

Josef Witzelsperger und Edgar Remmele, Straubing

Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff dezentraler Ölmühlen zur Minderung von Elementgehalten

Hohe Gehalte der ablagerungs- und aschebildenden Elemente Phosphor (P), Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) in kaltgepresstem, dezentral erzeugtem Rapsölkraftstoff können durch eine Nachbehandlung mit Zuschlagstoffen wie Bleicherde oder Silicagel und Zitronensäure während des Reinigungsprozesses unter die Grenzwerte gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. In Laborversuchen wurde Rapsöl mit untypisch hohen Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium mit zehn verschiedenen, am Markt verfügbaren Zuschlagstoffen und Zitronensäure bei unterschiedlichen Öltemperaturen behandelt, gereinigt und auf relevante Kennwerte gemäß DIN V 51605 analysiert.

M.Sc. (Univ.), Dipl.-Ing. (FH) Josef Witzelsperger ist Mitarbeiter und Dr. Edgar Remmele ist Leiter des Sachgebiets Biogene Kraft-, Schmier- und Verfahrensstoffe im Technologie- und Förderzentrum, Schulgasse 18, D-94315 Straubing; e-mail: poststelle@tfz.bayern.de

Die Autoren danken dem Bayerischen Staatsministerium für Landwirtschaft und Forsten, München, für die Finanzierung der Untersuchungen.

Schlüsselwörter

Rapsölkraftstoff, Qualität, Elementgehalte

Keywords

Rapeseed oil for fuel, quality, element content

Voraussetzung für den zuverlässigen Betrieb pflanzenöltauglicher Motoren mit Rapsölkraftstoff ist die Verwendung hochwertigen Kraftstoffs gemäß DIN V 51605 [1]. Mit fortschreitender Motorenentwicklung und bei vermehrtem Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen wird die Reduzierung ablagerungs- und aschebildender Elemente wie Phosphor, Calcium und Magnesium im Rapsölkraftstoff immer wichtiger [1]. Im Falle einer Verschärfung der Anforderungen hinsichtlich eines geringeren Gehalts dieser Elemente im Rapsölkraftstoff wird es mit dem aktuellen Stand der technischen Ausstattung von dezentralen Ölgewinnungsanlagen häufig nicht mehr möglich sein, normkonforme Kraftstoffqualitäten zu produzieren, weshalb für diesen Zweck geeignete Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsöl erforderlich wären [7].

Die Pflanzenölgewinnung in Kleinanlagen erfolgt in den Verfahrensschritten Ölpressung und mehrstufiger Fest-/Flüssigtrennung durch Sedimentation und/oder Filtration, eine weitere Ölbehandlung erfolgt in der Regel nicht [14].

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Bleicherden [2, 8, 13, 15] und weitere Hilfsstoffe wie Kieselgure [9, 10], Cellulose [9, 10, 17] und synthetische Kieselgele [3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 15, 16] zur Entfernung von Phosphor, Calcium und Magnesium aus pflanzlichen Ölen eignen.

Durch die Zugabe von Säure (Zitronen- oder Phosphorsäure) und Wasser zum Pflanzenöl [14] können Schleimstoffe (Phospholipide) und die mit ihnen assoziierten Metallionen wie Calcium, Magnesium, Eisen und Kupfer aus dem Öl entfernt werden.

Ziel dieser Untersuchung ist es, verschiedene Verfahren, die zur Reduktion der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium im Rapsölkraftstoff bei der dezentralen Pflanzenölgewinnung geeignet sein können, zu recherchieren, ausgewählte Verfahren auf ihre Eignung für die Anwendung in dezentralen Anlagen und auf ihr Reduktionspotenzial im Labormaßstab zu prüfen. Weitere Qualitätsparameter von Rapsölkraftstoff sollen durch diese Behandlung nicht beeinträchtigt werden.

Vorgehensweise

Kaltgepresstes Rapsöl mit untypisch hohen Gehalten an Phosphor, Calcium und Magnesium wurde im Rahmen von Batchversuchen mit zehn verschiedenen, am Markt verfügbaren adsorptiv oder absorptiv wirkenden Zuschlagstoffen und 20%iger Zitronensäure versetzt, bei unterschiedlichen Öltemperaturen behandelt und gereinigt.

Das Trüböl wurde bei konstant 18 °C und permanenter Homogenisierung gelagert. Für die Batchversuche wurden möglichst homogene Ölchargen mitsamt der im Öl vorhandenen Trübstoffe hergestellt. Über ein elektrisches Kontaktthermometer wurde das Trüböl auf einem Heiz- und Magnetrührer temperiert und homogenisiert. Mit Erreichen der festgelegten Temperatur wurde das Trüböl ohne oder mit Zuschlagstoff, ohne oder mit Zitronensäure bei dieser Temperatur für die festgelegte Dauer konditioniert. Einen Überblick über die Versuchsvarianten geben *Tabelle 1* und *Tabelle 2*.

Bei den Varianten mit Zugabe von Zitronensäure wurde diese, sobald das Trüböl die

Tab. 1: Bezeichnung der Versuchsvarianten nach Zuschlagstoffkonzentration, Öltemperatur während der Konditionierung, Konditionierungsdauer und Zugabe von Zitronensäure

Table 1: Description of experimental variants depending on concentration of added substances, oil temperature during conditioning, duration of condotining and adding of citric acid

		Probencodierung							
	Einheit	0-1-2-0	0-3-2-0	0-3-2-C	1-1-2-0	1-3-2-0	3-1-2-0	3-3-2-0	3-3-2-C
Konzentration Zuschlagstoff	Gewicht-%	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	1,0	1,0	1,0
Öltemperatur	°C	25	45	45	25	45	25	45	45
Konditionierungsdauer	min	30	30	30	30	30	30	30	30
Konzentration Zitronensäure	Gewicht-%	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0

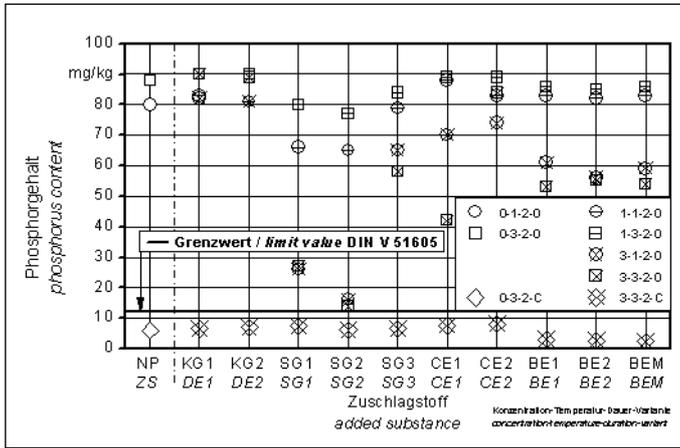


Bild 1: Phosphorgehalt (DIN EN 14107) der Rapsölproben nach Behandlung ohne/mit Zuschlagstoffen, ohne/mit Zitronensäure (20 %-ig), unter Variation der Öltemperatur während der Konditionierung

Fig. 1: Phosphorus content (DIN EN 14107) of rapeseed oil samples after treatment without/with citric acid (20 %) with variation of oil temperature during conditioning

gewünschte Temperatur erreicht hatte, zunächst für zwei Minuten ins Öl eingerührt. Dem Trüböl-Zitronensäure-Gemisch wurde dann erst die vorbereitete Menge Zuschlagstoff zugegeben und bei der eingestellten Temperatur für die festgelegte Dauer konditioniert.

Die Ölreinigung erfolgte durch Zentrifugation (20 min, 5000 min⁻¹) und anschließender Vakuumfiltration (bei ~20 °C) über eine Filtermembran (Zellulosenitrat, mittlere Porenweite 1,2 µm) mit dem Hintergrund, die vorgegebene Konditionierungsdauer und damit die Kontaktdauer von Trüböl, Zuschlagstoffen und Zitronensäure möglichst exakt einhalten zu können. Eine Verlängerung der Kontaktzeiten einzelner Zuschlagstoffe im behandelten Öl aufgrund eines längeren Reinigungsvorganges sollte möglichst ausgeschlossen werden können. Die Gesamtverschmutzung der jeweils gereinigten Öle konnte mit 3 bis 12 mg/kg stets unter dem Grenzwert von 24 mg/kg gemäß DIN V 51605 eingestellt werden.

Zur Sicherstellung einer gleichbleibenden Ölqualität über den gesamten Versuchszeitraum wurden im Abstand von zunächst zwei, später vier Wochen Trübölproben aus dem

Tab. 2: Eingesetzte Zuschlagstoffe und Codierung der Versuchsvarianten

Table 2: Added substances applied and coding of experimental variants

Abkürzung	Bezeichnung
NP	Nullprobe
KG	Kieselgur
SG	Silicagel
CE	Cellulose
BE	Bleicherde
BEM	Bleicherdemischung

Lagertank entnommen, bei Raumtemperatur gereinigt und das erzeugte Reinöl nach Parametern gemäß DIN V 51605 analysiert.

Die behandelten und gereinigten Öle wurden auf die Parameter Phosphor (DIN EN 14107), Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538), Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662), Säurezahl (DIN EN 14104), Oxidationsstabilität (DIN EN 14112), Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) und Wassergehalt (DIN EN ISO 12937) analysiert. Zusätzlich erfolgte für alle Proben ein Elementscreening mittels ICP, um eventuelle Verunreinigungen im Reinöl infolge der Behandlung mit Zuschlagstoffen überprüfen zu können.

Einfluss auf den Phosphorgehalt

Durch die Zugabe der Silicagele SG1 und SG2 mit jeweils 1,0 Gewicht-% konnte der Phosphorgehalt des Öls gegenüber den Nullproben zwar deutlich abgesenkt werden, angesichts des hohen Ausgangsgehaltes jedoch nicht unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605. Die Ergebnisse sind in Bild 1 zusammengefasst. Mit der Cellulose CE1 wird in einer Konzentration von 1,0 Gewicht-% und bei einer Öltemperatur von 45 °C etwa eine Halbierung des Phosphorgehalts erreicht. Mit dem Silicagel SG3, den Bleicherden BE1 und BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM ist mit einer Beladung von 1,0 Gewicht-% und 45 °C Öltemperatur ebenfalls eine Absenkung des Phosphorgehalts festzustellen, allerdings in geringerem Umfang. Mit den Kieselguren KG1 und KG2 kann der Phosphorgehalt in dieser Versuchsreihe nicht oder kaum beeinflusst werden. Der erkennbar positive Effekt der höheren Zuschlagstoffkonzentration bei höherer

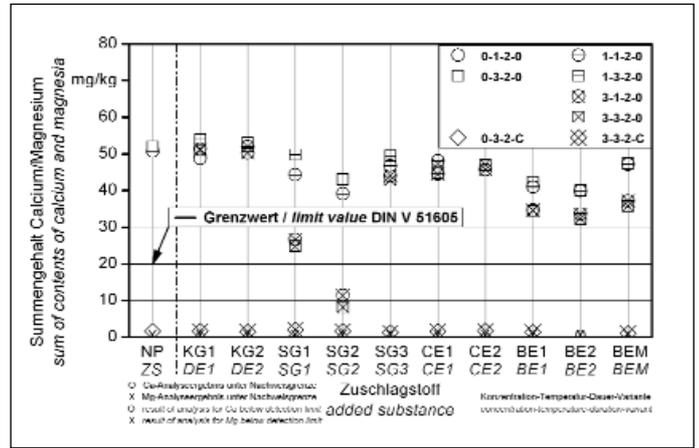


Bild 2: Summehalt an Calcium und Magnesium (E DIN EN 14538) der Rapsölproben nach Behandlung ohne/mit Zuschlagstoffen, ohne/mit Zitronensäure (20 %-ig), unter Variation der Öltemperatur während der Konditionierung

Fig. 2: Sum of contents of calcium and magnesia (E DIN EN 14538) of rapeseed oil samples after Treatment without/with added substances, without/with citric acid (20 %) with variation of oil temperature during conditioning

Temperatur (SG2, SG3, CE1, BE1, BE2, BEM) gilt für die Kieselsure nicht. Durch die Zugabe von 1,0 Gewicht-% Zitronensäure bei 45 °C Öltemperatur kann der Phosphorgehalt deutlich unter den Grenzwert von 12 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Die zusätzliche Kombination von Zitronensäure und Zuschlagstoff erscheint nur bei den Bleicherden BE1 und BE2 und der Bleicherdemischung BEM sinnvoll, um den Phosphorgehalt noch weiter abzusenken.

Einfluss auf den Summehalt an Calcium und Magnesium

Der Summehalt an Calcium und Magnesium kann in der angestellten Versuchsreihe nur mit dem Silicagel SG2 bei einer Beladung mit 1,0 Gewicht-% unter den Grenzwert von 20 mg/kg gemäß DIN V 51605 gesenkt werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe für den Summehalt an Calcium und Magnesium sind in Bild 2 dargestellt. Mit den Kieselguren KG1 und KG2, den Cellulosen CE1 und CE2 und dem Silicagel SG3 kann der Summehalt an Calcium und Magnesium in dieser Versuchsreihe nicht oder kaum beeinflusst werden. Mit dem Silicagel SG1 wird mit 1,0 Gewicht-% etwa eine Halbierung des Summehalts 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 Gewicht-% nur eine geringe Absenkung des Summehalts an Calcium und Magnesium. Der beim Parameter Phosphor erkennbar 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 festzustellen. Durch die Zugabe von 1,0 Gewicht-% Zitronensäure bei 45 °C Öltemperatur kann der Summengehalt an Calcium und Magnesium von ursprünglich 52 mg/kg auf 1,6 mg/kg gesenkt werden. Die Kombination von Zitronensäure und Zuschlagstoff hat kaum eine weiter senkende Wirkung auf den Summengehalt an Calcium und Magnesium. Der Gehalt an Magnesium lag bei allen Analysen der mit Zitronensäure behandelten Öle unterhalb der Nachweisgrenze.

Einfluss auf weitere Qualitätsparameter

Die Säurezahl als weiterer Qualitätsparameter von Rapsölkraftstoff gemäß DIN V 51605 wird aufgrund der durchgeführten Behandlungen kaum beeinflusst, der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gemäß DIN V 51605 wird allerdings in keinem Fall überschritten. Die Oxidationsstabilität wird durch die Behandlungen mit Zuschlagstoffen, mit Ausnahme von Cellulose CE1, bei einer Beladung mit 1,0 Gewicht-% tendenziell verringert. Eine geringfügige Absenkung ist teilweise auch bereits bei einer Konzentration von 0,2 Gewicht-% festzustellen (SG2, SG3, BEM). Der Wassergehalt im Öl wird durch die Zuschlagstoffe 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. Die Zugabe von Zitronensäure führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Wassergehalts. Bei der Kombination von Zitronensäure und Zuschlagstoffen resultiert dies bei Kieselgur KG1, den Silicagelen SG1 und SG2, den Bleicherden BE1 und BE2 sowie der Bleicherdemischung BEM in einem weiter erhöhten Wassergehalt, jedoch unterhalb des Grenzwertes gemäß DIN V 51605.

Kalium wurde in den Nullproben mit 3,6 und 4,0 mg/kg nachgewiesen. Die Behandlung des Öls mit den Kieselguren KG1 und KG2 beeinflusst den Kaliumgehalt nicht. Mit den Silicagelen SG1, SG2 und SG3, den Cellulosen CE1 und CE2 und den Bleicherden BE1 und BE2 verringerte sich der Kaliumgehalt geringfügig. Bei der Bleicherdemischung BEM stieg der Kaliumgehalt bei einer Beladung mit 0,2 Gewicht-% deutlich von 3,6 auf 16 mg/kg und von 4,0 auf 14 mg/kg an. Bei der Kombination von Zitronensäure und Zuschlagstoffen war Kalium im Öl in keinem Fall nachzuweisen.

Die Zugabe der Silicagele SG1 und SG2, der Bleicherden BE1 und BE2 und der Bleicherdemischung BEM führt zu einem Eintrag des Elements Natrium in das Öl auf sehr geringem Niveau. Mit der Bleicherdemischung BEM wurde bei einer Beladung mit 0,2 Gewicht-% und 25 °C Öltemperatur ein Natriumgehalt von 11 mg/kg und bei 45 °C Öltemperatur ein Natriumgehalt von 5,2 mg/kg analysiert. Bei der Kombination von Zitronensäure und Zuschlagstoffen war Natrium im Öl in keinem Fall nachzuweisen.

Weitere Elemente wie Eisen, Kupfer und Zink wurden entweder gar nicht oder in Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze der Prüfmethode in der Nullprobe oder nach der Behandlung im Öl nachgewiesen.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch den Einsatz von Zuschlagstoffen konnte im Labormaßstab eine Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsölkraftstoff erreicht werden. Das Silicagel SG2 erwies sich hierbei als besonders geeignet. Allerdings kann die Behandlung mit Zuschlagstoffen auch zu einer unerwünschten Anreicherung von Elementen wie Eisen, Kalium, Kupfer, Natrium und Zink im Öl führen. Die Verwendung von Zitronensäure ermöglicht eine vergleichsweise deutlichere Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium in Rapsölkraftstoff. Bei der Kombination von Zuschlagstoffen und Zitronensäure kann der beobachtete Eintrag der genannten Elemente über die Zuschlagstoffe vermieden werden. Im Falle der Kombination von Zitronensäure mit BE1, BE2 oder BEM wurden im Labor die besten Ergebnisse erzielt.

Die Auswirkung der Konzentration der Zuschlagstoffe 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 (Konzentration, Öltemperatur, Dauer) ist erforderlich. Weitere Untersuchungen sind geplant, um die Praxistauglichkeit solcher Verfahren zur Nachbehandlung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmöhlen zunächst im Technikum und anschließend in Feldversuchen zu prüfen.

Literatur

Bücher sind mit • gezeichnet

- [1] Deutsches Institut für Normung e.V.: (Vornorm) DIN V 51605. Kraftstoffe für pflanzenölaugliche Motoren - Rapsölkraftstoff - Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2006, 12 S.

- [2] Ebert, H., et al.: Verfahren zum Regenerieren von gebrauchten anorganischen Adsorbentien sowie Verwendung der Regenerate. Offenlegungsschrift DE 195 36 992, 1997
- [3] Flessner, U., et al.: Semi-synthetische Bleicherde. Offenlegungsschrift DE 103 24 561, 2004
- [4] Jalapoor, M.: Vergleich der Effektivität von Trisyl, Tonsil Optimum und Filtrol 160 im Hinblick auf Oxidationsstabilität und Qualität in physikalisch raffiniertem Rapsöl, GRACE Memo, 1990
- [5] Lammers, J.G., and J.W. Groeneweg: Synthetic, macroporous, amorphous alumina silica and a process for refining glyceride oil. European Patent Application EP 376 406, 1993
- [6] Morton, R. B., and F. Griselli: Stabilitäts- und Qualitätsaspekte bei der Raffination von Speiseölen mit Trisyl Silica. GRACE GmbH, Worms, 1990
- [7] • Nock, A.: Silica adsorbents for edible oil processing and environmental benefits. In: Allen, D. A., and S.P. Kochhar (Ed.): Environmental issues facing the edible oil industry. Proceedings of a conference organised by the SCI Oils & Fats Group in London, UK. PJ Barnes & Associates, Bridgwater, 1996, pp. 57-70
- [8] Pryor, J.N., J.M. Bogdanor and W.A. Welsh: Process for the removal of chlorophyll and color bodies from glyceride oils using acid-treated silica adsorbents. European Patent Application EP 295 418, 1994
- [9] • Remmele, E., B.A. Widmann und B. Wachs: Umweltverträglichkeit von Hydraulikölen auf Rapsölbasis beim Einsatz in mobilen Aggregaten sowie Möglichkeiten der Wiederverwendung, Verwertung und Entsorgung. Abschlussbericht zum Untersuchungsvorhaben. Forschungsbericht der Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag, 1997, Heft 2
- [10] Scheuermann, E.A.: Filterhilfsmittel für die Feinklärung. Die Chemische Produktion 9 (1980), H. 11, S. 44, 46, 50-51, 56
- [11] van Dalen, J.P., G.J. Lammers and D. Aldcroft: Process for refining glyceride oil. European Patent Application EP 361 622, 1995
- [12] Welsh, W.A., and Y.O. Parent: Method for refining glyceride oils using amorphous silica. European Patent Application EP 185 182, 1992
- [13] Welsh, W.A., and P.M. Parker: Method for refining glyceride oils using acid-treated amorphous silica. European Patent Application EP 234 221, 1991
- [14] • Widmann, B.A., et al.: Produktion und Nutzung von Pflanzölkraftstoffen. In: Kaltschmitt, M., und H. Hartmann (Hrsg.): Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag, Berlin, 2001, S. 537-557
- [15] Zschau, W.: Die Bleichung von Speisefetten und -ölen I. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, 95 (1993), H. 4, S. 123-126
- [16] Zschau, W.: Die Bleichung von Speisefetten und -ölen III. Fett Wissenschaft Technologie / Fat Science Technology, 97 (1995), H. 5, S. 177-182
- [17] Zschau, W.: Die Bleichung von Speisefetten und Ölen V. Zeitschrift für Wissenschaft und Technologie der Fette, Öle und Wachse, 100 (1998), H. 11, S. 513-517