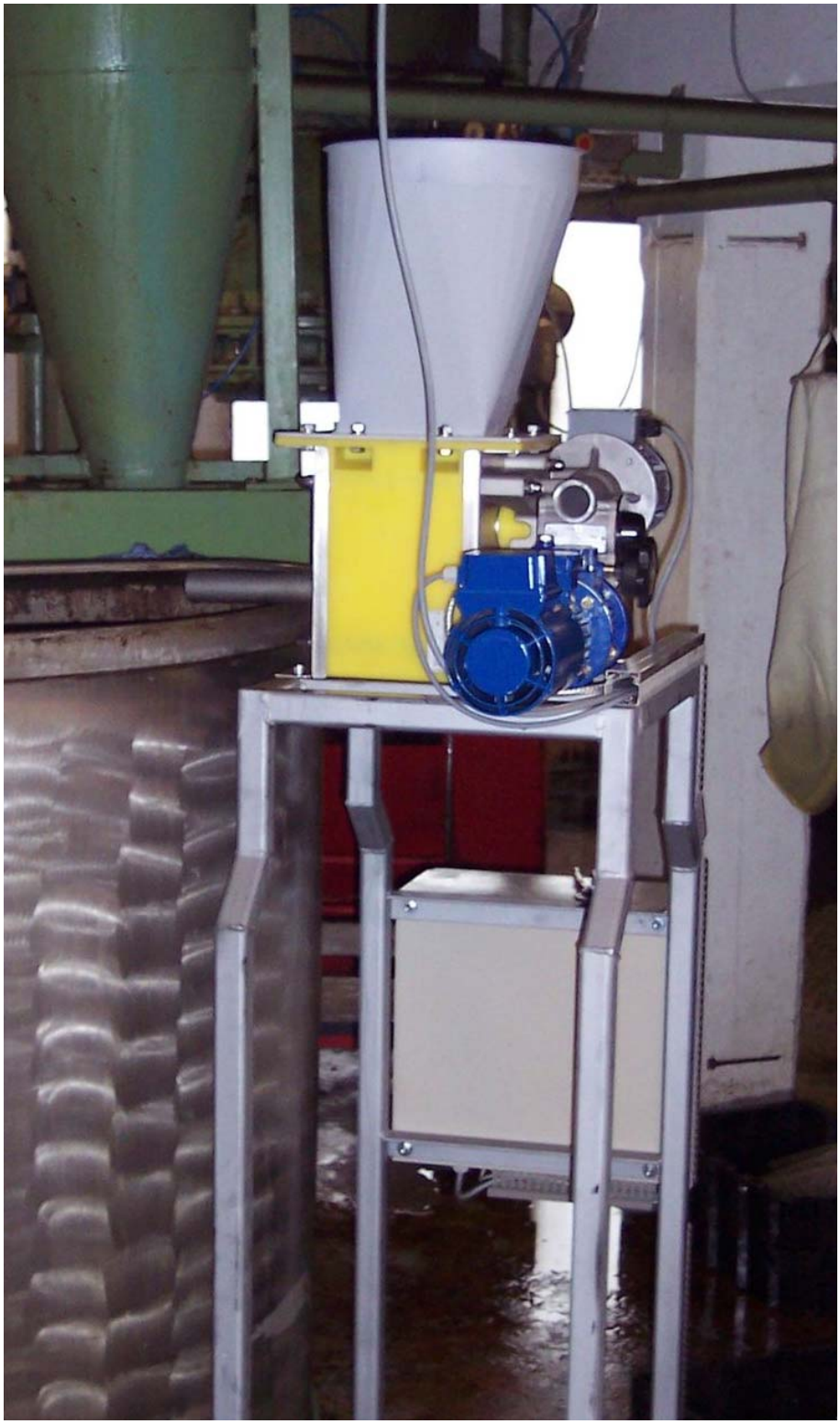


Abbildung 133: Dosiergerät (Mikrobeimischer für pulverige Produkte, Typ MBF 042 N, Hersteller WAMGROUP) mit Regelgetriebemotor, Einlauftrichter, Frequenzumrichter und Schaltschrank für die bestehende dezentrale Ölgewinnungsanlage mit einer Saatverarbeitungskapazität von 800 kg/h

6.2 Kosten der Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff

Für eine kontinuierliche und automatisierte Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff mit Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln in dezentralen Ölmühlen fallen feste Kosten für die erforderliche Technik und variable Kosten für den laufenden Betrieb an. Die Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen kann künftig erforderlich sein, sofern geforderte Ölqualitäten im Rahmen der üblichen Produktion nicht mehr erreicht werden können. Die Entscheidung, ob in die Automatisierung investiert werden soll, wird in der Praxis von der vorhandenen Saatverarbeitungskapazität der Ölmühle abhängen. Beim Vorliegen geringer Saatverarbeitungskapazitäten kann die Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff auch manuell erfolgen.

Anhand dreier Beispielsbetriebe aus der Praxis mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h werden die jeweils erforderliche Technik zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff und die damit verbundenen Investitionskosten nachfolgend exemplarisch vorgestellt. Für diese drei Ölmühlen liegt der Zeitaufwand zur Planung (Auswahl und Dimensionierung der einzelnen Komponenten) und Installation des Nachbehandlungssystems zwischen 22 und 40 AKh.

Die jeweiligen Investitionskosten wurden gegliedert und zwar in Kosten für eine Grundausstattung entsprechend Tabelle 40, die für die Zudosierung von Zuschlagstoffen bzw. Filterhilfsmitteln vorgehalten werden muss und in Kosten für die Ausstattung für die Zudosierung von Zitronensäure nach Tabelle 41. Die einzelnen Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen werden entsprechend den jeweiligen Verhältnissen und Anforderungen vor Ort für die Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h in Tabelle 42, Tabelle 44 und Tabelle 46 dargestellt.

Die Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in den drei Ölmühlen sind für ein Verfahren mit ausschließlichem Einsatz eines Zuschlagstoffes, für ein Verfahren mit Kombination eines Zuschlagstoffes und Zitronensäure sowie für ein Verfahren mit Kombination eines Zuschlagstoffes mit Zitronensäure und einem Filterhilfsmittel in Tabelle 43, Tabelle 45 und Tabelle 47 zusammengestellt.

Tabelle 48 enthält Angaben zu den getroffenen Annahmen zur Ermittlung der jährlich erzeugten verkaufsfähigen Ölmengen in den drei Beispielsölmühlen und Tabelle 49 die ermittelten Werte. Diese Ölmengen dienen zur Berechnung der Festkostenbelastung des jeweiligen Nachbehandlungssystems (€-Cent/l Öl), wobei eine ganzjährige Behandlung des erzeugten Öls unterstellt wird. Beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel werden nicht nur unerwünschte Bestandteile im Öl sondern auch Öl selbst adsorbiert, weshalb generell mit einem Ölverlust gerechnet werden muss (vgl. Kapitel 3.4.1). Aus diesem Grund wurde ein Ölverlust im Filterkuchen von 0,5 % in Ansatz gebracht (vgl. Tabelle 48 und Tabelle 49).

Die ermittelte Festkostenbelastung für die drei genannten Verfahren (ein Zuschlagstoff, Kombination von Zuschlagstoff und Zitronensäure, Kombination von Zuschlagstoff mit Zitronensäure und Filterhilfsmittel) sind in Tabelle 50, Tabelle 51 und Tabelle 52 für die verschiedenen Saatverarbeitungskapazitäten der drei bestehenden Ölmühlen zu finden.

Für Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel existieren i.d.R. marktübliche Staffelpreise, weshalb individuelle Preisverhandlungen mit den jeweiligen Produktanbietern nötig sind. Für die im Rahmen des Projekts verwendeten Hilfsstoffe (Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel) können deshalb keine typischen Marktpreise angegeben werden.

Für eine exemplarische Kostenermittlung bei der Nachbehandlung von Rapsöl in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen wurden Bezugskosten (netto) für zwei Zuschlagstoffe mit 1,00 €/kg und 2,00 €/kg, für Zitronensäure (99,5 %-ig) mit 7,50 €/kg und für ein Filterhilfsmittel mit 1,00 €/kg angenommen (vgl. Tabelle 53). Diese Preise sollen zur Orientierung dienen und stellen einen allgemeinen Kostenrahmen für die Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel dar. Die Konzentration der jeweiligen Hilfsstoffe wurde in Anlehnung an die Technikumsversuche I und II angenommen (vgl. Tabelle 54). Die ermittelten Kosten (netto) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel in den festgelegten Konzentrationen sind in Tabelle 54 dargestellt. In dezentralen Ölmühlen mit geringen Saatverarbeitungskapazitäten fallen im Rahmen einer manuellen Zugabe für den Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmitteln ausschließlich variable Kosten an. Aufgrund geringerer Abnahmemengen muss für Zuschlagstoffe, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit höheren Bezugskosten gerechnet werden.

Abschließend werden die exemplarisch ermittelten Kosten der Nachbehandlung (fest und variabel) von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h in Tabelle 55 vorgestellt. Dabei wird unterschieden in den Einsatz von zwei Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit festgelegten Konzentrationen. Tabelle 56 enthält die jährlich insgesamt anfallenden variablen Nachbehandlungskosten in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen.

Tabelle 40: Grundausstattung für die Zudosierung von Zuschlagstoffen bzw. Filterhilfsmittel

Komponente	Nettokosten	Bemerkung
Dosiergerät	1.980 €	Zudosierung von Zuschlagstoff bzw. Filterhilfsmittel
Regelgetriebemotor	390 €	zur Veränderung der Dosierleistung von Zuschlagstoff bzw. Filterhilfsmittel von 3,5 bis 18 l/h
Einlauftrichter	190 €	Vorratsmenge: 50 l Zuschlagstoff bzw. Filterhilfsmittel
Kleinkomponenten, Kabel, Kabelkanäle	300 €	pauschal (variiert je nach Länge der Leitungen)
Summe	2.860 €	

Tabelle 41: Ausstattung für die Zudosierung von Zitronensäure

Komponente	Nettokosten	Bemerkung
Schlauchpumpe	1.500 €	Zudosierung von Zitronensäure
sonstiges Material	200 €	Schlauch, Vorratsbehälter
Einbindung in das jeweilige System	500 €	Verkabelung, Programmierung SPS, Zeitbedarf 10 h, Verrechnung mit 50 €/h
Summe	2.200 €	

Tabelle 42: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h)

Komponente	Nettokosten	Bemerkung
Vergrößerung Einlauftrichter	0 €	Zuschlagstoff: benötigte Tagesmenge zwischen ca. 22 und 71 l (je nach Materialschüttdichte), vorhandenes Behältervolumen ist ausreichend. Filterhilfsmittel Cellulose: benötigte Tagesmenge 71 l, es ist ein größeres Behältervolumen oder eine zweimalige Befüllung pro Tag erforderlich.
Frequenzumrichter	0 €	erforderlich, wenn geringere Dosiermengen als 3,5 l/h eingestellt werden müssen (hier zwischen 0,9 und 3 l/h) oder die Dosiermenge automatisch an den Ölvolumenstrom angepasst werden soll (beides nicht zutreffend)
Schaltschrank (Material)	200 €	Schalter, Schütze, Anzeigen
Aufbau Schaltschrank	400 €	Zeitbedarf 8 h, Verrechnung mit 50 €/h
Volumenstrommessung (Material)	0 €	entfällt, Volumenstrommessung erfolgt manuell
Aufbau Volumenstrommessung	0 €	entfällt, Volumenstrommessung erfolgt manuell
Installation des Systems vor Ort	400 €	Zeitbedarf 8 h, Verrechnung mit 50 €/h
Justierung Dosierer	300 €	Zeitbedarf 6 h, Verrechnung mit 50 €/h
Summe	1.300 €	

Tabelle 43: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h)

Investitionskosten für alleinige Zuschlagstoffbehandlung		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
ölmühlenspezifische Kosten	1.300 €	für Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h
Gesamtkosten	4.160 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff und Zitronensäure		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	1.300 €	für Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h
Gesamtkosten	6.360 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff, Zitronensäure und Filterhilfsmittel		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Filterhilfsmittel	2.860 €	Zudosierung von Filterhilfsmittel
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	1.300 €	für Saatverarbeitungskapazität 260 kg/h
Gesamtkosten	9.220 €	

Tabelle 44: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h)

Komponente	Nettokosten	Bemerkung
Vergrößerung Einlauftrichter	450 €	Zuschlagstoff: benötigte Tagesmenge zwischen ca. 68 und 219 l (je nach Materialschüttdichte)
Frequenzumrichter	200 €	erforderlich, wenn geringere Dosiermengen als 3,5 l/h eingestellt werden müssen (hier zwischen 2,8 und 9,1 l/h) oder die Dosiermenge automatisch an den Ölvolumenstrom angepasst werden soll (beides zutreffend)
Schaltschrank (Material)	350 €	Schalter, Schütze, Anzeigen
Aufbau Schaltschrank	400 €	Zeitbedarf 8 h, Verrechnung mit 50 €/h
Volumenstrommessung (Material)	50 €	Volumenstrommessung ist über bereits vorhandenen Zwischenbehälter möglich, deshalb geringer technischer Aufwand
Aufbau Volumenstrommessung	50 €	Zeitbedarf 1 h, Verrechnung mit 50 €/h
Installation des Systems vor Ort	500 €	Zeitbedarf 10 h, Verrechnung mit 50 €/h
Justierung Dosierer, Programmierung SPS	1.000 €	Zeitbedarf 20 h, Verrechnung mit 50 €/h
Summe	3.000 €	

Tabelle 45: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h)

Investitionskosten für alleinige Zuschlagstoffbehandlung		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
ölmühlenspezifische Kosten	3.000 €	für Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h
Gesamtkosten	5.860 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff und Zitronensäure		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	3.000 €	für Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h
Gesamtkosten	8.060 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff, Zitronensäure und Filterhilfsmittel		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Filterhilfsmittel	2.860 €	Zudosierung von Filterhilfsmittel
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	3.000 €	für Saatverarbeitungskapazität 800 kg/h
Gesamtkosten	10.920 €	

Tabelle 46: Spezielle Kostenpositionen für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h)

Komponente	Nettokosten	Bemerkung
Vergrößerung Einlauftrichter	450 €	Zuschlagstoff: benötitgte Tagesmenge zwischen ca. 54 und 175 l (je nach Materialschüttdichte)
Frequenzumrichter	200 €	erforderlich, wenn geringere Dosiermengen als 3,5 l/h eingestellt werden müssen (hier zwischen 2,2 und 7,3 l/h) oder die Dosiermenge automatisch an den Ölvolumenstrom angepasst werden soll (beides zutreffend)
Schaltschrank (Material)	350 €	Schalter, Schütze, Anzeigen
Aufbau Schaltschrank	400 €	Zeitbedarf 8 h, Verrechnung mit 50 €/h
Volumenstrommessung (Material)	750 €	Volumenstrommessung erfolgt über einen zusätzlich zu installierenden Zwischenbehälter mit Füllstandssensoren
Aufbau Volumenstrommessung	400 €	Zeitbedarf 8 h, Verrechnung mit 50 €/h
Installation des Systems vor Ort	700 €	Zeitbedarf 14 h, Verrechnung mit 50 €/h
Justierung Dosierer, Programmierung SPS	1.000 €	Zeitbedarf 20 h, Verrechnung mit 50 €/h
Summe	4.250 €	

Tabelle 47: Gesamtkosten (netto) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in einer bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlage (Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h)

Investitionskosten für alleinige Zuschlagstoffbehandlung		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
ölmühlenspezifische Kosten	4.250 €	für Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h
Gesamtkosten	7.110 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff und Zitronensäure		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	4.250 €	für Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h
Gesamtkosten	9.310 €	
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff, Zitronensäure und Filterhilfsmittel		
Ausstattung für Zuschlagstoff	2.860 €	Zudosierung von Zuschlagstoff
Ausstattung für Filterhilfsmittel	2.860 €	Zudosierung von Filterhilfsmittel
Ausstattung für Zitronensäure	2.200 €	Zudosierung von Zitronensäure
ölmühlenspezifische Kosten	4.250 €	für Saatverarbeitungskapazität 1.000 kg/h
Gesamtkosten	12.170 €	

Tabelle 48: Getroffene Annahmen zur Ermittlung der jährlich erzeugten verkaufsfähigen Ölmengen in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen

Presstage pro Tag	300	d/a
Betriebsstunden pro Tag	24	h/d
Betriebsstunden pro Jahr	7.200	h/a
Ölausbeute	340	kg Öl/t Rapssaat
Ölverlust durch Hilfsstoffe	5	kg/t Öl

Tabelle 49: Ermittlung der jährlich erzeugten verkaufsfähigen Ölmengen in den drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen

		Saatverarbeitungskapazität		
Parameter	Einheit	260 kg/h	800 kg/h	1.000 kg/h
Saatverarbeitung	t/a	1.872	5.760	7.200
erzeugte Ölmenge	t/a	636	1.958	2.448
Ölverlust im Filterkuchen	t/a	3	10	12
verkaufsfähige Ölmenge	t/a	633	1.948	2.436
	m³/a	688	2.118	2.648

Tabelle 50: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff

		Saatverarbeitungskapazität		
Kostenposition	Einheit	260 kg/h	800 kg/h	1.000 kg/h
Investitionskosten für alleinige Zuschlagstoffbehandlung	€	4.160	5.860	7.110
Festkosten				
Abschreibung (Nutzungsdauer 10 Jahre)	€/a	416	586	711
Wartungskosten (2 % aus Investitionskosten)	€/a	83	117	142
Summe Festkosten	€/a	499	703	853
Festkosten	€-Cent/l Öl	0,07	0,03	0,03

Tabelle 51: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff und Zitronensäure

		Saatverarbeitungskapazität		
Kostenposition	Einheit	260 kg/h	800 kg/h	1.000 kg/h
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff und Zitronensäure	€	6.360	8.060	9.310
Festkosten				
Abschreibung (Nutzungsdauer 10 Jahre)	€/a	636	806	931
Wartungskosten (2 % aus Investitionskosten)	€/a	127	161	186
Summe Festkosten	€/a	763	967	1.117
Festkosten	€-Cent/l Öl	0,11	0,05	0,04

Tabelle 52: Ermittlung der Festkosten (€-Cent/l Öl) für ein Nachbehandlungssystem von Rapsölkraftstoff in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen für den Einsatz von einem Zuschlagstoff, Zitronensäure und einem Filterhilfsmittel

		Saatverarbeitungskapazität		
Kostenposition	Einheit	260 kg/h	800 kg/h	1.000 kg/h
Investitionskosten für die Behandlung mit Zuschlagstoff, Zitronensäure und Filterhilfsmittel	€	9.220	10.920	12.170
Festkosten				
Abschreibung (Nutzungsdauer 10 Jahre)	€/a	922	1.092	1.217
Wartungskosten (2 % aus Investitionskosten)	€/a	184	218	243
Summe Festkosten	€/a	1.106	1.310	1.460
Festkosten	€-Cent/l Öl	0,16	0,06	0,06

Tabelle 53: Angenommene Bezugskosten (netto) für Zuschlagstoffe, Zitronensäure (99,5 %-ig) und Filterhilfsmittel

Bezeichnung	Bezugskosten (netto) [€/kg]
Zuschlagstoff A	1,00
Zuschlagstoff B	2,00
Zitronensäure (99,5 %-ig)	7,50
Filterhilfsmittel	1,00

Tabelle 54: Nachbehandlungskosten (netto) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel in festgelegten Konzentrationen

Bezeichnung	Konzentration [Masse-%]	Nachbehandlungskosten (netto) [€-Cent/l Öl]
Zuschlagstoff A	0,5	0,46
Zuschlagstoff B	0,5	0,92
Zuschlagstoff A	1,0	0,92
Zuschlagstoff B	1,0	1,84
Zitronensäure (20 %-ig)	0,35	0,49
Zitronensäure (40 %-ig)	0,175	0,49
Filterhilfsmittel	1,4	1,29

Tabelle 55: Nachbehandlungskosten (fest und variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit festgelegten Konzentrationen in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h

	Saatverarbeitungskapazität					
	260 kg/h		800 kg/h		1.000 kg/h	
	Zuschlagstoffkonzentration [Masse-%]					
	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Verfahren	Nachbehandlungskosten (fest und variabel) [€-Cent (netto)/l Öl]					
Zuschlagstoff A	0,53	1,00	0,50	0,96	0,49	0,96
Zuschlagstoff A + Zitronensäure*	1,06	1,53	1,00	1,46	0,99	1,46
Zuschlagstoff A + Zitronensäure* + Filterhilfsmittel*	2,41	2,87	2,31	2,77	2,30	2,76
Zuschlagstoff B	1,00	1,92	0,96	1,88	0,96	1,88
Zuschlagstoff B + Zitronensäure*	1,53	2,45	1,46	2,39	1,46	2,38
Zuschlagstoff B + Zitronensäure* + Filterhilfsmittel*	2,87	3,79	2,77	3,70	2,76	3,69

* Konzentration von Zitronensäure und Filterhilfsmittel entsprechend Tabelle 54

Tabelle 56: Jährliche Nachbehandlungskosten (variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel mit festgelegten Konzentrationen in drei bestehenden dezentralen Ölgewinnungsanlagen mit Saatverarbeitungskapazitäten von 260 kg/h, 800 kg/h und 1.000 kg/h

	Saatverarbeitungskapazität					
	260 kg/h		800 kg/h		1.000 kg/h	
	Zuschlagstoffkonzentration [Masse-%]					
	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
Verfahren	Nachbehandlungskosten (variabel) [€ (netto)/a]					
Zuschlagstoff A	3.182	6.365	9.792	19.584	12.240	24.480
Zuschlagstoff A + Zitronensäure*	6.558	9.740	20.177	29.969	25.221	37.461
Zuschlagstoff A + Zitronensäure* + Filterhilfsmittel*	15.468	18.651	47.595	57.387	59.493	71.733
Zuschlagstoff B	6.365	12.730	19.584	39.168	24.480	48.960
Zuschlagstoff B + Zitronensäure*	9.740	16.105	29.969	49.553	37.461	61.941
Zuschlagstoff B + Zitronensäure* + Filterhilfsmittel*	18.651	25.016	57.387	76.971	71.733	96.213

* Konzentration von Zitronensäure und Filterhilfsmittel entsprechend Tabelle 54

Die ermittelten Investitionskosten variieren je nach angestrebtem Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel und vorliegender Saatverarbeitungskapazität der Ölmühle zwischen etwa 4.000 € und 12.000 € (vgl. Tabelle 43, Tabelle 45 und Tabelle 47).

Die kalkulierten Nachbehandlungskosten (fest und variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel unterscheiden sich in Abhängigkeit von der gewählten Behandlungsvariante und der vorliegenden Saatverarbeitungskapazität der Ölmühle mit etwa 0,5 bis 3,8 €-Cent (netto)/l Öl sehr deutlich (vgl. Tabelle 55).

Angesichts der ermittelten jährlichen Ausgaben für die erforderlichen Mengen an Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel wird die Notwendigkeit zur Optimierung der eingesetzten Konzentrationen an Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im konkreten Einzelfall sowie die untergeordnete Bedeutung der Investitionskosten für ein Nachbehandlungssystem of-

fensichtlich. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass sich bei einer zeitlich eingeschränkten Nutzung des Nachbehandlungssystems die Festkosten bezogen auf die behandelte Ölmenge zwar geringfügig erhöhen, dadurch aber Kosten für die Hilfsstoffe eingespart werden können.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projekts wurden verschiedene Verfahren recherchiert, mit deren Hilfe die Gehalte der ablagerungs- und aschebildenden Elemente Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalts in Rapsölkraftstoff gesenkt werden können. Entschleimungs- und Filtrationsverfahren erscheinen aus Kostengründen für dezentrale Ölgewinnungsanlagen nicht geeignet, da für diese Verfahren im Bereich der dezentralen Ölsaatenverarbeitung zu geringe Saatverarbeitungskapazitäten vorliegen. Der Einsatz von sorptivwirkenden Hilfsstoffen wie Bleicherden, Kieselguren, Cellulosen und Silicagelen sowie der ergänzende Einsatz von Zitronensäure in dezentralen Ölmühlen ist grundsätzlich möglich und wird z. T. bereits praktiziert.

Möglichkeiten zur Minderung des Phosphor-, Calcium- und Magnesiumgehalts in Rapsölkraftstoff aus dezentralen Ölmühlen wurden im Rahmen des Projekts im Labor- und Technikumsmaßstab geprüft. In Laborversuchen wurde Rapsöl mit untypisch hohen Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium mit zehn verschiedenen, am Markt verfügbaren Zuschlagstoffen und Zitronensäure unter Variation der Zuschlagstoffkonzentration und der Öltemperatur während der Konditionierung behandelt, gereinigt und auf relevante Kennwerte gemäß DIN V 51605 analysiert. Verwendet wurden Kieselguren, Silicagele, Cellulosen, Bleicherden und eine Bleicherdemischung sowie Zitronensäure (20 %-ig). Mit Hilfe von Vorversuchen konnte ein Einfluss der Öltemperatur während der Konditionierung auf die untersuchten Qualitätsparameter im Versuchsöl ausgeschlossen werden. Mit den Zuschlagstoffen konnte eine Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsölkraftstoff erreicht werden. Die Silicagele Trisyl (SG1) und Trisyl 300 (SG2) erwiesen sich hierbei in einer Konzentration von 1,0 Masse-% bei einer Öltemperatur von 45 °C als besonders geeignet. Säurezahl, Oxidationsstabilität und Wassergehalt werden z. T. negativ beeinflusst. Die Ölbehandlung mit den verwendeten Zuschlagstoffen hat keinen negativen Effekt auf die Gesamtverschmutzung im Öl. Eine Steigerung der Zuschlagstoffkonzentration auf 5,0 Masse-% bei einer Öltemperatur von 45 °C erlaubte mit den Silicagelen SG2 und BFX (SG3), der Bleicherde Tonsil 9191 FF (BE2) und der Bleicherdemischung Obefil (BEM) eine sehr deutliche Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium bis unter die Grenzwerte gemäß DIN V 51605. Säurezahl, Oxidationsstabilität und Wassergehalt werden bei höherer Zuschlagstoffkonzentration z. T. negativ beeinflusst, worauf besonders geachtet werden muss. Die Verwendung von Zitronensäure (20 %-ig) ermöglicht im Labormaßstab eine vergleichsweise deutlichere Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsölkraftstoff als mit den verwendeten Zuschlagstoffen. Im Falle der Kombination von Zitronensäure (20 %-ig) mit den Bleicherden Tonsil 919 FF (BE1) und BE2 bzw. der Bleicherdemischung BEM, jeweils in einer Konzentration von 1,0 Masse-%, konnten im Labor bei der Behandlung des vorliegenden Öls die besten Ergebnisse erzielt werden. Die Auswirkung der Zuschlagstoffkonzentration hinsichtlich der Senkung der Elementgehalte Phosphor, Calcium und Magnesium unter Beachtung von Wechselwirkungen mit anderen qualitätsbestimmenden Eigenschaften verläuft häufig nicht linear. Eine spezifische Optimierung der Konditionierung (Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung, Konditionierungsdauer) ist deshalb vor einem Praxisinsatz in dezentralen Ölmühlen erforderlich, z. B. im Rahmen von Vorversuchen im Labormaßstab.

Im Technikum wurden mit zwei kaltgepressten Rapsölen unterschiedlicher Qualität Versuche mit ausgewählten Zuschlagstoffen aus den Laborversuchen und Zitronensäure (20 %-ig bzw. 40 %-ig) durchgeführt. Mit Hilfe dieser Versuchsreihen sollte neben der Wirksamkeit der verwendeten Zuschlagstoffe und Zitronensäure zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff auch die Praxistauglichkeit solcher Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen untersucht werden. Die besten Ergebnisse zur Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium wurden mit der Bleicherde Tonsil 9191 FF (BE2) (1,0 Masse-%) in Kombination mit Zitronensäure (40 %-ig) (0,175 Masse-%) und dem Filterhilfsmittel Cellulose (1,4 Masse-%) erzielt. Möglicherweise hätten auch mit der Bleicherdemischung Obefil (BEM) ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden können. Das Material wurde jedoch vom Anbieter nicht für weitere Versuche zur Verfügung gestellt. Der Ausgangswassergehalt muss bei der Festlegung der Konzentration von Zuschlagstoff und Säure beachtet werden, um eine Grenzwertüberschreitung zu vermeiden.

Für drei bestehende dezentrale Ölgewinnungsanlagen mit unterschiedlichen Saatverarbeitungskapazitäten wurden exemplarisch die Investitionskosten für ein Nachbehandlungssystem ermittelt. Diese variieren je nach angestrebtem Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel und vorliegender Saatverarbeitungskapazität der Ölmühle zwischen etwa 4.000 € und 12.000 €. Die kalkulierten Behandlungskosten (fest und variabel) beim Einsatz von Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel unterscheiden sich in Abhängigkeit von der gewählten Behandlungsvariante und der vorliegenden Saatverarbeitungskapazität der Ölmühle mit etwa 0,5 bis 3,8 €-Cent (netto)/l Öl sehr deutlich. Angesichts der ermittelten jährlichen Ausgaben für die erforderlichen Hilfsstoffe wird die Notwendigkeit zur Optimierung der eingesetzten Konzentrationen an Zuschlagstoffen, Zitronensäure und Filterhilfsmittel im konkreten Einzelfall sowie die untergeordnete Bedeutung der Investitionskosten für ein Nachbehandlungssystem offensichtlich.

Die im Labor und Technikum erzielten Ergebnisse zeigen, dass beim Vorliegen sehr hoher Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl durch die Behandlung mit geeigneten Zuschlagstoffen bzw. Zitronensäure eine Absenkung der Gehalte in den Bereich der Grenzwerte nach DIN V 51605 einfacher zu realisieren ist, als die Reduktion der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium unterhalb dieser Grenzwerte in den Bereich der Nachweisgrenzen. Insbesondere bei wechselnden Rapssaatqualitäten während der laufenden Produktion müssen die vorliegenden Ausgangsqualitäten des zu behandelnden Öls durch regelmäßige Analysen überwacht sowie die Rahmenbedingungen einer Nachbehandlung mit Zuschlagstoffen bzw. Zitronensäure überdacht und entsprechend angepasst werden. Über- / Unterdosierungen bei der Nachbehandlung sollen so vermieden werden. Unzureichende Effekte hinsichtlich der gewünschten Absenkung von Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl sowie eine Beeinträchtigung weiterer Qualitätsparameter (Säurezahl, Oxidationsstabilität, Wassergehalt) und unnötig hohe Behandlungskosten stehen diesbezüglich im Fokus.

Die Funktionalität der vorgestellten Verfahren muss noch im Praxiseinsatz getestet werden, was aufgrund ungeklärter patentrechtlicher Ansprüche im Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht erfolgen konnte.

Quellenverzeichnis

[1] ANON. (1999): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS) vom 17. Mai 1999, Bundesanzeiger vom 29.5.1999, Nr. 98a, 41 Seiten

[2] ARNDT, D. (2007): Vollautomatische Entschleimungsanlage für dezentrale Ölmühlen, bioking-deutschland, Arndt GmbH, 63069 Offenbach, persönliche Mitteilung per Telefon vom 18.09.2007

[3] ARNDT, D. (2009): Vollautomatische Entschleimungsanlage für dezentrale Ölmühlen, Arndt GmbH, 63069 Offenbach, persönliche Mitteilung per Telefon vom 13.07.2009

[4] ATTENBERGER, A.; MATTHÄUS, B.; BRÜHL, L.; REMMELE, E. (2005): Untersuchung von Einflussfaktoren auf die Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards. Projektpartner Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Institut für Lipidforschung. Berichte aus dem TFZ, Nr. 5. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 120 Seiten, ISSN 1614-1008

[5] BIOKING-DEUTSCHLAND (2007): Vollautomatische Entschleimungsanlage für dezentrale Ölmühlen, bioking-deutschland, Arndt GmbH, 63069 Offenbach, Online im Internet: http://www.bioking-deutschland.com [06.08.2007]

[6] BUNDESMINISTERIUM DER JUSTIZ (2007): Energiesteuergesetz, § 2, Absatz 1, Satz 4b, § 2, Absatz 4, Online im Internet: http://bundesrecht.juris.de/energiestg/index.html [09.08.2007]

[7] BUNDESMINISTERIUM DER FINANZEN (2007): Mindestnormparameter für Pflanzenöl nach DIN V 51605 (Stand: Juli 2006), Biokraftstoffquote/Biokraftstoffe, Online im Internet: http://www.zoll.de/b0_zoll_und_steuern/b0_verbrauchsteuern/c0_energiesteuer/m0_biokraftstoffquote_info/a0_biokraftstoffquote/index.html [09.08.2007]

[8] BUNDESMINISTERIUM DER FINANZEN (2007): Biokraftstoffquotengesetz, Erlass des BMF vom 16.07.2007, III A 1 – V 8405/07/0002, Online im Internet: http://www.biokraftstoff-portal.de [09.08.2007]

[9] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (2008): Vierter nationaler Bericht zur Umsetzung der Richtlinie 2003/30/EG vom 08.05.2003 „zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“, Berlin: BMU, 8 Seiten

[10] BÖRNER, G.; SCHNEIDER, M. (1999): Industrial experience of electric filtration in vegetable oil technologie. Fett/Lipid, Jg. 101, Nr. 8, S. 295-300

[11] BÖRNER, G.; SCHÖNEFELDT, J. (1999): Verfahrenstechnik der dezentralen Ölsaatenverarbeitung. In: KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E.V. (KTBL) (Hrsg.): Dezentrale Ölsaatenverarbeitung - KTBL Fachgespräch vom 24. - 25. Februar 1999 in Stuttgart-Hohenheim. KTBL-Arbeitspapier, Nr. 267. Münster-Hiltrup: KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag GmbH, S. 16-22, ISBN 3-7843-2101-1

[12] BRAT, J.; ZAJIC, J. (1992): Zur Bleichung pflanzlicher Öle II: Kinetik des Bleichprozesses. Fat Science Technology, Jg. 94, Nr. 8, S. 312-317

[13] BROUWER, D. (2007): Enzymatische Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten, AB Enzymes GmbH, 64293 Darmstadt, persönliche Mitteilung per Telefon vom 21.09.2007

[14] BROUWER, D. (2009): Enzymatische Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten, AB Enzymes GmbH, 64293 Darmstadt, persönliche Mitteilung per Telefon vom 17.07.2009

[15] BUCHOLD, H.; BÖNSCH, R.; SCHRÖPPEL, J. (1995): Verfahren zum Entschleimen von Pflanzenöl mittels Enzymen. München: Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 43 39 556

[16] CENTRALE MARKETING-GESELLSCHAFT DER DEUTSCHEN AGRARWIRTSCHAFT mbH (CMA) (Hrsg.) (2000): Raps-Speiseöl - Herstellung - Qualität - Markt – Absatz. In: CMA (Hrsg.) Vorträge der 2. und 3. Rapsöltage. Bonn: Eigenverlag, 94 Seiten

[17] CHERYAN, M.; RAMAN, L. P.; RAJAGOPALAN, M. (1993): Refining vegetable oils by membrane technology. In: Proceedings of the 6th International Congress on Development of Food Engineering, Glasgow, S. 677-679

[18] CMOLIK, J.; POKORNY, J. (2000): Physical refining of edible oils. European Journal of Lipid Science and Technology, Jg. 102, Nr. 7, S. 472-486

[19] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (1998): DIN EN 12662. Flüssige Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten; Deutsche Fassung DIN EN 12662:1998; Oktober 1998. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 6 Seiten

[20] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2002): DIN EN ISO 12937. Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Wassergehaltes durch coulometrische Titration nach Karl Fischer (ISO 12937:2000); Deutsche Fassung EN ISO 12937:2000; März 2002. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 12 Seiten

[21] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2003): DIN EN ISO 6245. Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Asche (ISO 6245:2001); Deutsche Fassung EN ISO 6245:2002; Januar 2003. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 8 Seiten

[22] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2003): DIN EN 14104. Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Säurezahl; Deutsche Fassung EN 14104:2003; Oktober 2003. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 10 Seiten

[23] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2003): DIN EN 14107. Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Phosphorgehaltes durch Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP); Deutsche Fassung EN 14107:2003; Oktober 2003. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 9 Seiten

[24] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2003): DIN EN 14112. Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Oxidationsstabilität (beschleunigter Oxidationstest); Deutsche Fassung EN 14112:2003; Oktober 2003. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 13 Seiten

[25] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2005): E DIN EN 14538. Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung des Ca-, K-, Mg- und Na-Gehaltes durch optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES); Entwurf; Deutsche Fassung prEN 14538:2005; April 2005. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 10 Seiten

[26] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG e.V. (2006): (Vornorm) DIN V 51605. Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren - Rapsölkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 12 Seiten

[27] DIERKSHEIDE, H. (2007): Wirk- bzw. Hilfsstoffe zur Behandlung von kaltgepresstem Rapsöl, EAGLEPICHER Filtration & Minerals Europe, 29633 Münster, persönliche Mitteilung per E-Mail vom 15.08.2007 bzw. per Telefon vom 04.09.2007

[28] EBERT, H.; FLESSNER, U.; HÄHN, R.; SIMMLER-HÜBENTHAL, H.; ZSCHAU, W. (1997): Verfahren zum Regenerieren von gebrauchten anorganischen Adsorbentien sowie Verwendung der Regenerate. München: Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift, DE 195 36 992

[29] EICKE, H. (1985): Der gegenwärtige Stand der Bleichung im Raffinationsprozess pflanzlicher Öle und tierischer Fette. Fette, Seifen, Anstrichmittel, Jg. 87, Nr. 9, S. 355-359

[30] FLESSNER, U.; ORTIZ, N.; SCHURZ, K.; ZSCHAU, W. (2004): Semi-synthetische Bleicherde. München: Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 103 24 561

[31] GEA FILTRATION (2007): Crossflow-Filtrationstechnik - Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration, GEA Filtration, Hudson/Wisconsin, U.S.A., Online im Internet: http://www.geafiltration.com [27.08.2007]

[32] GREVEN, H. (2007): Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten, Lurgi AG, 60295 Frankfurt am Main, persönliche Mitteilung per Telefon vom 21.09.2007

[33] GREVEN, H. (2009): Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten, Lurgi AG, 60295 Frankfurt am Main, persönliche Mitteilung per Telefon vom 17.07.2009

[34] JALALPOOR, M. (1990): Vergleich der Effektivität von Trisyl, Tonsil Optimum und Filtrol 160 im Hinblick auf Oxidationsstabilität und Qualität in physikalisch raffiniertem Rapsöl, GRACE GmbH & Co. KG, 67547 Worms

[35] JALALPOOR, M. (2007): Wirk- bzw. Hilfsstoffe zur Behandlung von kaltgepresstem Rapsöl, GRACE GmbH & Co. KG, 67547 Worms, persönliche Mitteilung per E-Mail vom 15.08.2007 bzw. per Telefon vom 14.09.2007

[36] JANSON, T. (2007): Wirk- bzw. Hilfsstoffe zur Behandlung von kaltgepresstem Rapsöl, apj GmbH, 29614 Soltau, persönliche Mitteilung per E-Mail vom 07.09.2007 bzw. per Telefon vom 14.09.2007

[37] KRAUSE, T. (1995): Beeinflussung des Bleichprozesses bei Pflanzenölen. Fat Science Technology, Jg. 97, Nr. 5, S. 171-177

[38] KRAUSE, T. (1996): Anwendung sehr feinkörniger Bleicherde zur Senkung des Bleicherdeeinsatzes bei der Pflanzenölbleichung unter besonderer Berücksichtigung der dabei auftretenden Trennprobleme. In: DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR FETTWISSENSCHAFT E.V. (Hrsg.): Innovation durch Kombination: Fette - Kohlenhydrate - Proteine, 1. Aufl., Frankfurt am Main: Eigenverlag, S. 86-87

[39] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E.V. (1999): Dezentrale Ölsaatenverarbeitung. KTBL-Arbeitspapier , Nr. 267. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag GmbH, 130 Seiten

[40] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E.V. (2005): Dezentrale Ölsaatenverarbeitung. KTBL-Schrift, Nr. 427. 1. Aufl., Münster-Hiltrup: KTBL-Schriften-Vertrieb im Landwirtschaftsverlag, 164 Seiten, ISBN 3-7843-2171-2

[41] LAGALY, G. (1994): Bentonites. Adsorbents of toxic substances. In: SCHWUGER, M. J.; HAEGER, F. H. (Hrsg.): Surfactants and Colloids in the Environment. Heidelberg: Springer-Verlag, Progress in colloid & polymer science, Nr. 95, S. 61-72, ISSN 340-255X, ISBN 978-3-7985-0994-8

[42] LAMMERS, J. G.; GROENEWEG, J. W. (1993): Synthetic, macroporcous, amorphous alumina silica and a process for refining glyceride oil. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 376 406

[43] LURGI (2007): Entschleimung von pflanzlichen Ölen und Fetten, Lurgi AG, 60295 Frankfurt am Main, Online im Internet: http://www.lurgi.com [27.08.2007]

[44] MORTON, R. B.; GRISELLI, F. (1990): Stabilitäts- und Qualitätsaspekte bei der Raffination von Speiseölen mit Trisyl Silica. GRACE GmbH & Co. KG, 67547 Worms

[45] NEUFELD, S. (2007): Anwendungsempfehlungen des Filterhilfsmittels FILTRACEL EFC-450 zur Rapsöl-Filtration, J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH + Co. KG, 73494 Rosenberg, persönliche Mitteilung per E-Mail vom 09.01.2007

[46] NOCK, A. (1996): Silica adsorbents for edible oil processing and environmental benefits. In: ALLEN, D. A.; KOCHHAR, S. P. (Hrsg.): Environmental issues facing the edible oil industry. Proceedings of a conference organised by the SCI Oils & Fats Group in London, UK, 14th February 1996. Bridgwater: PJ Barnes & Associates, S. 57-70

[47] ÖHMI ENGINEERING GMBH (2007): ÖHMI compact – vollautomatisierte Entschleimungsanlage, ÖHMI Engineering GmbH, 39114 Magdeburg, Online im Internet: http://www.oehmi-engineering.de [04.07.2007]

[48] ÖHMI ENGINEERING GMBH (2007): ÖHMI compact – vollautomatisierte Entschleimungsanlage, ÖHMI Engineering GmbH, 39114 Magdeburg, persönliche Mitteilung per Telefon vom 13.07.2009

[49] OPPERMANN, A. (2008): Wirk- bzw. Hilfsstoffe zur Behandlung von kaltgepresstem Rapsöl, PQ Europe, NL-6222 Maastricht, persönliche Mitteilung per Telefon vom 14.01.2008

[50] PILOT PFLANZENÖLTECHNOLOGIE MAGDEBURG E.V. (1996): Physikalische Raffination mittels Ultrafiltration, Pilot Pflanzenöltechnologie Magdeburg e.V. (PPM), 39114 Magdeburg, Online im Internet: http://www.ppm-magdeburg.de [03.07.2007]

[51] PRYOR, J. N.; BOGDANOR, J. M.; WELSH, W. A. (1989): Dual-phase adsorption and treatment. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 340 717

[52] PRYOR, J. N.; BOGDANOR, J. M.; WELSH, W. A. (1994): Process for the removal of chlorophyll and color bodies from glyceride oils using acid-treated silica adsorbents. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 295 418

[53] REMMELE, E.; WIDMANN, B. A.; WACHS, B. (1997): Umweltverträglichkeit von Hydrauliköl auf Rapsölbasis beim Einsatz in mobilen Aggregaten sowie Möglichkeiten der Wiederverwendung, Verwertung und Entsorgung: Abschlussbericht zum Untersuchungsvorhaben. Landtechnik-Forschungsbericht, Nr. 2. Technische Universität München-Weihenstephan, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising; Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München. Freising: Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag, 192 Seiten

[54] REMMELE, E.; THUNEKE, K.; WIDMANN, B.; WILHARM, T.; SCHÖN, H. (2000): Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenöltaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und Blockheizkraftwerken. – Endbericht zum Forschungsvorhaben. „Gelbes Heft“ Nr. 69. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 217 Seiten

[55] REMMELE, E.; WIDMANN, B.; BREUN, J.; ROCKTÄSCHEL, A. (2000): Reinigung kaltgepresster Pflanzenöle aus dezentralen Anlagen - Endbericht zum Forschungsvorhaben. „Gelbes Heft“ Nr. 75, München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, 161 Seiten

[56] REMMELE, E. (2002): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation: Technische Universität München. Arbeitskreis Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI, Nr. 400. Freising: Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag, 194 Seiten

[57] REMMELE, E.; STOTZ, K. (2003): Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich. Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis. Berichte aus dem TFZ, Nr. 1. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 116 Seiten, ISSN 1614-1008

[58] REMMELE, E.; STOTZ, K.; GASSNER, T.; WITZELSPERGER, J. (2007): Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich. Projektphase 2: Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen. Berichte aus dem TFZ, Nr. 12. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 257 Seiten, ISSN 1614-1008

[59] REMMELE, E. (2007): Handbuch. Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölgewinnungsanlagen. nachwachsende-rohstoffe.de, 1. Aufl., Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 83 Seiten, ISBN 978-3-9803927-1-6

[60] SCHALL, N.; EISGRUBER, M.; ZSCHAU, W.; FLESSNER, U. (1998): Fe- und Al-haltige synthetische Polykieselsäure (silica) zur Behandlung von Ölen. München: Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 196 35 730

[61] SCHEUERMANN, E. A. (1980): Filterhilfsmittel für die Feinklärung. Die Chemische Produktion, Jg. 9, Nr. 11, S. 44, 46, 50-51, 56

[62] SCHURZ, K. (2007): Wirk- bzw. Hilfsstoffe zur Behandlung von kaltgepresstem Rapsöl, SÜD-CHEMIE AG München, 85368 Moosburg, persönliche Mitteilung per E-Mail vom 10.09.2007

[63] SEN GUPTA, A. K. (1977): Verfahren zum Raffinieren von Glyceridölen. München: Deutsches Patent- und Markenamt, Offenlegungsschrift DE 26 51 761

[64] SEN GUPTA, A. K. (1988): Micellar Structures and their implication in the chemistry and technology of fats and other lipids. Fette, Seifen, Anstrichmittel, Jg. 90, S. 251

[65] SUBRAMANIAN, R.; NAKAJIMA, M. (1997): Membrane degumming of crude soybean and rapeseed oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, Jg. 74, S. 971-975

[66] SÜD-CHEMIE (1997): TONSIL – Hochaktive Bleicherden, auf 4 Kontinenten weltweit präsent. Informationsbroschüre, SÜD-CHEMIE AG München

[67] SÜD-CHEMIE (2007): Lebensmittel- und Futtermitteladditive – Bleicherde, SÜD-CHEMIE AG München, Online im Internet: http://www.sud-chemie.com [06.07.2007]

[68] UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN E.V. (2009): UFOP – Bericht 2006/2007. Filtration von kaltgepresstem Rapsöl mit drei unterschiedlichen hydrophoben Membranen und Untersuchungen der Zielqualitäten des Öls, UFOP-gefördertes Projekt am Lehrstuhl für Prozesstechnik der Universität des Saarlandes in Saarbrücken, 10117 Berlin: Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), 59 Seiten

[69] UHL, A.; HAAS, R.; REMMELE, E. (2008): Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen. Im Auftrag der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP), Berichte aus dem TFZ, Nr. 15. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, 68 Seiten, ISSN 1614-1008

[70] VAN DALEN, J. P.; LAMMERS, G. J.; ALDCROFT, D. (1995): Process for refining glyceride oil. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 361 622

[71] VAN DE SANDE, R. L.; SEGERS, J. C. (1993): Method for refining glyceride oils. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 526 954

[72] VEREINIGTE WERKSTÄTTEN FÜR PFLANZENÖLTECHNOLOGIE (2008): Beschreibung eines Verfahrens zur Herstellung eines Kraftstoffes aus Pflanzenöl. Vereinigte Werkstätten für Pflanzenöltechnologie (VWP), 90584 Allersberg. Online im Internet: http://www.vwp-europe.com/images/downloads/02_patentanmeldung.pdf [18.01.2008]

[73] WALDMANN, C.; EGGERS R.; PIETSCH, A. (1994): Untersuchungen zur Verfahrensentwicklung der Speiseöl-Bleichung unter Einsatz der Hochdruck-Technik. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, Jg. 96, Nr. 3, S. 100-106

[74] WELSH, W. A. (1989): Method for refining glyceride oils using partially dried amorphous silica hydrogels. Alexandria, VA: United States Patent and Trademark Office, United States Patent US 4,880,574

[75] WELSH, W. A.; PARENT, Y. O. (1992): Method for refining glyceride oils using amorphous silica. München: Europäisches Patentamt, European Patent Application EP 185 182

[76] WELSH, W. A.; PARKER, P. M. (1991): Method for refining glyceride oils using acid-treated amorphous silica. München: Europäisches Patentamt: European Patent Application EP 234 221

[77] WIDMANN, B. A. (1994): Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Minderung des Phosphorgehaltes von Rapsöl bei der Gewinnung in dezentralen Anlagen. Dissertation: Technische Universität München. Arbeitskreis Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI, Nr. 262. Freising: Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag, 157 Seiten

[78] WIDMANN, B. A.; STELZER, T.; REMMELE, E.; KALTSCHMITT, M. (2001): Produktion und Nutzung von Pflanzölkraftstoffen. In: KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren, Springer Verlag, Berlin, S. 537-557, ISBN 3-540-64853-4

[79] ZSCHAU, W. (1993): Die Bleichung von Speisefetten und -ölen I.: Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, Jg. 95, Nr. 4, S. 123-126

[80] ZSCHAU, W. (1993): Die Bleichung von Speisefetten und -ölen II.: Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, Jg. 95, Nr. 9, S. 321-325

[81] ZSCHAU, W. (1995): Die Bleichung von Speisefetten und -ölen III.: Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, Jg. 97, Nr. 5, S. 177-182

[82] ZSCHAU, W. (1996): Die Bleichung von Speisefetten und -ölen IV.: Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse / Journal for Science and Technology of Fats, Oils and Waxes, Jg. 98, Nr. 3, S. 94-103

[83] ZSCHAU, W. (1998): Bleaching. Theory and practice. In: KOSEOGLU, S. S.; RHEE, K. C.; WILSON, R. F. (Hrsg.): Proceedings of the World Conference on Oilseed and Edible Oils Processing, Istanbul, Oct. 6-10, 1996. Champaign, IL: AOCS Press, S. 64-76, ISBN 0935315837

[84] ZSCHAU, W. (1998): Die Bleichung von Speisefetten und Ölen V.: Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse / Journal for Science and Technology of Fats, Oils and Waxes, Jg. 100, Nr. 11, S. 513-517

[85] ZSCHAU, W. (1999): Die Bleichung von Speisefetten und Ölen VI.: Die Praxis der Bleichung. Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse / Journal for Science and Technology of Fats, Oils and Waxes, Jg. 101, Nr. 3, S. 115-116

[86] ZSCHAU, W. (1999): Die Bleichung von Speisefetten und Ölen VII.: Qualitätskontrolle der Bleichung. Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse / Journal for Science and Technology of Fats, Oils and Waxes, Jg. 101, Nr. 3, S. 117-119

[87] ZSCHAU, W. (1999): Die Bleichung von Speisefetten und Ölen VII.: Verwendung gebrauchter Bleicherde. Aus dem Arbeitskreis "Technologien der industriellen Gewinnung und Verarbeitung von Speisefetten“. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse / Journal for Science and Technology of Fats, Oils and Waxes, Jg. 101, Nr. 9, S. 347-350

[88] ZSCHAU, W. (2001): Bleaching of edible fats and oils IX : Legal and analytical aspects of bleaching. From the working group "Technologies of industrial extraction and processing of edible fats “. European Journal of Lipid Science and Technology, Jg. 103, Nr. 2, S. 117-122

Anhang

Patentschrift EP 185 182 [75]

Method for refining glyceride oils using amorphous silica
Verfahren zum Raffinieren von Glyceridölen mittels amorpher Silica

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Glyceridölen durch Kontaktieren der Öle mit einem zum selektiven Entfernen von Spurenverunreinigungen fähigen Adsorptionsmittel.

Insbesondere wurde herausgefunden, dass amorphe Siliciumdioxide von geeigneter Porosität überlegene Eigenschaften bei der Adsorption von Phospholipiden und assoziierten Metall enthaltenden Spezies in Glyceridölen aufweisen.

Dieses erleichtert die Herstellung von Ölprodukten mit im wesentlichen erniedrigten Konzentrationen an diesen Spurenverunreinigungen.

Der hier verwendete Begriff "Glyceridöle" umfasst alle Lipidzusammensetzungen einschließlich pflanzliche Öle, Tierfette und Talge.

Dieser Begriff soll in erster Linie die sogenannten Speiseöle beschreiben, d. h. Öle, die aus Früchten oder Samen der Pflanzen stammen und hauptsächlich in Nahrungsmitteln verwendet werden, wobei solche Öle, die letztendlich nicht als Speiseöle verwendet werden, ebenfalls eingeschlossen werden.

Der erfindungsgemäße Prozess kann zur Entfernung von Phospholipiden aus allen Glyceridölen, z. B. Ölen aus Sojabohnen, Erdnüssen, Rapssaat, Mais, Sonnenblumenkernen, etc.. Zusätzlich zur Entfernung von Phospholipiden werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ferner ionische Formen der Metalle Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer, welche als mit den Phospholipiden chemisch assoziiert angesehen werden, aus Speiseölen entfernt.

Verfahren der Ölbehandlung

Für jeden Test, wurde ein bestimmtes Ölvolumen auf 100,0 °C erwärmt. Anschließend wurde das zur Behandlung vorgesehene Adsorptionsmittel auf der Basis des Trockengewichts bis zur gewünschten Beladung zugegeben.

Die heiße Öl/Adsorptionsmittel-Mischung wurde eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt. Die Mischung wurde anschließend vakuumfiltriert, wobei das verbrauchte Adsorptionsmittel auf dem Filter verblieb und sauberes Öl passieren konnte. Das Öl wurde nachfolgend auf Phosphor und Spurenmetalle durch ICP-Emissions-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 57: Behandlung von Öl A (17 mg P/kg, 1,73 mg Ca/kg, 1,02 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]

Öl	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**		
Öl A	17,0	1,73	1,02		
Silica	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**	**dPD [nm]**
Xerogel 4	0,46	0,02	0,00	0,56	9,8
Xerogel 6	0,66	0,29	0,01	0,57	30,4
Hydrogel 7	0,72	0,00	0,00	0,30	8,0
Hydrogel 8	0,50	0,11	0,00	0,60	13,7
Precipitate 9	0,14	0,21	0,11	0,53	36,8
Precipitate 10	0,68	0,10	0,04	0,55	27,2
Precipitate 11	0,13	0,09	0,04	0,55	21,2
Fumed 12	0,00	0,10	0,04	0,58	-,-

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Die Ergebnisse entsprechend Tabelle 57 zeigen, dass die Wirksamkeit der Silicagele zur Entfernung von Phospholipiden aus Öl mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser korreliert sowie mit Art und Menge des verwendeten Silicagels.

Tabelle 58: Behandlung von Öl B (230 mg P/kg, 38 mg Ca/kg, 20 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]

Öl	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**		
Öl B	230,0	38,00	20,00		
Silica	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**	**dPD [nm]**
Hydrogel 7	22,5	0,62	0,30	0,3	8,0
Hydrogel 8	24,5	0,45	0,22	0,3	13,7
Fumed 12	36	3,05	1,75	0,6	-,-
Xerogel 17	55	5,38	2,8	0,6	30,4
Dialytic 18	26,5	0,364	0,01	0,6	23,0

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Tabelle 59: Behandlung von Öl C (18,3 mg P/kg, 10,50 mg Ca/kg, 4,03 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen [75]

Öl	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**		
Öl C	18,3	10,50	4,03		
Silica	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**	**dPD [nm]**
Hydrogel 7	5,3	3,73	1,49	0,3	8,0
Precipitate 9	4,3	3,30	1,28	0,3	36,8

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Die Ergebnisse entsprechend Tabelle 57, Tabelle 58 und Tabelle 59 zeigen, dass die Wirksamkeit der Silicagele zur Entfernung von Phospholipiden aus Öl mit dem durchschnittlichen Porendurchmesser korreliert sowie mit der Art des verwendeten Silicagels.

Tabelle 60: Behandlung von Öl C (18,3 mg P/kg, 10,50 mg Ca/kg, 4,03 mg Mg/kg) mit verschiedenen Silicagelen bei unterschiedlichen Temperaturen [75]

Öl	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**			
Öl C	18,3	10,50	4,03			
Silica	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**	**dPD [nm]**	**Öl-Temperatur [°C]**
Xerogel 5	6,1	4,9	1,7	0,3	13,0	25
Xerogel 5	10,0	6,5	2,6	0,3	13,0	50
Xerogel 5	8,3	6,1	2,4	0,3	13,0	70
Xerogel 5	8,1	5,4	2,1	0,3	13,0	100
Hydrogel 7	4,4	3,4	1,3	0,3	8,0	50
Hydrogel 7	4,4	3,4	1,3	0,3	8,0	70
Hydrogel 7	6,5	4,4	1,7	0,3	8,0	100

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Die Ergebnisse entsprechend Tabelle 60 demonstrieren die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Prozesses bei Temperaturen von 25 bis 100 °C.

Patentschrift EP 234 221 [76]

Method for refining glyceride oils using acid-treated amorphous silica
Verfahren zur Raffination von Glyceridölen mittels mit Säure behandelter amorpher Kieselerde

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Glyceridölen durch Kontaktieren der Öle mit einem zum selektiven Entfernen von Spurenverunreinigungen fähigen Adsorptionsmittel.

Insbesondere ist gefunden worden, dass neue, mit organischer Säure behandelte amorphe Siliciumdioxide von geeigneter Porosität überlegene Eigenschaften bei der Adsorption von Phospholipiden und assoziierten Metall enthaltenden Spezies in Glyceridölen aufweisen.

Dieses erleichtert die Herstellung von Ölprodukten mit im wesentlichen erniedrigten Konzentrationen an diesen Spurenverunreinigungen.

Der hier verwendete Begriff "Glyceridöle" umfasst alle Lipidzusammensetzungen einschließlich pflanzliche Öle, Tierfette und Talge.

Dieser Begriff soll in erster Linie die sogenannten Speiseöle beschreiben, d. h. Öle, die aus Früchten oder Samen der Pflanzen stammen und hauptsächlich in Nahrungsmitteln verwendet werden, wobei solche Öle, die letztendlich nicht als Speiseöle verwendet werden, ebenfalls eingeschlossen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren kann ebenfalls zur Behandlung von fraktionierten Strömen eingesetzt werden, die sich aus diesen Quellen ableiten.

Tabelle 61: Durchschnittlicher Porendurchmesser der verwendeten Adsorber [76]

Adsorber	dPD [nm]	Abkürzung
Siliciumdioxid-Hydrogel	8	SD-HG
Siliciumdioxid-Hydrogel	24	SD-HG
amorphes Siliciumdioxid (Sylox 15)	40	Sylox 15
Siliciumdioxid-Xerogel	17	SD-XG
Bleicherde (Tonsil LFF-80)	-,-	Tonsil LFF-80
Bleicherde (Filtrol 105)	-,-	Filtrol 105

dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Die Konzentrationen an Spurenverunreinigungen in den Ölproben wurden für jede Probe durch Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma ("ICP") bestimmt.

Verfahren der Ölbehandlung

Eine 100 g Probe des zu behandelnden Öls wurde in einem abgedeckten Glasbecher auf 100,0 °C erwärmt. Anschließend wurde das zur Behandlung vorgesehene Adsorptionsmittel auf der Basis des Trockengewichts bis zur gewünschten Beladung zugegeben.

Die heiße Öl/Adsorptionsmittel-Mischung wurde eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt. Die Mischung wurde anschließend vakuumfiltriert, wobei das verbrauchte Adsorptionsmittel auf dem Filter verblieb und sauberes Öl passieren konnte. Das Öl wurde nachfolgend auf Phosphor und Spurenmetalle durch ICP-Emissions-Spektroskopie analysiert.

Tabelle 62: Behandlung von Öl aus Rapssaat mit dem Adsorber Siliciumdioxid-Hydrogel (dPD 24 nm) [76]

Adsorber	P [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Beladung [Masse-%]
Blindversuch	82	90	14	
unbehandelt	75	78	13	0,3
unbehandelt	60	72	12	0,6
säure-behandelt	43	49	8,0	0,3
säure-behandelt	6,5	7,0	1,0	0,6

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Aus den Ergebnissen (vgl. Tabelle 62) geht hervor, dass das mit Säure behandelte Siliciumdioxid im Vergleich zu unbehandeltem Siliciumdioxid eine verbesserte Wirksamkeit bei der Entfernung von Spurenverunreinigungen aus dem Rapssaatöl aufwies.

Tabelle 63: Behandlung von Öl aus Rapssaat mit verschiedenen Adsorptionsmitteln und voneinander abweichenden Säurebehandlungen [76]

Adsorber	P [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Beladung [Masse-%]	dPD [nm]	Behandlung
Blindversuch	49	56	7			
SD-HG	32	44	6	0,3	8	unbehandelt
SD-HG	26	3	4	0,6	8	unbehandelt
SD-HG	17	20	3	0,3	8	0,25M Zitronensäure
SD-HG	2	1	0	0,6	8	0,25M Zitronensäure
SD-HG	20	18	3	0,3	8	0,5M Zitronensäure
SD-HG	3	<1	<1	0,6	8	0,5M Zitronensäure
SD-HG	30	37	5	0,3	24	unbehandelt
SD-HG	20	23	3	0,3	24	0,25M Zitronensäure
SD-HG	4	4	<1	0,6	24	0,25M Zitronensäure
Sylox 15	33	40	7	0,3	40	unbehandelt
Sylox 15	35	23	4	0,3	40	0,25M Zitronensäure
Sylox 15	15	8	1	0,6	40	0,25M Zitronensäure
SD-XG	33	41	5	0,3	17	unbehandelt
SD-XG	22	25	3	0,3	17	0,25M Zitronensäure
SD-XG	3	2	<1	0,6	17	0,25M Zitronensäure
Tonsil LFF-80	42	48	6	0,3	-,-	unbehandelt
Tonsil LFF-80	48	45	7	0,3	-,-	0,25M Zitronensäure
Tonsil LFF-80	38	39	6	0,6	-,-	0,25M Zitronensäure
Filtrol 105	46	47	7	0,3	-,-	unbehandelt
Filtrol 105	47	46	7	0,3	-,-	0,25M Zitronensäure
Filtrol 105	43	43	6	0,6	-,-	0,25M Zitronensäure

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass eine Säurebehandlung von amorphem Siliciumdioxid die Fähigkeit des Siliciumdioxids zur Entfernung von Phosphor und Spurenmetallen aus Glyceridölen dramatisch verbessert (vgl. Tabelle 62 und Tabelle 63). Demgegenüber wurde mit Säure behandelter Bleicherde lediglich eine geringfügige Verbesserung gezeigt.

Tabelle 64: Behandlung von Öl aus Sojabohnen mit verschiedenen Adsorptionsmitteln und voneinander abweichenden Säurebehandlungen [76]

Adsorber	P [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Mg [mg/kg]	Beladung [Masse-%]	dPD [nm]	Behandlung
Blindversuch	132	89	37			
SD-HG	110	82	32	0,3	8	unbehandelt
SD-HG	87	80	33	0,6	8	unbehandelt
SD-HG	72	52	20	0,3	8	0,25M Zitronensäure
SD-HG	4	2	1	0,6	8	0,25M Zitronensäure
SD-HG	76	52	20	0,3	8	0,5M Zitronensäure
SD-HG	3	1	1	0,6	8	0,5M Zitronensäure
SD-HG	107	81	31	0,3	24	unbehandelt
SD-HG	87	70	28	0,3	24	0,25M Zitronensäure
SD-HG	13	10	2	0,6	24	0,25M Zitronensäure
Sylox 15	127	84	36	0,3	40	unbehandelt
Sylox 15	119	76	33	0,3	40	0,25M Zitronensäure
Sylox 15	78	45	20	0,6	40	0,25M Zitronensäure
SD-XG	125	83	35	0,3	17	unbehandelt
SD-XG	87	71	31	0,6	17	unbehandelt
SD-XG	101	65	28	0,3	17	0,25M Zitronensäure
SD-XG	86	57	24	0,6	17	0,25M Zitronensäure

Beladung: Trockenbasis
dPD: durchschnittlicher Porendurchmesser

Mit Zitronensäure behandeltem Siliciumdioxid wird eine bedeutende Verbesserung der Adsorption realisiert (vgl. Tabelle 64).

Zusammenfassung der Erfindung:

Spurenverunreinigungen, wie Phospholipide und assoziierte Metallionen, können aus Glyceridölen durch Adsorption an amorphes Siliciumdioxid wirksam entfernt werden [75].

Es hat sich herausgestellt, dass die Gegenwart einer organischen Säure in den Poren des Siliciumdioxid-Adsorptionsmittels dessen Fähigkeit zur Entfernung dieser Verunreinigungen in großem Maße verbessert.

Das Verfahren kann zum Entfernen von Phospholipiden aus jeglichem Glyceridöl, z. B. Ölen aus Sojabohnen, Rapssaat, Erdnüssen, Mais, Sonnenblumen, Palmen, Kokosnüssen, Oliven, Baumwollsamen, etc. angewendet werden.

Zusätzlich zur Entfernung von Phospholipiden werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ferner ionische Formen der Metalle Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer, welche als mit den Phospholipiden chemisch assoziiert angesehen werden, aus Speiseölen entfernt.

In der bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung ist das zur Verwendung ausgewählte amorphe Siliciumdioxid ein Hydrogel. Die Merkmale von Hydrogelen sind derart, dass sie in wirksamer Weise Spurenverunreinigungen aus Glyceridölen adsorbieren und dass sie im Vergleich mit anderen Formen von Siliciumdioxid eine überlegene Filtrierbarkeit aufweisen.

Es wird ferner bevorzugt, dass das ausgewählte Siliciumdioxid-Adsorptionsmittel die höchstmögliche Oberfläche in Poren aufweist, welche groß genug sind, um den Phospholipidmolekülen den Zugang zu gewähren [...].

Der Adsorptionsschritt erfolgt nach herkömmlichen Verfahren, in denen das mit organischer Säure behandelte amorphe Siliciumdioxid mit dem Öl kontaktiert wird, bevorzugt in einer die Adsorption erleichternden Weise. Der Adsorptionsschritt kann jedes passende Chargen- oder kontinuierliche Verfahren sein. In jedem Fall wird die Adsorptionswirksamkeit des behandelten Siliciumdioxids mittels Schütteln oder anderem Vermischen erhöht.

Die Adsorption kann bei jeder passenden Temperatur durchgeführt werden, bei der das Öl eine Flüssigkeit ist. Das Glyceridöl wird mit dem mit Säure behandelten Siliciumdioxid für eine ausreichend lange Dauer kontaktiert, so dass der gewünschte Phospholipidgehalt in dem behandelten Öl erreicht wird. Die spezifische Kontaktzeit verändert sich etwas mit dem ausgewählten Verfahren, d. h. Charge oder kontinuierlich, und mit dem Zustand des zu behandelnden Öles. Ferner beeinflusst der Adsorptionsmittelgebrauch, d. h. die relative Menge an mit dem Öl in Kontakt gebrachten Adsorptionsmittel, die Menge entfernter Phospholipide. Der Adsorptionsmittelgebrauch ist quantifiziert als Gewichtsprozent amorphen Siliciumdioxids (auf der Grundlage des Trockengewichts nach Glühen bei 955 °C), berechnet auf das Gewicht des veredelten Öles.

Der Adsorptionsmittelgebrauch kann von etwa 0,003 Masse-% bis etwa 1 Masse-% betragen. Wie aus den Beispielen ersichtlich, wird durch das erfindungsgemäße Verfahren eine bedeutende Verringerung des Phospholipidgehaltes erreicht. Bei einer gegebenen Adsorptionsmittelbeladung übertrifft das mit Säure behandelte, erfindungsgemäße Siliciumdioxid das unbehandelte Siliciumdioxid und führt zu einer größeren Verringerung des Phospholipidgehaltes im Glyceridöl. Alternativ ist zu erkennen, dass zur Erzielung eines gewünschten Grades der

Phospholipidverringerung wesentlich weniger Siliciumdioxid benötigt wird, wenn es in der erfindungsgemäßen Weise mit Säure behandelt worden ist. Der spezifische Phosphorgehalt des behandelten Öles ist in erster Linie von dem Öl selber, wie auch von dem Siliciumdioxid, Verwendung, Verfahren, etc., abhängig. Jedoch können Phosphormengen von weniger als 15 mg/kg, vorzugsweise weniger als 5,0 mg/kg, erreicht werden, insbesondere mit Adsorptionsmittelbeladungen von mindestens etwa 0,6 Masse-%.

Nach der Adsorption wird das mit Phospholipiden angereicherte Siliciumdioxid aus dem von Phospholipiden befreiten Öl durch jedes passende Filtrationsmittel filtriert. Das beschriebene Verfahren kann die Phosphormengen in ausreichender Weise verringern, um die Notwendigkeit von Bleicherdeanwendungen zu vermeiden.

Selbst wenn Bleicherde-Arbeitsgänge zur Entfärbung des Öls eingesetzt werden sollen, liefert eine Behandlung sowohl mit Säure behandeltem, amorphem Siliciumdioxid als auch mit Bleicherde ein äußerst wirksames Gesamtverfahren. Die Behandlung kann entweder sequentiell oder gleichzeitig erfolgen. Beispielsweise ist es so, dass, wenn zunächst das erfindungsgemäße Verfahren zur Absenkung des Phospholipidgehaltes angewendet und anschließend mit Bleicherde behandelt wird, der letztgenannte Schritt wirksamer wird. Daher kann entweder die Menge an geforderter Bleicherde bedeutend verringert werden oder die Bleicherde arbeitet effektiver pro Gewichtseinheit. Die adsorbierten Verunreinigungen können aus dem gebrauchten Siliciumdioxid eluiert werden, um das Siliciumdioxid für eine weitere Ölbehandlung zurückzuführen.

Patentschrift US 4,880,574 [74]

Method for refining glyceride oils using partially dried amorphous silica hydrogels

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Glyceridölen durch Kontaktieren der Öle mit einem zum selektiven Entfernen von Spurenverunreinigungen fähigen Adsorptionsmittel.

Insbesondere wurde herausgefunden, dass teilweise getrocknete amorphe Siliciumdioxide von geeigneter Porosität überlegene Eigenschaften bei der Adsorption von Phospholipiden und assoziierten Metall enthaltenden Spezies in Glyceridölen aufweisen.

Dieses erleichtert die Herstellung von Ölprodukten mit im wesentlichen erniedrigten Konzentrationen an diesen Spurenverunreinigungen.

Der hier verwendete Begriff "Glyceridöle" umfasst alle Lipidzusammensetzungen einschließlich pflanzliche Öle, Tierfette und Talge.

Dieser Begriff soll in erster Linie die sogenannten Speiseöle beschreiben, d. h. Öle, die aus Früchten oder Samen der Pflanzen stammen und hauptsächlich in Nahrungsmitteln verwendet werden, wobei solche Öle, die letztendlich nicht als Speiseöle verwendet werden, ebenfalls eingeschlossen werden.

Der erfindungsgemäße Prozess kann zur Entfernung von Phospholipiden aus allen Glyceridölen, z. B. Ölen aus Sojabohnen, Erdnüssen, Rapssaat, Mais, Sonnenblumenkernen, etc. angewendet werden. Zusätzlich zur Entfernung von Phospholipiden werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ferner ionische Formen der Metalle Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer, welche als mit den Phospholipiden chemisch assoziiert angesehen werden, aus Speiseölen entfernt.

Verfahren der Ölbehandlung

Ein entschleimtes Rapsöl mit einem Phosphorgehalt von 17,9 mg/kg wurde behandelt.

Die Adsorber 3A bis 3E wurden dem Öl (vorgewärmt auf 70 °C) jeweils mit einer Beladung von 0,6 Masse-% zugegeben, die Mischung für eine halbe Stunde bei 70 °C gerührt und dann gefiltert. Das Öl wurde nachfolgend auf Phosphor durch ICP-Emissions-Spektroskopie analysiert.

Hinsichtlich der Gehalte an Calcium und Magnesium werden keine konkreten Analysewerte angeführt.

Tabelle 65: Behandlung von entschleimtem Rapsöl (17,9 mg P/kg) mit den Adsorbern 3A bis 3E [74]

Adsorber	**P [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	17,9
Adsorber 3A	3,43
Adsorber 3B	3,65
Adsorber 3C	5,88
Adsorber 3D	7,52
Adsorber 3E	8,19

Mit allen eingesetzten Adsorbern konnte der Phosphorgehalt im behandelten Rapsöl deutlich gesenkt werden. Mit dem Adsorber 3A wurde das beste Ergebnis erreicht (vgl. Tabelle 65).

Ein raffiniertes Sojaöl mit einem Phosphorgehalt von 4,8 mg/kg wurde behandelt.

Die Adsorber 1A bis 1D wurden dem Öl (vorgewärmt auf 70 °C) jeweils mit einer Beladung von 0,3 Masse-% zugegeben, die Mischung für eine halbe Stunde bei 70 °C gerührt und dann gefiltert. Das Öl wurde nachfolgend auf Phosphor durch ICP-Emissions-Spektroskopie analysiert.

Hinsichtlich der Gehalte an Calcium und Magnesium werden keine konkreten Analysewerte angeführt.

Tabelle 66: Behandlung von raffiniertem Sojaöl (4,8 mg P/kg) mit den Adsorbern 1A bis 1D [74]

Adsorber	**P [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	4,8
Adsorber 1A	0
Adsorber 1B	0
Adsorber 1C	0,3
Adsorber 1D	1,8

Mit allen eingesetzten Adsorbern konnte der Phosphorgehalt im behandelten Sojaöl deutlich gesenkt werden. Im Vergleich zur Versuchsreihe entsprechend Tabelle 65 wurde die zugegebene Menge der Adsorber 1A bis 1D auf 0,3 Masse-% halbiert (vgl. Tabelle 66).

Patentschrift EP 295 418 [52]

Process for the removal of chlorophyll and color bodies from glyceride oils using acid-treated silica adsorbents
Verfahren zur Entfernung von Chlorophyll und Pigmentstoffen aus Glycerinölen mit säurebehandelten Silika-Adsorbenzen

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Raffination von Glyceridölen durch Kontaktieren der Öle mit einem zum selektiven Entfernen von Spurenverunreinigungen fähigen Adsorptionsmittel.

Insbesondere wurde herausgefunden, dass säure-behandelte Siliciumdioxide überlegene Eigenschaften bei der Entfernung von Chlorophyll aus Glyceridölen aufweisen.

Dieses erleichtert die Herstellung von Ölprodukten mit im wesentlichen erniedrigten Konzentrationen an Spurenverunreinigungen.

Der hier verwendete Begriff "Glyceridöle" umfasst alle Lipidzusammensetzungen einschließlich pflanzliche Öle, Tierfette und Talge.

Dieser Begriff soll in erster Linie die sogenannten Speiseöle beschreiben, d. h. Öle, die aus Früchten oder Samen der Pflanzen stammen und hauptsächlich in Nahrungsmitteln verwendet werden, wobei solche Öle, die letztendlich nicht als Speiseöle (i. e. technical grade oils / d. h. ***Öle für technische Zwecke***) verwendet werden, ebenfalls eingeschlossen werden.

Verfahren der Ölbehandlung

Eine 100 g Probe des zu behandelnden Öls wurde auf 100,0 °C erwärmt. Anschließend wurde das zur Behandlung vorgesehene Adsorptionsmittel auf der Basis des Trockengewichts bis zur gewünschten Beladung zugegeben.

Die heiße Öl/Adsorptionsmittel-Mischung wurde eine halbe Stunde lang kräftig geschüttelt. Die Mischung wurde anschließend vakuumfiltriert, wobei das verbrauchte Adsorptionsmittel auf dem Filter verblieb und sauberes Öl passieren konnte. Das Öl wurde nachfolgend auf Phosphor durch ICP-Emissions-Spektroskopie analysiert.

Der Adsorber IA wurde auf seine Eignung zur gleichzeitigen Entfernung von Phospholipiden und Chlorophyll aus säureentschleimtem Rapsöl getestet.

Zu Vergleichszwecken wurde dieses Öl auch mit Trisyl (GRACE Davison) behandelt, einem kommerziell verfügbaren amorphen Silicagel zur Entfernung von Phospholipiden.

Tabelle 67: Behandlung von säureentschleimtem Rapsöl mit Adsorber IA und Trisyl [52]

Adsorber	**P [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	18,4	
Adsorber IA	2,3	0,5
Trisyl	10,2	0,3
Trisyl	3,1	0,6

Beladung: Trockenbasis

Tabelle 68: Behandlung von säureentschleimtem Rapsöl mit Adsorber IA und Bleicherde [52]

Adsorber	**P [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	18,5	
Adsorber IA	6,2	0,2
Adsorber IA	1,4	0,5
Adsorber IA	0,5	1,0
Bleicherde	12,5	0,2
Bleicherde	10,9	0,5
Bleicherde	8,7	1,0
Bleicherde	5,5	2,0

Beladung: Trockenbasis

Der Adsorber IA ist entsprechend der Ergebnisse von Tabelle 67 und Tabelle 68 zur Entfernung von Phospholipiden aus säureentschleimtem Rapsöl besser geeignet als das Silicagel Trisyl bzw. die verwendete Bleicherde.

Tabelle 69: Behandlung von raffiniertem Sojaöl mit Adsorber IA und Bleicherde [52]

Adsorber	**P [mg/kg]**	**Beladung [Masse-%]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	1,26	
Adsorber IA	0,90	0,1
Adsorber IA	-,-	0,2
Adsorber IA	0,70	0,5
Adsorber IA	0,10	1,0
Bleicherde	0,75	0,1
Bleicherde	0,60	0,2
Bleicherde	0,51	0,5

Beladung: Trockenbasis

Beim Einsatz in raffiniertem Sojaöl werden mit der verwendeten Bleicherde geringfügig bessere Ergebnisse bei der Entfernung von Phospholipiden erzielt (vgl. Tabelle 69).

Patentschrift DE 195 36 992 [28]

Verfahren zum Regenerieren von gebrauchten anorganischen Adsorbentien sowie Verwendung der Regenerate

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Regenerieren von gebrauchten anorganischen Adsorbentien, wie Bleicherden bzw. synthetisch hergestellte Adsorbentien, [...] sowie die Verwendung des [...] hergestellten Regenerats zur Behandlung von Ölen, Fetten und Wachsen.

Das zu behandelnde Öl oder Fett wird während der Raffination bei erhöhten Temperaturen mit einem anorganischen Adsorbens kontaktiert. Das Adsorbens hat dabei die Aufgabe, [...] nachteilige Substanzen, wie z. B. Pigmente, Phospholipide, Trübstoffe, Metalle, freie Fettsäuren, oxidierte Verbindungen, etc. aus dem Öl zu entfernen. Das Adsorbens benötigt hierzu adsorptive Eigenschaften, z. B. zur Entfernung von Phospholipiden [...].

Als Adsorbentien für die Ölraffination werden aktivierte oder nicht aktivierte Tonmineralien, wie z. B. Montmorillonit, [...] sowie synthetische Silicate, Aluminiumsilikate, Metalloxidsilikate sowie gemischte Metalloxidsilikate verwendet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein einstufiges Regenerationsverfahren für gebrauchte anorganische Adsorbentien, wie Bleicherde, sowohl aus der Mineralöl-Bleichung als auch aus der Glyceridöl-Bleichung bereitzustellen. Das Regenerat sollte alle Eigenschaften einer frischen Bleicherde besitzen. So sollten vor allem neben den adsorptiven auch die katalytischen Eigenschaften der Bleicherde erhalten bleiben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, gebrauchte Bleicherden zu regenerieren, ohne Verluste in der Aktivität bei den Adsorptions- als auch bei den katalytischen Prozessen in der Ölbehandlung hinnehmen zu müssen.

Bleichung von Rapsöl

Mit regenerierten Bleicherden wurde Rapsöl gebleicht. Das Öl wurde auf 110 °C erwärmt und mit 1,0 Masse-% Bleicherde unter Rühren versetzt. Anschließend wurde der Druck im Reaktionsgefäß auf 65 mbar erniedrigt und 30 min weitergerührt. Danach wurde das Vakuum gebrochen, und Öl und Bleicherde wurden durch Filtration voneinander getrennt.

Tabelle 70: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Optimum 210 FF [28]

Adsorber	P [mg/kg]	Ca [mg/kg]	Mg [mg/kg]
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	62	16,5	3,8
Tonsil Optimum 210 FF	16	8,7	1,8
Tonsil Optimum 210 FF - regeneriert A	15	8,0	1,8
Tonsil Optimum 210 FF - regeneriert B	13	7,4	1,7
Tonsil Optimum 210 FF - regeneriert C	12	7,1	1,5

Der Phosphorgehalt im behandelten Rapsöl wurde gegenüber dem Ausgangswert zwar deutlich reduziert, allerdings wird nur mit der Variante „regeneriert C“ der gemäß DIN V 51605 geforderte Grenzwert für Phosphor von 12 mg/kg erreicht. Die Phosphorgehalte sollen aber noch deutlich unter diesen Grenzwert abgesenkt werden. Die Gehalte an Calcium und Magnesium konnten bei allen Varianten gesenkt werden (vgl. Tabelle 70).

Regeneriertes Tonsil Standard 311 wurde zur Phospholipid-Entfernung [...] aus Rapsöl eingesetzt. Das Öl wurde auf 90 °C erhitzt, 1,0 Masse-% Bleicherde zugegeben und unter 65 mbar 30 min gebleicht.

Tabelle 71: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Standard 311 (frisch und regeneriert) [28]

Adsorber	P [mg/kg]
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	7,1
Tonsil Standard 311 - frisch	3,3
Tonsil Standard 311 - regeneriert	2,8

Die adsorptive Kapazität der regenerierten Bleicherde kann also sogar über der einer frischen Bleicherde liegen (vgl. Tabelle 71).

Mit Tonsil Optimum 210 FF wurde Rapsöl durch Vakuumbleichung gebleicht. Das Öl wurde auf 110 °C erwärmt und mit 1,0 Masse-% Bleicherde unter Rühren versetzt. Anschließend wurde der Druck im Reaktionsgefäß auf 65 mbar erniedrigt und 30 min weitergerührt. Danach wurde das Vakuum gebrochen, und Öl und Bleicherde wurden durch Filtration voneinander getrennt.

Die gebrauchte Bleicherde wird [...] erfindungsgemäß [...] regeneriert und wieder zur Rapsöl-Bleichung eingesetzt. Auf diese Weise wurden 3 Regenerationscyclen gefahren.

Tabelle 72: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Optimum 210 FF (frisch und regeneriert) [28]

Adsorber	**P [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	15,8
Tonsil Optimum 210 FF	<0,8
Tonsil Optimum 210 FF - 1. Regeneration	<0,8
Tonsil Optimum 210 FF - 2. Regeneration	<0,8
Tonsil Optimum 210 FF - 3. Regeneration	<0,8

Dieses Beispiel belegt die gute Aktivität der Regenerate. [...] Die Adsorptionsfähigkeit bezüglich der Phospholipide bleibt voll erhalten (vgl. Tabelle 72).

Mit Tonsil Standard 311 wurde Rapsöl durch Vakuumbleichung gebleicht. Das Öl wurde auf 110 °C erwärmt und mit 2,0 Masse-% Bleicherde unter Rühren versetzt. Anschließend wurde der Druck im Reaktionsgefäß auf 50 mbar erniedrigt und 30 min weitergerührt. Danach wurde das Vakuum gebrochen, und Öl und Bleicherde wurden durch Filtration voneinander getrennt.

Die gebrauchte Bleicherde wird [...] erfindungsgemäß [...] regeneriert und wieder zur Rapsöl-Bleichung eingesetzt. Auf diese Weise wurden 3 Regenerationscyclen gefahren.

Tabelle 73: Bleichung von Rapsöl mit Tonsil Standard 311 (frisch und regeneriert) [28]

Adsorber	**P [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	9,3
Tonsil Standard 311	<0,8
Tonsil Standard 311 - 1. Regeneration	<0,8
Tonsil Standard 311 - 2. Regeneration	<0,8
Tonsil Standard 311 - 3. Regeneration	<0,8

Wie schon im Fall der Regeneration von Tonsil Optimum 210 FF behält regeneriertes Tonsil Standard 311 seine Bleichaktivität über mehrere Regenerationscyclen nahezu bei, die Adsorptionsleistung bleibt voll erhalten (vgl. Tabelle 73).

Patentschrift DE 103 24 561 [30]
Semi-synthetische Bleicherde

Die Patentschrift enthält auch Versuchsangaben zur Bleichung von Canolaöl (= Rapsöl). Dabei werden aber lediglich die Parameter Lovibond-Farbzahlen rot & gelb der Öle genannt. Hinsichtlich der Gehalte an Phospholipiden, Calcium und Magnesium werden keine konkreten Analysewerte angeführt.

Das entschleimte Canolaöl wurde mit einer semi-synthetischen neutralisierten Bleicherde (SSN) bei 100 °C für 30 min unter Vakuum gebleicht (Beladung 0,8 Masse-%).

Zum Vergleich der Bleichergebnisse mit dem Stand der Technik wurde das handelsübliche Bleicherdeprodukt Tonsil Supreme 126 FF und das handelsübliche Kieselgelprodukt Trisyl 3000 herangezogen. Die Bleichergebnisse belegen die Äquivalenz von SSN gegenüber einer Bleicherde auf Montmorillonitbasis und zeigen die geringe Bleichwirkung von Kieselgelen.

Die Patentschrift enthält des Weiteren auch Versuchsangaben zur Entschleimung von Sojaöl.

Ein nicht raffiniertes, rohes Sojaöl wurde bei 70 °C für 20 min mit den Produkten behandelt.

Erläuterung der einzelnen Bezeichnungen:

SSP: Belegung der semi-synthetischen neutralisierten Bleicherde SSN mit 10 Masse-% Phosphorsäure (58 Masse-%) durch gleichmäßiges Besprühen

SSS: Belegung der semi-synthetischen neutralisierten Bleicherde SSN mit 3 Masse-% Schwefelsäure (84,2 Masse-%) durch gleichmäßiges Besprühen

SSC: Zum Bleicherdeprodukt SSN wurde 6,4 Masse-% Citronensäure (Citronensäureanhydrat) in typischer Bleicherdefeinheit zugegeben. Die zwei Feststoffe wurden durch kräftiges Schütteln in einem verschlossenen Glasbehälter homogen miteinander vermischt.

Tabelle 74: Entschleimung von Sojaöl mit verschiedenen Adsorbern [30]

Adsorber	**P [mg/kg]**	**Ca [mg/kg]**	**Mg [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	8,20	2,50	1,46
SSS	4,10	0,40	0,19
SSC	4,60	0,52	0,27
SSP	4,00	0,37	0,15
Sorbamol 420 FF	4,50	0,50	0,25
Trisyl 3000	4,30	0,45	0,23

Nach der Behandlungszeit wurde der Feststoff abfiltriert und das Öl [...] analysiert. Es wird deutlich, dass die erfindungsgemäßen Produkte die Metallgehalte deutlich besser entfernen als kommerziell erhältliche Produkte (vgl. Tabelle 74).

Patentschrift EP 376 406 [42]

Synthetic, macroporcous, amorphous alumina silica and a process for refining glyceride oil
Synthetische, makroporöse, amorphe Alumina-Kieselerde und Verfahren zum Raffinieren von Glyceridöl

Die Erfindung betrifft eine neue, synthetische, makroporöse, amorphe Alumina-Kieselerde, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser synthetischen, amorphen Alumina-Kieselerde zum Raffinieren von Glyceridöl.

Das Bleichen oder die Adsorbensextraktion von Ölen zur Entfernung von Farbe oder Farbstoffvorläufern, Restphosphatiden, Seife und verunreinigende Metallspuren ist bekannt und ein allgemein verwendeter Schritt bei der Raffination von Ölen.

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Adsorbern, einschließlich Bleicherden (hydratisierte Alumina-Kieselerden), wie natürliche Bleicherden und säureaktivierte Tone, insbesondere säurebehandelte Bentonite oder Montmorillonite, Aktivkohle, Silicagele, etc..

Es wurde nun gefunden, dass spezielle, makroporöse, synthetische, amorphe Alumina-Kieselerden mit spezifischen Struktureigenschaften [...], beim Entfernen der restlichen Spurenverunreinigungen, wie Phosphor enthaltenden Verbindungen und den damit verbundenen Metallionen, der färbenden Verbindungen sowie des oxidierten Materials aus den Glyceridölen, [...] hervorragende Resultate ergeben.

Die erfindungsgemäßen Alumina-Kieselerden besitzen ein Phosphorentfernungsvermögen aus Glyceridöl von mehr als 100 mg P/kg Öl pro 1 Masse-% Alumina-Kieselerde. Das Phosphorentfernungsvermögen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 150 bis 200 mg P/kg Öl pro 1 Masse-% Alumina-Kieselerde.

Ein bevorzugtes Merkmal des erfindungsgemäßen Raffinationsprozesses besteht in der Wiederverwertbarkeit der erfindungsgemäßen Alumina-Kieselerden. Auch nach ein oder zwei Regenerationen besitzen die erfindungsgemäßen Alumina-Kieselerden immer noch ein bemerkenswertes Phosphorentfernungsvermögen von mehr als 120 mg P/kg Öl pro 1 Masse-% Alumina-Kieselerde.

Verfahren der Ölbehandlung

Einem Rapsöl mit einem Phosphorgehalt von 20 mg/kg werden 1 Masse-% erfindungsgemäße Alumina-Kieselerden und zum Vergleich 1 Masse-% Trisyl (kommerziell erhältliches Silica-Hydrogel) zugegeben.

Tabelle 75: Behandlung von Rapsöl mit Alumina-Kieselerden und Trisyl [42]

Adsorber	**P [mg/kg]**
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	20
Alumina-Kieselerden	<1
Trisyl	1,2

Nach Filtration beträgt der Phosphorgehalt jeweils weniger als 2 mg/kg (vgl. Tabelle 75). Des Weiteren entfärben die erfindungsgemäßen Alumina-Kieselerden das Öl erheblich, Trisyl dagegen kaum.

Patentschrift EP 361 622 [70]

Process for refining glyceride oil
Verfahren zum Raffinieren von Glyceridöl

Das Bleichen oder die Adsorbensextraktion von Ölen zur Entfernung von Farbe oder Farbstoffvorläufern, Restphosphatiden, Seife und verunreinigende Metallspuren ist bekannt und ein allgemein verwendeter Schritt bei der Raffination von Ölen.

Der Stand der Technik kennt eine Vielzahl von Adsorbern, einschließlich Bleicherden (hydratisierte Alumina-Kieselerden), wie natürliche Bleicherden und säureaktivierte Tone, insbesondere säurebehandelte Bentonite oder Montmorillonite, Aktivkohle, Silicagele, etc.

Es wurde nun gefunden, dass innerhalb der allgemeinen Klasse der amorphen Kieselsäuren die gefällten amorphen Kieselsäuren mit den erfindungsgemäß detailliert definierten physikalischen Eigenschaften besonders gute Ergebnisse bei der Entfernung restlicher spurenweiser Verunreinigungen, z. B. Phosphatide und assoziierter Metalle, wie Eisen, aus dem rohen oder (teilweise) entschleimten Ölen liefern.

Demzufolge stellt die Erfindung ein Verfahren zum Raffinieren von Glyceridöl bereit, das einen Schritt umfasst, bei dem das Öl mit amorpher Kieselsäure in Kontakt gebracht wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Kieselsäure aus der Gruppe gefällter amorpher Kieselsäuren (amorpher Kieselhydrogele) mit einer Oberfläche von mindestens 400 m²/g in Poren mit einem Durchmesser von mindestens 2 nm ausgewählt ist.

Verfahren der Ölbehandlung

Einem Rapsöl mit einem Phosphorgehalt von 75 mg/kg werden erfindungsgemäße Kieselsäuren und zum Vergleich Trisyl (kommerziell erhältliches Silica-Hydrogel) zugegeben und nach 90 min Rühren bei 60 °C filtriert.

Tabelle 76: Behandlung von Rapsöl mit Kieselsäuren und Trisyl [70]

Adsorber	P [mg/kg]	Beladung [Masse-%]
Blindversuch (unbehandelte Kontrolle)	75	
Kieselsäure 3	<1,0	0,60
Kieselsäure 4	2,1	0,35
Trisyl	28	0,75

Beladung: Trockenbasis

Mit den verwendeten Kieselsäuren konnte der Phosphorgehalt im behandelten Rapsöl sehr stark gesenkt werden (vgl. Tabelle 76). Mit Trisyl wurde angesichts des hohen Ausgangswertes von

75 mg P/kg durch die Behandlung keine ausreichende Absenkung erreicht. Der gemäß DIN V 51605 geforderte Grenzwert für Phosphor von 12 mg/kg kann nicht eingehalten werden.

Berichte im Rahmen dieser Schriftenreihe

Berichte aus dem TFZ:

1	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Projektphase 1: Erhebung der Ölqualität und Umfrage in der Praxis
2	Erprobung der Brennwerttechnik bei häuslichen Holzhackschnitzelheizungen mit Sekundärwärmetausche
3	Daten und Fakten zur dezentralen Ölgewinnung in Deutschland
4	Untersuchungen zum Feinstaubausstoß von Holzzentralheizungsanlagen kleiner Leistung
5	Qualität von kaltgepresstem Rapsöl als Speiseöl und Festlegung eines Qualitätsstandards
6	Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff
7	Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Rapsöl als Kraftstoff und dem Motorenöl in pflanzenöltauglichen Motoren
8	Wärmegewinnung aus Biomasse – Begleitmaterialien zur Informationsveranstaltung
9	Maize as Energy Crop for Combustion – Agricultural Optimisation of Fuel Supply
10	Staubemissionen aus Holzfeuerungen – Einflussfaktoren und Bestimmungsmethoden
11	Rationelle Scheitholzbereitstellungsverfahren
12	Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen
13	Getreidekörner als Brennstoff für Kleinfeuerungen – Technische Möglichkeiten und Umwelteffekte –
14	Mutagenität der Partikelemissionen eines mit Rapsöl- und Dieselkraftstoff betriebenen Traktors
15	Befragung von Betreibern dezentraler Ölsaatenverarbeitungsanlagen
16	Schnellbestimmung des Wassergehaltes im Holzscheit
17	Untersuchungen zum Einsatz rapsölbetriebener Traktoren beim Lehr-, Versuchs- und Fachzentrum für Ökologischen Landbau und Tierhaltung Kringell
18	Miscanthus als Nachwachsender Rohstoff – Ergebnisse aus bayerischen Forschungsarbeiten –
19	Miscanthus: Anbau und Nutzung – Informationen für die Praxis –
20	Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Erzeugung

TFZ

ISSN 1614-1008