

41

Berichte aus dem TFZ

Qualitätssicherung bei der dezentralen Herstellung von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605

**Absenkung der Gehalte
an Calcium, Magnesium und
Phosphor**



**Qualitätssicherung bei der dezentralen Herstellung
von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 –
Absenkung der Gehalte an Calcium,
Magnesium und Phosphor**



**Qualitätssicherung bei der dezentralen
Herstellung von Rapsölkraftstoff nach
DIN 51605 –
Absenkung der Gehalte an Calcium,
Magnesium und Phosphor**

Johannes Kastl
Josef Witzelsperger
Dr. Edgar Remmele

Titel: Qualitätssicherung bei der dezentralen
Herstellung von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 –
Absenkung der Gehalte an Calcium,
Magnesium und Phosphor

Projektleiter: Dr. Edgar Remmele
Bearbeiter und Autor: Johannes Kastl
Bearbeiter: Josef Witzelsperger
Roland Fleischmann
Ralf Werkmeister

Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten unter dem Förderkennzeichen EW/13/41 (Projektlaufzeit 01.04.2013 bis 31.12.2014) gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

© 2015
Technologie- und Förderzentrum
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 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
im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ)
Schulgasse 18, 94315 Straubing
E-Mail: poststelle@tfz.bayern.de
Internet: www.tfz.bayern.de

Redaktion: Johannes Kastl
Verlag: TFZ, Eigenverlag
Erscheinungsort: Straubing
Erscheinungsjahr: 2015
Gestaltung: Johannes Kastl

Fotonachweis: Johannes Kastl, Roland Fleischmann

Danksagung

Den Mitarbeitern der beteiligten Ölmühlen gebührt Dank für die gute Zusammenarbeit.

- Ölmühle Hohenbrunn Verwaltungs-GmbH
Stefanie Humpl, Lorenz Ballauf, Hermann Heinrich, Christian Stemmer
- Juraps GmbH
Maximilian Stadler
- MaiRa Trocknungsgesellschaft mbH
Matthäus Geiger
- MaRa Pflanzenöle GmbH & Co. KG
Andreas Sollmann

Zudem gilt unser Dank den Produzenten von Adsorbern, Filterhilfsmitteln und Zitronensäureanhydrat für die Materialbereitstellung sowie deren Mitarbeitern für ihr Interesse und ihre Unterstützung im Forschungsvorhaben.

- EP Minerals Europe GmbH & Co. KG, Rehrhofer Weg 115, 29633 Münster
Holger Grosser
- GRACE GmbH & Co. KG, In der Hollerhecke 1, 67545 Worms
Massoud Jalalpoor
- PQ EUROPE, Ankerkade 111, 6222 Maastricht, The Netherlands
Arnd Oppermann
- J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG, Holzmühle 1, 73494 Rosenberg
Dr. Stefan Neufeld
- Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Ostenrieder Straße 15, 85368 Moosburg
Dr. Klaus Schurz
- Jungbunzlauer Ladenburg GmbH, Dr.-Albert-Reimann-Str. 18, 68526 Ladenburg
Alexander Drescher
- screw-press GmbH, Alfrased 1, 84367 Reut
Gerhard Rieglsperger

Für die prompte Bearbeitung der Analysen bedanken wir uns bei der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH.

Nicht zuletzt danken wir dem Bayerischen Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten für die Förderung des Forschungsvorhabens.

Die Autoren

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	7
Abbildungsverzeichnis	9
Tabellenverzeichnis.....	13
1 Einleitung	15
2 Problemstellung	17
3 Zielstellung	19
4 Stand des Wissens.....	21
4.1 Absenkung der Elementgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor in Ölmühlen	21
4.2 Begriffsklärung	22
5 Material und Methoden	25
5.1 Qualitätsüberwachung und Begleitung der Ölmühlen.....	25
5.1.1 Vorhandene Technik in den teilnehmenden Ölmühlen.....	25
5.1.2 Periodische Beprobung der teilnehmenden Ölmühlen	26
5.2 Adsorptive Reinigung von Rapsölkraftstoff nach der Filtration	27
5.2.1 Ölchargen für Labor- und Technikumsversuche	27
5.2.2 Laborversuche zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff	29
5.2.3 Technikumsversuche zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff	31
5.2.3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Vorgehensweise	31
5.2.3.2 Auswertung der Versuche.....	33
5.2.3.3 Beschreibung der Versuchsvarianten	34
5.2.4 Statistische Auswertung.....	40
5.3 Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement	41
5.4 Handbuch zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen	41
6 Ergebnisse	43
6.1 Periodische Beprobung der Ölmühlen.....	43
6.1.1 Beprobung 2013/KW 50.....	43
6.1.2 Beprobung 2014/KW 9.....	46
6.1.3 Beprobung 2014/KW 21.....	48
6.1.4 Beprobung 2014/KW 38.....	50
6.1.5 Fazit.....	52
6.2 Laborversuche	55
6.2.1 Absenkung der Elementgehalte in Abhängigkeit von der Dosierung des Adsorbens.....	55

6.2.2	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Absenkung der Elementgehalte	57
6.2.3	Kombinationen aus Adsorbens, Filterhilfsmittel und Zitronensäureanhydrat	59
6.2.4	Fazit	61
6.3	Technikumsversuche.....	62
6.3.1	Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Filtration.....	62
6.3.1.1	Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei der Filtration	63
6.3.1.2	Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung.....	64
6.3.1.3	Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	65
6.3.2	Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Filtration	67
6.3.2.1	Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Massenstrom bei der Filtration.....	67
6.3.2.2	Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Gesamtverschmutzung	68
6.3.2.3	Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	69
6.3.3	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Filtration.....	71
6.3.3.1	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Massenstrom bei der Filtration	71
6.3.3.2	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gesamtverschmutzung	72
6.3.3.3	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	73
6.3.3.4	Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Wassergehalt	75
6.3.4	Einfluss der Ölcharge auf die Filtration.....	76
6.3.4.1	Einfluss der Ölcharge auf den Massenstrom bei der Filtration	76
6.3.4.2	Einfluss der Ölcharge auf die Gesamtverschmutzung	77
6.3.4.3	Einfluss der Ölcharge auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	79
6.3.5	Einfluss des Adsorbens auf die Filtration.....	82
6.3.5.1	Einfluss des Adsorbens auf den Massenstrom bei der Filtration	82
6.3.5.2	Einfluss des Adsorbens auf die Gesamtverschmutzung.....	83
6.3.5.3	Einfluss des Adsorbens auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	84
6.3.6	Fazit	86
6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Labor- und Technikumsversuche.....	87
7	Qualitätssicherungssystem für dezentrale Ölmühlen.....	89
	Zusammenfassung	93
	Quellenverzeichnis	95

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Versuchsplan für die Laborversuche	31
Abbildung 2:	Druckfiltrationsprüfstand zur Untersuchung des Filtrationsverhaltens	32
Abbildung 3:	Beispielhafte Auswertung eines Filtrationsversuches zur Ermittlung des Massenstroms durch den Filterkuchen	34
Abbildung 4:	Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses des Flüssigkeitsdrucks auf die Filtration und auf die Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor	35
Abbildung 5:	Versuchsvarianten zum Vergleich des Einflusses der beiden Filterhilfsmittel auf die Filtration und die Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.....	36
Abbildung 6:	Versuchsvariante zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Zitronensäure auf die Filtration und die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor	37
Abbildung 7:	Versuchsvarianten mit Ölcharge B	38
Abbildung 8:	Versuchsvarianten mit unterschiedlichen Adsorbentien	39
Abbildung 9:	Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW50	44
Abbildung 10:	Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW50.....	45
Abbildung 11:	Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW50.....	45
Abbildung 12:	Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW9	46
Abbildung 13:	Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW9.....	47
Abbildung 14:	Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW9.....	47
Abbildung 15:	Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW21	48
Abbildung 16:	Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW21.....	49
Abbildung 17:	Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW21.....	49
Abbildung 18:	Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW38	50
Abbildung 19:	Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW38.....	51
Abbildung 20:	Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW38.....	51
Abbildung 21:	Calciumgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen.....	52
Abbildung 22:	Magnesiumgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen.....	53
Abbildung 23:	Phosphorgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen.....	53

Abbildung 24: Calciumgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	55
Abbildung 25: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	56
Abbildung 26: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	56
Abbildung 27: Calciumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	57
Abbildung 28: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	58
Abbildung 29: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen	58
Abbildung 30: Calciumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen.....	60
Abbildung 31: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen.....	60
Abbildung 32: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen.....	61
Abbildung 33: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei Verwendung des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C	63
Abbildung 34: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung bei Verwendung des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C	64
Abbildung 35: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Calciumgehalt.....	65
Abbildung 36: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Magnesiumgehalt	66
Abbildung 37: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Phosphorgehalt	66
Abbildung 38: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei Verwendung der Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350	67

Abbildung 39: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung bei Verwendung der Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350	68
Abbildung 40: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Calciumgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar	69
Abbildung 41: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Magnesiumgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar	70
Abbildung 42: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Phosphorgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar	70
Abbildung 43: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Massenstrom bei der Filtration	71
Abbildung 44: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gesamtverschmutzung bei der Filtration	72
Abbildung 45: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Calciumgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350	73
Abbildung 46: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Magnesiumgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350	74
Abbildung 47: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Phosphorgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350	74
Abbildung 48: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Wassergehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350	75
Abbildung 49: Massenstrom bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit den Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar	76
Abbildung 50: Massenstrom bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 und Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar	77
Abbildung 51: Gesamtverschmutzung bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar	78
Abbildung 52: Gesamtverschmutzung bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 mit Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar	78
Abbildung 53: Calciumgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden	80

Abbildung 54: Magnesiumgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden.....	80
Abbildung 55: Phosphorgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden.....	81
Abbildung 56: Massenstrom bei der Filtration für verschiedene Adsorbentien, jeweils mit EFC 250-C als Filterhilfsmittel bei einem Druck von 0,3 bar	82
Abbildung 57: Gesamtverschmutzung bei der Filtration für verschiedene Adsorbentien, jeweils mit EFC 250-C als Filterhilfsmittel bei einem Druck von 0,3 bar	83
Abbildung 58: Calciumgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C.....	84
Abbildung 59: Magnesiumgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C.....	85
Abbildung 60: Phosphorgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C.....	85
Abbildung 61: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement — Startseite	89
Abbildung 62: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement — adsorptive Reinigung von Trübölchargen	90
Abbildung 63: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement — adsorptive Reinigung von Reinölchargen	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Beschreibung der betreuten Ölmühlen	26
Tabelle 2:	Spezifikationen der Ölpresse Monforts DD 85 G	28
Tabelle 3:	Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor sowie Gesamtverschmutzung in den Rapsölchargen A und B sowie die Grenzwerte der Norm DIN 51605 [3]	29
Tabelle 4:	Zuschlagstoffe zur adsorptiven Reinigung	30
Tabelle 5:	Spezifikationen der verwendeten Waagen	33
Tabelle 6:	Spezifikation des Drucksensors DRTR-AL	33
Tabelle 7:	Verwendete Adsorbentien	40

1 Einleitung

Bei der Herstellung von Rapsöl entsteht aus der Rapssaat zu etwa einem Drittel Rapsöl, zwei Drittel der eingesetzten Masse entfallen auf das Koppelprodukt Rapspresskuchen. Der Presskuchen ist ein hochwertiges, eiweißreiches Futtermittel und kann in der Tierernährung verwendet werden. Hierdurch kann auf den Import von u. U. gentechnisch verändertem Sojaschrot aus Übersee verzichtet werden, was sowohl im Sinne des Klimaschutzes als auch im Hinblick auf die Versorgung mit heimischen Futtermitteln positiv zu bewerten ist. Rapsöl als nicht wassergefährdender Kraftstoff ist für den Einsatz in umweltsensiblen Bereichen wie z. B. der Land- und Forstwirtschaft prädestiniert. Die Unabhängigkeit von Dieselimporten aus instabilen Regionen trägt zur Sicherung der Nahrungsversorgung in Deutschland bei. Somit sind beste Voraussetzungen für ein Wirtschaften in regionalen Stoffkreisläufen mit hoher regionaler Wertschöpfung gegeben. Die Rückerstattung der Energiesteuer auf Rapsölkraftstoff in voller Höhe von 45,00 ct/l für Betriebe der Land- und Forstwirtschaft bietet einen zusätzlichen Anreiz, Rapsölkraftstoff auf dem eigenen Betrieb in land- und forstwirtschaftlichen Arbeitsmaschinen zu verwenden.

Zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in serienmäßig pflanzenöltauglichen Maschinen oder zum Betrieb mit auf Rapsölkraftstoff umgerüsteten Motoren liegen umfangreiche Erfahrungen vor. Diese zeigen, dass beim Betrieb mit normgerechtem Kraftstoff eine hohe Betriebssicherheit erreicht werden kann. Von den Nutzern von Rapsölkraftstoff werden wie bei der Verwendung von Dieselmotoren eine hohe Betriebssicherheit der pflanzenöltauglichen Motoren und die Einhaltung gesetzlicher Emissionsgrenzwerte erwartet. Um diese Anforderungen auch bei zukünftigen Verschärfungen der Abgasgesetzgebung erfüllen zu können, ist eine aufeinander abgestimmte Weiterentwicklung der Motorentechnik und der Kraftstoffqualität erforderlich.

Die Anforderungen an die Kraftstoffqualität von Rapsöl sind in der deutschen DIN-Norm DIN 51605 [3] festgelegt. Mit fortschreitender Entwicklung der Dieselmotoren und bei vermehrtem Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen aufgrund der stetig strenger werdenden Abgasgesetzgebung wird die Reduzierung ablagerungs- und aschebildender Elemente, wie zum Beispiel Phosphor, Calcium und Magnesium im Rapsölkraftstoff immer wichtiger. Diese Elemente können zu Schäden im Motor und zur Verringerung der Wirksamkeit von Abgasnachbehandlungseinrichtungen wie Oxidationskatalysatoren, SCR-Systemen oder Dieselpartikelfiltern führen.

Aus diesem Grund wurden die in der DIN-Norm festgelegten Grenzwerte für die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor zum 01.01.2012 weiter verschärft. Die Einhaltung der neuen Grenzwerte ist in großen industriellen Anlagen in der Regel möglich. Damit dezentrale Ölgewinnungsanlagen auch künftig normkonformen Rapsölkraftstoff herstellen und vermarkten können, sind jedoch geeignete Verfahren zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff zur Reduzierung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor erforderlich.

2 Problemstellung

Aus der Literatur [7] [8] ist bekannt, dass die Elemente Calcium, Magnesium und Phosphor im motorischen Betrieb durch Ablagerungsbildung zu Problemen führen können. Speziell im Einspritzsystem haben bereits geringfügige Veränderungen der Querschnitte durch Ablagerungen gravierenden Einfluss auf die Qualität der motorischen Verbrennung des Kraftstoffs [12].

In zunehmendem Maße ist die Nutzung von Abgasnachbehandlungssystemen auch in Arbeitsmaschinen der Land- und Forstwirtschaft notwendig, um die immer strengeren Abgasgrenzwerte zuverlässig einhalten zu können. Derartige Systeme reagieren empfindlich selbst auf geringe Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor, da diese Elemente durch Aschebildung die physische Oberfläche blockieren oder die katalytische Wirkung der Grenzflächen herabsetzen können („Katalysatorvergiftung“). Dies erhöht die Dringlichkeit, die Gehalte dieser Elemente in Rapsölkraftstoff stärker zu reduzieren.

In der seit 2010 gültigen DIN-Norm 51605 [3] sind daher deutlich niedrigere Grenzwerte für die Elementgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor in Rapsölkraftstoff festgelegt worden, die seit 01.01.2012 Gültigkeit besitzen. So sind nur noch Öle mit Gehalten von weniger als 3 mg/kg Phosphor als Kraftstoff konform nach DIN 51605. Bei Calcium und Magnesium wurde der bisherige Summengrenzwert von 20 mg/kg durch Grenzwerte von jeweils 1 mg/kg ersetzt [3].

Verfahren zur adsorptiven Reinigung sind noch nicht bei allen dezentralen Ölmühlen etabliert. Mit den adsorptiven Verfahren, die sich zum Teil wesentlich voneinander unterscheiden, werden häufig noch nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt. Zusammenhänge und Wechselwirkungen sind noch nicht hinreichend bekannt.

Weitere Aufarbeitungsmöglichkeiten für Fehlchargen, d. h. einzelne Chargen, die nicht den gewünschten Anforderungen entsprechen, sind noch nicht näher untersucht worden.

3 Zielstellung

Ein Ziel des Vorhabens ist es, die in dezentralen Ölmühlen angewandten Verfahren zu dokumentieren und ihre Praktikabilität zu untersuchen. Dazu sollen drei bis fünf dezentrale Ölmühlen unterschiedlicher Größe in Bayern bei der Umsetzung bzw. der Einführung adsorptiver Reinigungsverfahren begleitet werden.

Ein weiteres Ziel im Vorhaben ist es, nach Produkten zu recherchieren, die eine fallweise Behandlung von Ölchargen mit Elementgehalten oberhalb der Grenzwerte ermöglichen. Anhand der gefundenen Produkte soll die adsorptive Reinigung von Fehlchargen hinsichtlich der Absenkung der Elementgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor unter die Grenzwerte der DIN 51605 überprüft werden. Hierzu sind Versuche im Labor angedacht, bei denen die grundsätzliche Tauglichkeit der Produkte zur Absenkung der Elementgehalte untersucht und geeignete Konzentrationen von Adsorbentien und Filterhilfsmitteln bestimmt werden sollen. Zudem soll die Anwendung von pulverförmigem Zitronensäureanhydrat überprüft werden, welche die Probleme mit dem Wassereintrag ins Öl bei Verwendung wässriger Zitronensäurelösungen vermeiden soll [11].

Erfolg versprechende Maßnahmen sollen anschließend in Technikumsversuchen eingehender untersucht werden. Hierbei sollen Einflussgrößen wie z. B. der Flüssigkeitsdruck bei der Filtration variiert werden, wobei wiederum Kombinationen aus Adsorbens und Filterhilfsmittel mit und ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat verwendet werden.

Neben der regelmäßigen Überwachung der Ölqualität der beteiligten Ölmühlen sollen Qualitätssicherungsmaßnahmen erarbeitet werden, um die Einhaltung der Grenzwerte zu garantieren. Hierzu ist auch die Erfassung der bereits vorhandenen Dokumentations- und Qualitätssicherungsmaßnahmen bei den Ölmühlen vorgesehen. Diese Qualitätssicherungsmaßnahmen sollen in das bestehende Excel-Tool [10] zur Dokumentation des Ölmühlenbetriebs integriert werden. Zudem sollen in einer Handreichung die Informationen zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff in kompakter und leicht verständlicher Form zusammengefasst werden, um die Einführung von Systemen zur adsorptiven Reinigung und die Einbindung in bestehende Qualitätssicherungssysteme zu erleichtern.

4 Stand des Wissens

4.1 Absenkung der Elementgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor in Ölmühlen

Die Herstellung von Rapsölkraftstoff ist bei REMMELE (2009) [9] beschrieben. Die Möglichkeiten zur Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor sind, abhängig von der Verarbeitungskapazität und dem Ölgewinnungsverfahren der Ölmühle, unterschiedlich aufwendig. In großen industriellen Anlagen, die eine Heißpressung mit anschließender Extraktion des Presskuchens z. B. mit Hexan einsetzen, erfolgt zur Einhaltung der Grenzwerte der DIN 51605 eine Vollraffination, da im Zuge der Maximierung der Ölausbeute ein Trüböl mit hohen Gehalten an unerwünschten Inhaltsstoffen erzeugt wird.

In industriellen Ölmühlen ist der Einsatz von Bleichungs-, Entschleimungs- und weiteren Raffinationsverfahren mit den damit verbundenen Investitionskosten wirtschaftlich sinnvoll, da die deutlich höhere Ölausbeute die zusätzlichen Kosten aufwiegt. Hier ist die Absenkung von Calcium-, Magnesium- und Phosphorgehalten Stand der Technik. In kleineren, dezentralen Ölmühlen wird hingegen eine Kaltpressung ohne Lösungsmittel-extraktion und Raffination durchgeführt. Hier wird bereits bei Rohstoffauswahl und Pressung auf bestmögliche Qualität optimiert, auch wenn dies Einbußen bei der Ölausbeute zur Folge hat. Allerdings kann so der Technikeinsatz minimiert und die Komplexität des Verfahrens reduziert werden. Eine ausführliche Darstellung des Stands des Wissens zur Raffination erfolgt bei WITZELSPERGER und REMMELE (2009) [11].

Während die bis 2011 geltenden Grenzwerte auch in dezentralen Anlagen bei Beachtung der Empfehlungen [9], z. B. hinsichtlich der Verarbeitung ausschließlich reifer Saat und korrekter Einstellung der Ölpreße, in der Regel erreicht werden konnten, erfordern die strengeren Grenzwerte zusätzliche Verfahrensschritte im Produktionsprozess. In dezentralen Anlagen erfolgt die Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor meist durch Behandlung des Trüböls, d. h. direkt nach der Pressung [4]. Die hierzu verfügbaren Verfahren zur Reduzierung der Elementgehalte in Rapsölkraftstoff waren bereits Gegenstand früherer Forschungsvorhaben am Technologie- und Förderzentrum [11]. Die für die Reduzierung der Gehalte verwendeten Zuschlagstoffe werden direkt in den Trüböltank gegeben und bei der Filtration zur Entfernung der Trübstoffe aus dem Öl mit entfernt. Durch die Verweilzeit des Öls im Trüböltank, die meist im Bereich einiger Stunden liegt, ist eine ausreichende Kontaktzeit des Adsorbens zum Öl gegeben. Zudem liegt die Temperatur des Öls aufgrund der Wärmebildung während des Pressvorgangs über der normalen Raumtemperatur, was sich positiv auf die Reduzierung der Elementgehalte auswirkt. Die im Trüböl enthaltenen Feststoffpartikel nehmen außerdem Einfluss auf den Filtrationsvorgang, der meist als Anschwemmfiltration in einer Kammerfilterpresse oder einem Vertikaldruckplattenfilter realisiert wird.

Die Firma Waldland-Vermarktungsgesellschaft mbH hat im Jahr 2007 ein Verfahren zum Patent angemeldet, das auf der Zugabe von Tonmineral zum Trüböl mit anschließender Anschwemmfiltration basiert [4]. Das Patent wurde gegen Ende des vorliegenden For-

schungsvorhabens am 17.09.2014 erteilt. Aufbauend auf diesem Patent bietet die Firma Waldland eine Systemlösung an, die in Ölmühlen zur Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor eingesetzt werden kann.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff“ [11] wurden am Markt verfügbare Produkte recherchiert und in Labor- und Technikumsversuchen untersucht. Es wurden Empfehlungen erarbeitet, in welchen Konzentrationen die untersuchten Produkte einzusetzen sind, um eine ausreichende Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor zur Einhaltung der DIN 51605 zu erzielen. Die besten Ergebnisse zur Absenkung der Gehalte an Phosphor, Calcium und Magnesium wurden mit dem Adsorbens Tonsil 9191 FF in einer Konzentration von 1,0 Masse-% in Kombination mit wässriger Zitronensäure (40%ig, 0,175 Masse-%) und dem Filterhilfsmittel Cellulose (Konzentration 1,4 Masse-%) erzielt [11]. In den Laborversuchen wurde eine starke Absenkung durch Nutzung der Silicagele Trisyl und Trisyl 300 in einer Konzentration von 5,0 Masse-% beobachtet, jedoch wurden auch negative Auswirkungen auf die Parameter Säurezahl, Oxidationsstabilität und Wassergehalt festgestellt.

Die genannten Empfehlungen basieren auf der Behandlung von Trüböl. Inwiefern sich die Konzentrationen bei der adsorptiven Reinigung von Reinöl, d. h. Öl nach der Filtration, eignen, war nicht Gegenstand der Untersuchungen.

Aufgrund der angespannten wirtschaftlichen Lage vieler Ölmühlen [6] ist der Anteil an Kraftstoff an der Gesamtproduktion stark rückläufig. Angesichts dieser Entwicklung rückt die chargenweise Behandlung bereits filtrierter Reinölchargen, deren Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor nicht den Anforderungen der DIN 51605 entsprechen, in den Fokus. Erfahrungswerte oder Untersuchungen hierzu sind zum gegenwärtigen Zeitpunkt jedoch nicht bekannt.

4.2 Begriffsklärung

Die zur Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor eingesetzten Produkte werden als Zuschlagstoff bezeichnet. Bei den Zuschlagstoffen kann unterschieden werden in die adsorptiv wirkenden Zuschlagstoffe, die als Adsorbens oder Adsorbentien bezeichnet werden, und Säuren, die zur Entschleimung dienen. Bei den Adsorbentien, zu denen z. B. Bleicherden oder Silicagele zählen, werden die zu entfernenden Elemente an der Grenzfläche, d. h. der Oberfläche zwischen Öl und Feststoff, adsorptiv gebunden. Bei der Filtration werden die pulverförmigen Adsorbentien aus dem Öl entfernt, wobei die adsorbierten Elemente und Verbindungen ebenfalls mit abgetrennt werden.

Beim Einsatz von Säuren kommt es zu einer Fällung der Phospholipide. Die Fällungsprodukte können durch Filtration aus dem Öl entfernt werden. Dabei kann die Zugabe der Zitronensäure als wässrige Lösung erfolgen [11]. Hierbei besteht jedoch die Problematik des Eintrags von Wasser in den Kraftstoff, was zur Überschreitung des Grenzwert-

tes von 750 mg/kg nach DIN 51605 [3] führen kann. Mittlerweile wird in der Praxis die Zugabe der Zitronensäure als pulverförmiges Zitronensäureanhydrat erprobt.

Während Adsorbentien oder Säuren für die eigentliche Absenkung der Elementgehalte verantwortlich sind, dienen Filterhilfsmittel zur Unterstützung der Filtration, indem sie den Aufbau eines permeablen Filterkuchens unterstützen. Gleichwohl können Filterhilfsstoffe auch in geringem Umfang zur Absenkung der Elementgehalte beitragen.

Im Weiteren wird der Begriff adsorptive Reinigung stellvertretend für die Behandlung von Ölen verwendet, da Filterhilfsmittel und zitronensäurebasierte Zuschlagstoffe meist in Kombination mit einem Adsorbens eingesetzt werden.

5 Material und Methoden

Die Arbeiten im vorliegenden Forschungsvorhaben gliedern sich in zwei Teile. Den ersten Teil bilden Arbeitsschwerpunkte zur Beratung, Begleitung und Qualitätsüberwachung von vier bayerischen dezentralen Ölmühlen.

Den zweiten Teil bilden die durchgeführten Labor- und Technikumsversuche. Wie in Abschnitt 2 dargelegt ist es Ziel dieser Versuche, Erfahrungen zur adsorptiven Reinigung von Reinölchargen sowie zur Nutzung pulverförmigen Zitronensäureanhydrats zu sammeln.

Zunächst wird auf die in den Ölmühlen vorhandene Technik und die zur adsorptiven Reinigung verwendeten Zuschlagstoffe näher eingegangen.

5.1 Qualitätsüberwachung und Begleitung der Ölmühlen

Ein Schwerpunkt des Forschungsvorhabens ist es, den Einsatz adsorptiver Reinigungsmaßnahmen in der Praxis zu begleiten, um daraus Handlungsempfehlungen und Qualitätssicherungsmaßnahmen abzuleiten. Zu diesem Zweck werden in vier bayerischen dezentralen Ölmühlen die vorhandenen Qualitätssicherungsmaßnahmen und Abläufe dokumentiert.

5.1.1 Vorhandene Technik in den teilnehmenden Ölmühlen

Die im Forschungsvorhaben begleiteten Ölmühlen sowie Einzelheiten zur jeweils eingesetzten Technik sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Ölmühle 1

In Ölmühle 1 kommt ein Produkt „Ölreiniger“ zum Einsatz. Die Zusammensetzung des Produkts ist nicht bekannt. Die Dosierung erfolgt manuell, periodisch über den Tag verteilt.

Ölmühle 2

Ölmühle 2 setzt eine Kombination aus Adsorbens und Zitronensäureanhydrat ein, die zweimal täglich per Hand zugegeben wird. Die Zugabe wird auf die Taktzeiten des Filters abgestimmt. Die Ölmühle produziert nur geringe Mengen an Rapsölkraftstoff nach DIN 51605, daher wird nicht kontinuierlich nachbehandelt.

Ölmühle 3

Ölmühle 3 ist erst im Laufe des Vorhabens mit einer Systemlösung der Fa. Waldland ausgestattet worden. Die Zudosierung des zum System gehörenden Adsorbens „Obefil“

erfolgt per Dosierschnecke, die in die Systemlösung eingebunden ist. Auch in Ölmühle 3 findet eine adsorptive Reinigung nur chargenweise statt.

Ölmühle 4

Bei Ölmühle 4 wird ein selbst entwickeltes System zur adsorptiven Reinigung eingesetzt, bei dem Adsorbens und Zitronensäureanhydrat jeweils per Dosierschnecke zugegeben werden.

Tabelle 1: Beschreibung der betreuten Ölmühlen

Bezeichnung	Ölmühle 1	Ölmühle 2	Ölmühle 3	Ölmühle 4
Ölmühle	Ölmühle Hohenbrunn Verwaltungs-GmbH	MaiRa Trocknungs-gesellschaft GmbH	Juraps GmbH	Mara Pflanzenöle GmbH & Co. KG
Sitz	82515 Wolfratshausen	84140 Gangkofen	92360 Mühlhausen	96275 Marktzeuln
Maximaler Saatchdurchsatz der Presse	500 kg/h	800 kg/h	800 kg/h	1.800 kg/h
Adsorptive Reinigung	ja	ja	Inbetriebnahme im Winter 2013/14	ja
Adsorbens	„Ölreiniger“	Tonsil 9191 FF	Obefil	Tonsil 9191 FF
Filterhilfsmittel	kombiniert mit Adsorbens	nein		nein
Zitronensäure	nein	Anhydrat		Anhydrat
Art der Zudosierung	manuell	manuell	Dosierschnecke	Dosierschnecke
Systemlösung	nein	nein	ja	nein
Anbieter der Systemlösung	–	–	Fa. Waldland	–

5.1.2 Periodische Beprobung der teilnehmenden Ölmühlen

Von besonderem Interesse bei der Untersuchung der Umsetzung adsorptiver Reinigungsmaßnahmen ist die Kontrolle der Wirksamkeit der genannten Maßnahmen. Speziell die Abstimmung der Konzentrationen der eingesetzten Zuschlagstoffe mit der Ausgangsqualität des Truböls ist von großer Bedeutung für den Erfolg der adsorptiven Reinigung. Hier kann es durch Schwankungen der Ausgangsqualität, z. B. bei wechselnden Rapssaatchargen, oder durch Veränderungen an den Presseneinstellungen zu unter-

schiedlichen Behandlungserfolgen kommen. Um die Ölmühlen bei der Umsetzung bzw. Einführung der adsorptiven Reinigung zu unterstützen, sind periodische Beprobungen über die gesamte Projektlaufzeit vorgesehen.

Hierzu wird ein Volumen von 5 l Trüböl direkt nach der Presse entnommen, um die Kontamination mit eventuell im Trüböltank verbliebenen Resten früher eingesetzter Adsorbentien auszuschließen. Die Trübölproben werden im Labor des Technologie- und Förderzentrums vakuumfiltriert, um die Trübstoffe aus dem Öl zu entfernen. Nach der Kontrolle der Gesamtverschmutzung, die ebenfalls im Labor des TFZ durchgeführt wird, werden die Proben zur Analyse auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor an ein Analyselabor versandt.

Um den Behandlungserfolg dokumentieren zu können, wird parallel zur Trübölprobe eine Reinölprobe mit einem Volumen von 400 ml entnommen. Dieses Öl hat die Fest-Flüssig-Trennung in der Ölmühle durchlaufen und entspricht der Qualität, die von der Ölmühle verkauft würde. Hier werden ebenfalls die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor analysiert.

Geplant waren vierteljährliche Beprobungen der vier Ölmühlen. Im Projektzeitraum wurde von allen vier Ölmühlen jedoch nur chargenweise Kraftstoff nach DIN 51605 produziert, weshalb in drei der vier Ölmühlen keine kontinuierliche adsorptive Reinigung stattfand. Eine Beprobung konnte daher nur zu Zeitpunkten erfolgen, an denen Kraftstoff produziert wurde. Das ursprünglich vorgesehene vierteljährliche Beprobungsintervall konnte daher nicht eingehalten werden.

5.2 Adsorptive Reinigung von Rapsölkraftstoff nach der Filtration

Um Erfahrungen zur adsorptiven Reinigung von Reinölchargen zu sammeln, werden Labor- und Technikumsversuche durchgeführt. Zunächst wird im Labor die grundsätzliche Eignung der Zuschlagstoffe geprüft, insbesondere die Verwendung des pulverförmigen Zitronensäureanhydrats. Zudem sollen für die verwendete Ölcharge (siehe Abschnitt 5.2.1) geeignete Konzentrationen an Adsorbens, Filterhilfsmittel und Zitronensäureanhydrat ermittelt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt, um den Einfluss der Zuschlagstoffe, der Ausgangsgehalte des Öls und der Prozessparameter auf Massenstrom, Gesamtverschmutzung und die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor zu untersuchen.

5.2.1 Ölchargen für Labor- und Technikumsversuche

Für die Labor- und Technikumsversuche wird Öl mit Gehalten an Calcium, Magnesium und Phosphor über den Grenzwerten nach DIN 51605 [3] benötigt, um die Absenkung der Elementgehalte durch die adsorptive Reinigung untersuchen zu können. Um die Wirksamkeit der Zuschlagstoffe in Abhängigkeit von den Ausgangsgehalten zu ermitteln, werden zwei verschiedene Chargen mit unterschiedlichen Ausgangsgehalten verwendet.

Beide Chargen werden am Technologie- und Förderzentrum speziell für die Versuche produziert. Hierzu wird eine Schneckenpresse Monforts „DD 85 G“ verwendet, Details zeigt Tabelle 2. Es handelt sich um eine Seiherschneckenpresse, die mit zwei Presseinheiten ausgestattet ist, die jeweils aus einer Pressschnecke, einem Presszylinder und einem Presskopf mit Düse bestehen. Durch Nutzung beider Presseinheiten kann ein Durchsatz von bis zu 70 kg Saat pro Stunde erreicht werden.

Die Presse ist mit einem Drehstrom-Asynchronmotor ausgestattet, der in zwei Geschwindigkeitsstufen betrieben werden kann. So kann die Drehzahl der Schnecken, und damit der Durchsatz, stufenlos von 10 bis 48 min⁻¹ bzw. 20 bis 95 min⁻¹ variiert werden.

Tabelle 2: Spezifikationen der Ölpresse Monforts DD 85 G

Typ	Monforts DD 85 G
Hersteller	Monforts IBG, Mönchengladbach
Antrieb	Drehstrom-Asynchronmotor, polumschaltbar
Anzahl der Stufen des Motors	2
Getriebeuntersetzung	7:1
Anzahl der Pressschnecken	2
Durchsatz	25 bis 140 kg/h
Drehzahl der Pressschnecken	10 bis 48 min ⁻¹ , einstellbar (Stufe 1) 20 bis 95 min ⁻¹ , einstellbar (Stufe 2)
Elektrische Leistungsaufnahme	2,4 kW (Stufe 1) 3,1 kW (Stufe 2)
Pressschnecken	Typ R8
Gewindesteigung der Pressschnecken	24 mm / Schneckenwindung

Nach der Pressung erfolgt die Reinigung des erzeugten Öls mithilfe von Kerzenfiltern und einem Einschichtenfilter.

Ziel ist es, nicht normkonforme Ölchargen mit geringfügig bzw. deutlich über den Grenzwerten der Norm DIN 51605 [3] liegenden Gehalten an Calcium, Magnesium und Phosphor zu erzeugen. Einzelheiten zu den beiden produzierten Ölchargen sind in den nächsten Abschnitten sowie in Tabelle 3 aufgeführt.

Ölcharge A

Das Öl der Charge A weist Elementgehalte auf, die geringfügig über den Grenzwerten der Norm DIN 51605 [3] liegen. Nur der Gehalt an Calcium liegt bereits im unbehandelten Öl unter dem Grenzwert.

Die zur Herstellung der Charge A verwendete Rapssaat stammt aus der Ernte 2013 und wurde über den örtlichen Agrarhandel bezogen. Details zu den Elementgehalten und der Gesamtverschmutzung der Ölcharge A enthält die nachstehende Tabelle 3.

Ölcharge B

Ölcharge B wird aus Saat des Jahrgangs 2009 hergestellt. Diese Charge weist deutlich über den Grenzwerten der Norm DIN 51605 [3] liegende Elementgehalte an Calcium und Phosphor auf, auch hier liegt der Gehalt an Magnesium unter dem Grenzwert nach DIN 51605 [3]. Um derart hohe Elementgehalte erzielen zu können, wurde bewusst ein deutlich über dem Grenzwert liegender Wert für die Gesamtverschmutzung in Kauf genommen. Inwiefern ein Einfluss der höheren Gesamtverschmutzung auf die Filtration existiert, soll in den Technikumsversuchen untersucht werden.

Tabelle 3: Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor sowie Gesamtverschmutzung in den Rapsölchargen A und B sowie die Grenzwerte der Norm DIN 51605 [3]

Parameter	Messmethode	Ölcharge A	Ölcharge B	Grenzwert nach DIN 51605	Einheit
Calciumgehalt	DIN 51627-6	6,3	11,9	1,0	mg/kg
Magnesiumgehalt	DIN 51627-6	0,8	0,5	1,0	mg/kg
Phosphorgehalt	DIN 51627-6	4,1	6,9	3,0	mg/kg
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	12	40	24	mg/kg

5.2.2 Laborversuche zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff

Für die Laborversuche werden das in früheren Untersuchungen [11] verwendete Adsorbens Tonsil 9191 FF und das Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C verwendet. Zusätzlich wird Zitronensäure in fester Form, als Zitronensäureanhydrat, untersucht. Bei Verwendung wässriger Zitronensäurelösungen im genannten Forschungsvorhaben kam es zu einem Wassereintrag ins Öl, sodass der Grenzwert von 750 mg/kg überschritten wurde. Durch Zugabe der Zitronensäure in Pulverform soll diese Problematik vermieden werden.

Tabelle 4: Zuschlagstoffe zur adsorptiven Reinigung

Produktbezeichnung	Hersteller	Typ
Tonsil 9191 FF	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH	Adsorbens (Bleicherde)
Filtracel EFC 250-C	J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co KG	Filterhilfsmittel (Zellulose)
Zitronensäure Feinpulver F 0001	Jungbunzlauer Austria AG	Säure zum Entschleimen (Zitronensäureanhydrat)

Die zu untersuchenden Kombinationen aus Adsorbens, Filterhilfsmittel und gegebenenfalls Zitronensäureanhydrat werden in das zu behandelnde Probenvolumen (200 ml) eingerührt. Die Probe wird unter ständigem Rühren für eine Dauer von 30 min konditioniert und dabei auf 25 °C temperiert. Anschließend erfolgt die Fest-Flüssig-Trennung analog zu früheren Untersuchungen [11]. Die Probe wird gleichmäßig auf vier Zentrifugenröhrchen verteilt, 20 min zentrifugiert (5.000 min^{-1}) und anschließend bei Raumtemperatur (25 °C) filtriert. Hierbei wird der Inhalt der vier Zentrifugenröhrchen per Vakuumfiltration über dieselbe Membran gefiltert. Für die Vakuumfiltration werden Filtermembrane der Firma Whatman verwendet (Durchmesser 90 mm, Porengröße 0,8 μm , Material Zellulosenitrat).

Die filtrierte Probe wird auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor analysiert. Für jede Kombination wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt und im Labor analysiert. Für die Auswertung werden der Mittelwert der drei Bestimmungen und die Standardabweichung als Vergleichskriterium herangezogen.

Den Versuchsplan für die Laborversuche zeigt Abbildung 1. Als Ausgangspunkt der Untersuchungen dienen die Konzentrationen von 0,5 und 1,0 Masse-% Tonsil 9191 FF und 2,0 Masse-% Filtracel EFC 250-C.

Es werden sowohl Kombinationen aus Adsorbens und Filterhilfsstoff als auch Varianten ohne Filterhilfsstoff untersucht. Neben der Variation der Adsorbenskonzentration (0,5 Masse-%, 1,0 Masse-%, 1,5 Masse-%, 2,0 Masse-%) werden Versuche durchgeführt, bei denen zusätzlich Zitronensäureanhydrat verwendet wird. Die Konzentration entspricht jeweils einem Zehntel der Adsorbens-Konzentration, mit Ausnahme der Variante mit einer Adsorbenskonzentration von 0,5 Masse-%. Hier soll versucht werden, die geringere Adsorbenskonzentration durch Zugabe von 0,1 Masse-% Zitronensäureanhydrat zu kompensieren.

Um den Einfluss der Zitronensäure zu untersuchen, werden Varianten ohne Adsorbens durchgeführt, sowohl mit als auch ohne gleichzeitige Zugabe des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C.

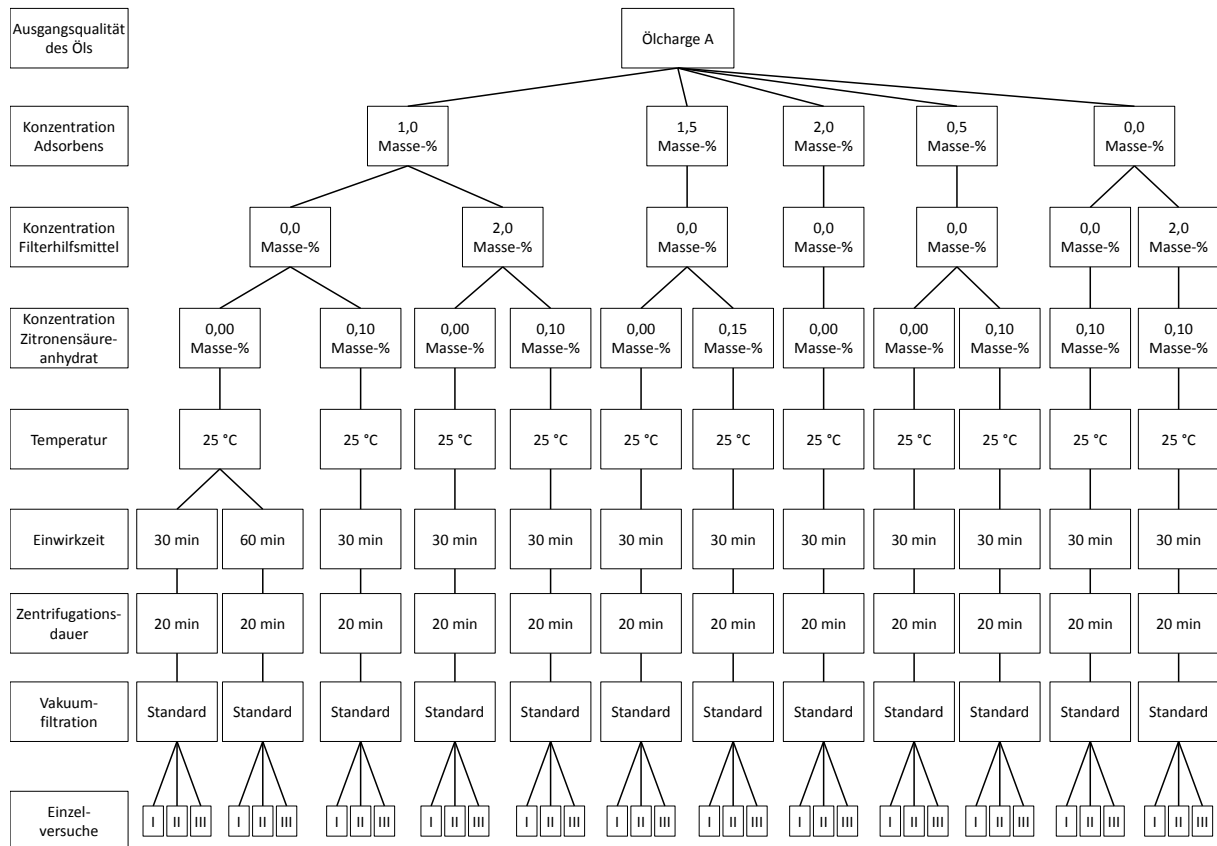


Abbildung 1: Versuchsplan für die Laborversuche

5.2.3 Technikumsversuche zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff

Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche, bei denen Fragen zu Wirksamkeit und Konzentration im Fokus stehen, werden Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt, bei denen neben der Absenkung der Elementgehalte auch die Auswirkungen auf den Filtrationsvorgang untersucht werden können. Zudem können hier Einflussgrößen wie der Druck, mit dem die Filtration erfolgt, variiert werden.

5.2.3.1 Beschreibung des Versuchsaufbaus und der Vorgehensweise

Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2 zu sehen.

Vor Versuchsbeginn werden die Zuschlagstoffe bei Raumtemperatur in ein Volumen von 3 l Öl eingebracht und durch beständiges Rühren für eine Dauer von 30 min in Schwebelage gehalten. Nach dieser Konditionierungsphase wird die Fest-Flüssig-Suspension, bestehend aus Rapsölkraftstoff und den pulverförmigen Zuschlagstoffen, in den Vorratsbehälter überführt.

Der eigentliche Versuchsaufbau besteht aus einem Vorratsbehälter mit einem Volumen von 2,5 l, aus dem mittels einer Pumpe das Öl mit den Zuschlagstoffen bei geöffneter Entlüftung in ein Schauglas aus Plexiglas gefördert wird. Im Inneren dieses Schauglases befindet sich ein Filtergewebe (Teflon, Durchmesser 142 mm, Porengröße 0,4 mm), auf

dem sich ein Filterkuchen aufbauen kann. Der Filterkuchen besteht aus den ins Öl eingebrachten Feststoffen Adsorbentien und Filterhilfsmittel.

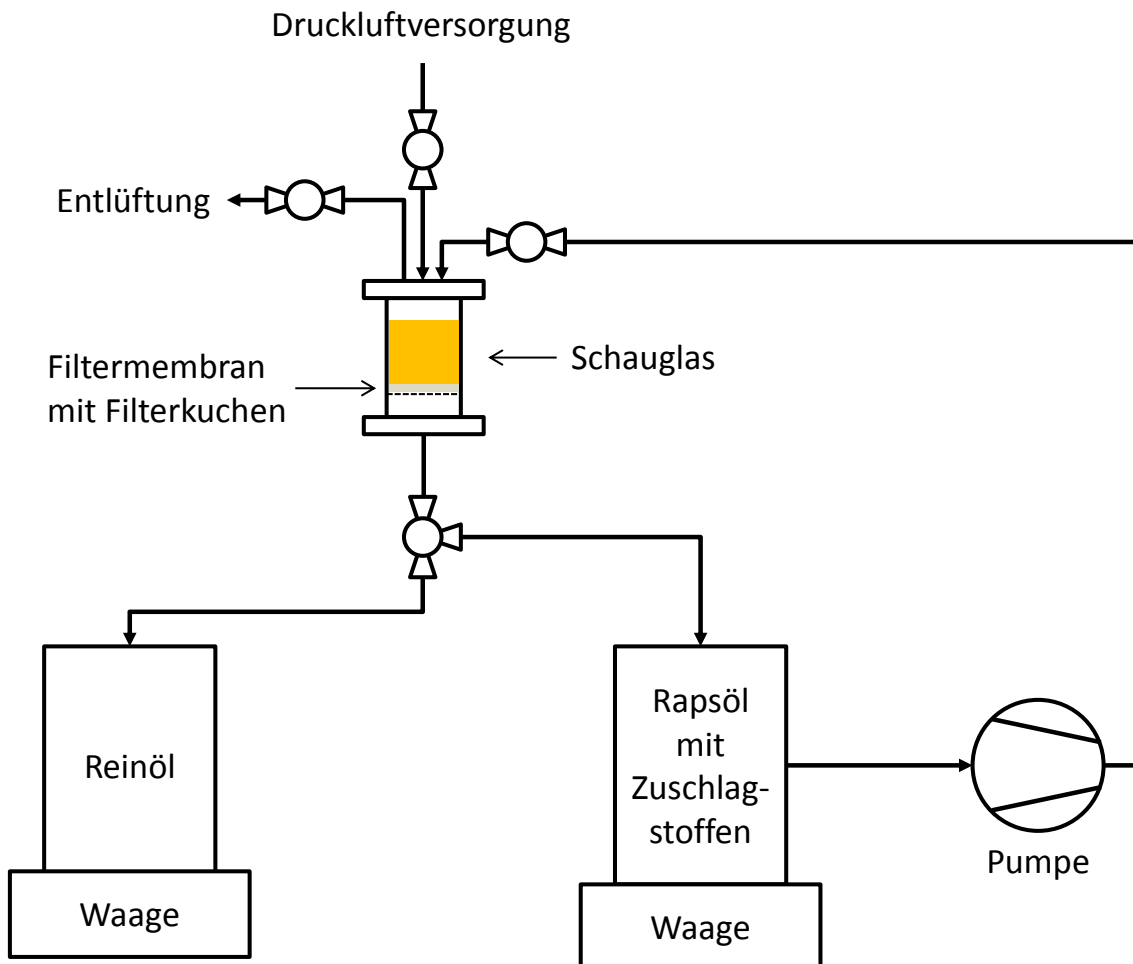


Abbildung 2: Druckfiltrationsprüfstand zur Untersuchung des Filtrationsverhaltens

Zu Beginn wird das Öl im Kreis gepumpt, d. h. es wird aus dem Schauglas zurück in den Vorratsbehälter geleitet. Diese Phase wird als „Anschwemmung“ bezeichnet. Die Dauer dieser Phase ist abhängig von den verwendeten Zuschlagstoffen und deren Konzentrationen. Mit sich aufbauendem Filterkuchen sinkt der Durchfluss durch diesen, sodass das Flüssigkeitsniveau im Schauglas steigt. Bei Erreichen einer festgelegten Marke wird die Entlüftung geschlossen und die Pumpe abgestellt. Durch Beaufschlagen des Versuchsaufbaus mit Druckluft wird das im Schauglas befindliche Öl durch den Filterkuchen gefördert. Nach Beginn der Druckfiltration über Druckluft wird das Öl aus dem Schauglas für weitere 5 min zurück in den Vorratsbehälter gefördert. Dies erlaubt das Ausschwemmen von Rückständen aus den Leitungen nach dem Filtergewebe in den Vorratsbehälter. Anschließend wird das Filtrat in den Auffangbehälter geleitet, dessen Masse kontinuierlich erfasst wird.

5.2.3.2 Auswertung der Versuche

Jede Variante wird insgesamt drei Mal durchgeführt. Das Filtrat jedes Durchgangs wird im Labor auf die Gesamtverschmutzung untersucht. Falls die Probe den Ablehnungsgrenzwert für die Gesamtverschmutzung nach DIN 51605 einhält, wird sie auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor analysiert. Falls die Gesamtverschmutzung über dem Grenzwert liegt, wird der Versuch wiederholt. Sofern Schwankungen der Massenströme oder sonstige Unregelmäßigkeiten auffallen, wird der Versuch ebenfalls wiederholt.

Die kontinuierliche Aufzeichnung der Masse der beiden Behälter sowie des Drucks im Inneren des Schauglases erfolgt mittels der Software Labview®. Details zu den beiden verwendeten Waagen sind in Tabelle 5 zu finden, die Spezifikation des Drucksensors ist Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 5: Spezifikationen der verwendeten Waagen

Hersteller	Mettler-Toledo	PESA
Wägebrücke	KB60.2	BR2.2
Terminal	ICS429d	BR100
Wägebereich	0–60 kg	0,5–60 kg
Ablesbarkeit	1 g	1 g

Tabelle 6: Spezifikation des Drucksensors DRTR-AL

Hersteller	B+B Sensors
Typenbezeichnung	DRTR-AL-10V-A10B
Messbereich	0 bis 10 bar
Restfehler Linearität / Hysterese	$< \pm 0,4 \%$ FS
Temperatur Einsatzbereich	–40 bis +80 °C
Messsignal	0 bis 10 V

Durch grafische Auftragung der Masse des Filtrats im Reinölbehälter über die Filtrationszeit kann der mittlere Massenstrom ermittelt werden. Dies erfolgt durch eine lineare Regression mittels der Software Origin pro 9.0. Ein Beispiel für den Kurvenverlauf und die Auswertung ist in der folgenden Abbildung 3 zu finden. Die für die Regressionsgerade ermittelte Steigung, angegeben in kg s^{-1} , entspricht dabei dem mittleren Massenstrom. Wie der Darstellung zu entnehmen ist, verläuft die Filtration zu Beginn nicht linear. Daher wird der Massenstrom im annähernd linearen Teil der Kurve ermittelt.

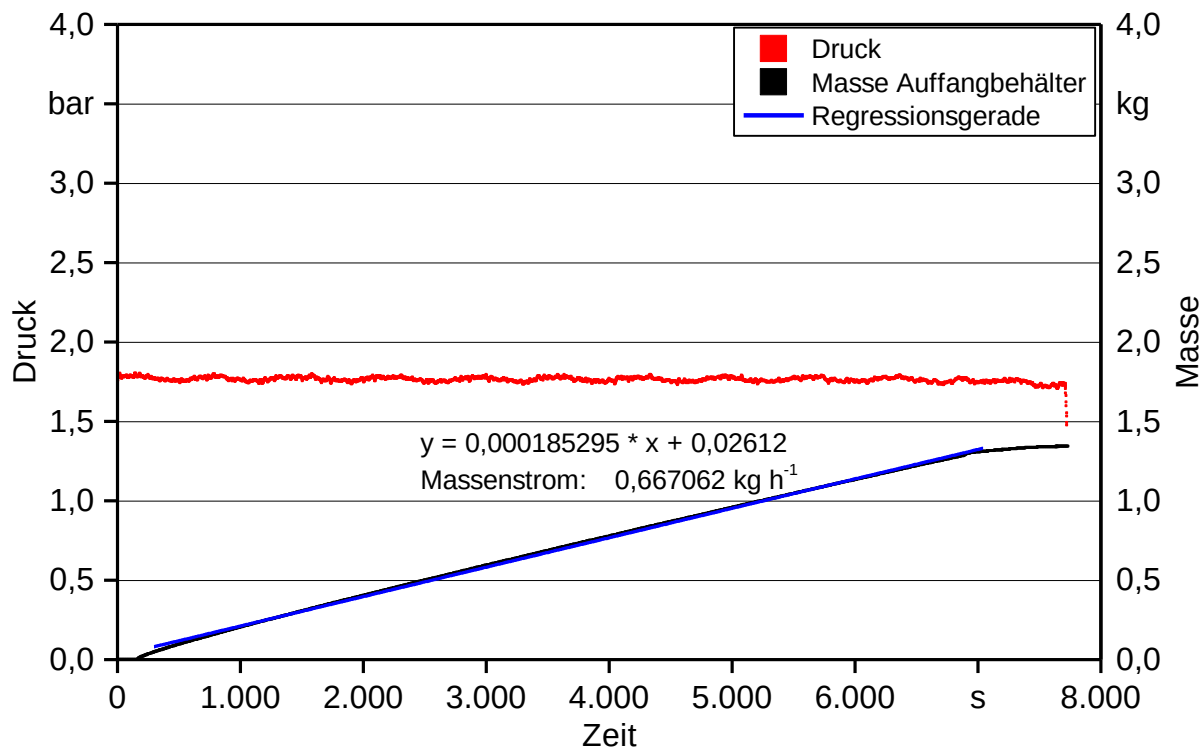


Abbildung 3: Beispielhafte Auswertung eines Filtrationsversuches zur Ermittlung des Massenstroms durch den Filterkuchen

Aus den Einzelwerten für die Parameter Gesamtverschmutzung sowie Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor wird jeweils ein Mittelwert mit Standardabweichung ermittelt. Zusätzlich wird mithilfe der Software SAS[®] die Signifikanz der Unterschiede zwischen verschiedenen Proben auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$ ermittelt (siehe Abschnitt 5.2.4).

5.2.3.3 Beschreibung der Versuchsvarianten

Die Konzentrationen der Referenzvariante entsprechen der Vorzugsvariante aus den Laborversuchen: 1,0 Masse-% Tonsil 9191 FF (Adsorbens), 2,0 Masse-% Filtracel EFC 250-C (Filterhilfsmittel) und 0,1 Masse-% Zitronensäureanhydrat.

Im Folgenden sollen die untersuchten Variationen näher beschrieben werden.

Einfluss des Drucks während der Filtration

Ein wesentlicher Parameter während des Filtrationsvorgangs ist der Druck, mit dem der Rapsölkraftstoff durch das Filtermedium, im vorliegenden Fall der gebildete Filterkuchen, gefördert wird. Auch wenn höhere Drücke größere Durchsätze erzielen können, kann es auch zu einer Verdichtung des Filterkuchens kommen, sodass ein gegenteiliger Einfluss auf den Massenstrom entsteht. Inwiefern die Gesamtverschmutzung des Filtrats durch den Druck beeinflusst wird, ist ebenfalls zu klären.

Um den Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Filtration zu untersuchen, werden Versuche mit Drücken von 0,3 bar, 0,5 bar, 0,8 bar, 1,0 bar sowie 1,8 bar durchgeführt. Den Versuchsbaum zeigt die folgende Abbildung 4.

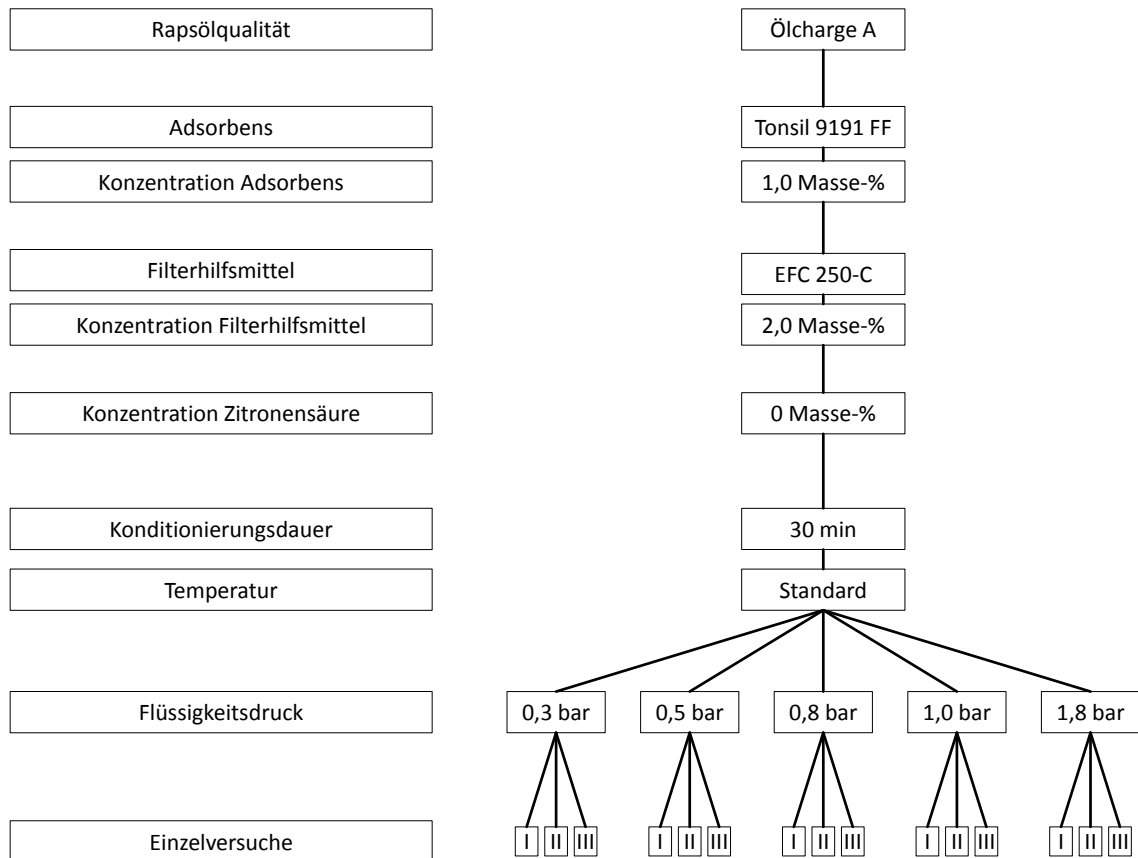


Abbildung 4: Versuchsplan zur Untersuchung des Einflusses des Flüssigkeitsdrucks auf die Filtration und auf die Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Einfluss des Filterhilfsmittels

Auf Anregung des Herstellers wurde ein weiteres Filterhilfsmittel (Filtracel EFC 1350) in die Untersuchungen aufgenommen, das eine gröbere Körnung aufweist, was positiven Einfluss auf die Filtration haben könnte. Durchgeführt werden diese Versuche bei allen fünf Druckstufen: 0,3 bar, 0,5 bar, 0,8 bar, 1,0 bar sowie 1,8 bar.

Der Versuchsplan ist in Abbildung 5 dargestellt.

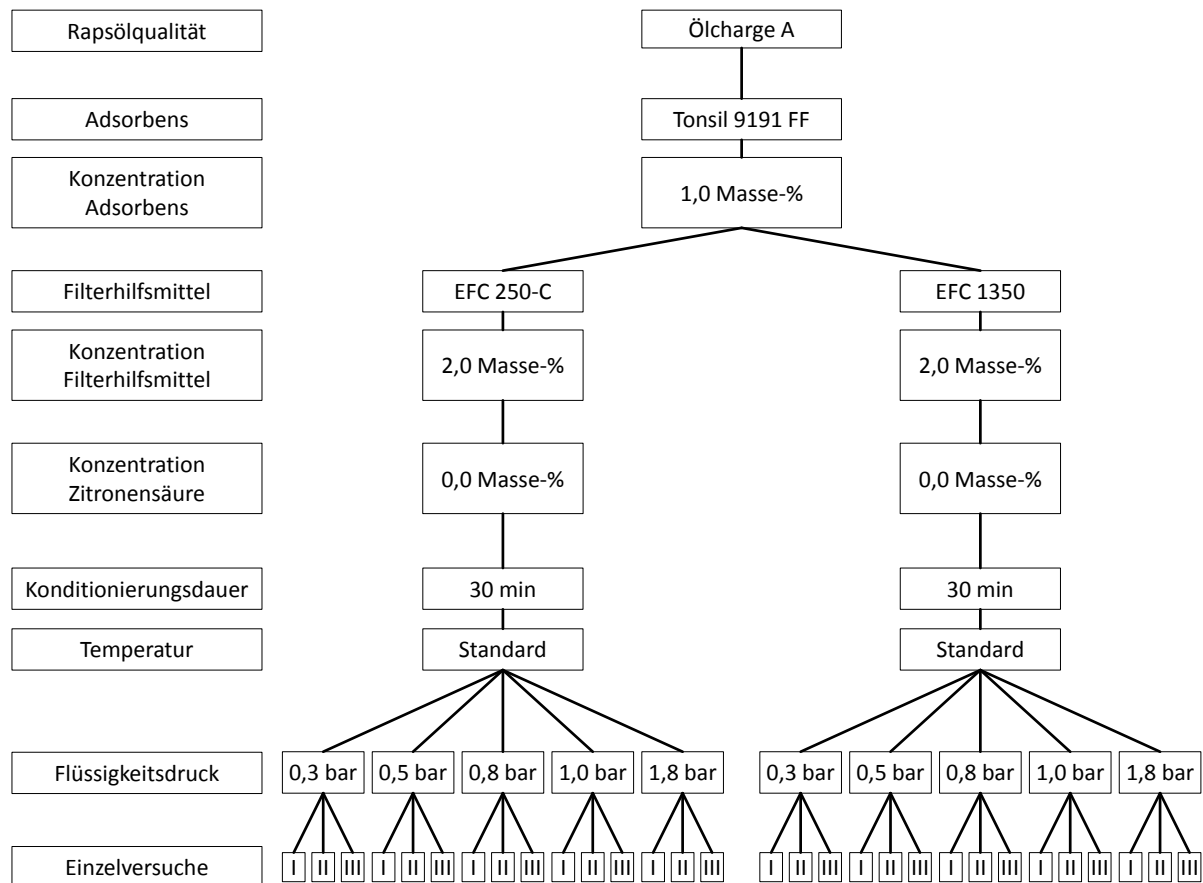


Abbildung 5: Versuchsvarianten zum Vergleich des Einflusses der beiden Filterhilfsmittel auf die Filtration und die Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat

Im Rahmen der Versuche soll der Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Massenstrom untersucht werden. Als Filterhilfsmittel werden sowohl Filtracel EFC 250-C als auch Filtracel EFC 1350 verwendet. Die Versuche finden bei dem Flüssigkeitsdruck statt, der sich im bereits beschriebenen Vergleich der Druckstufen als empfehlenswert herausstellt.

Eine Übersicht der Varianten ist in Abbildung 6 dargestellt.

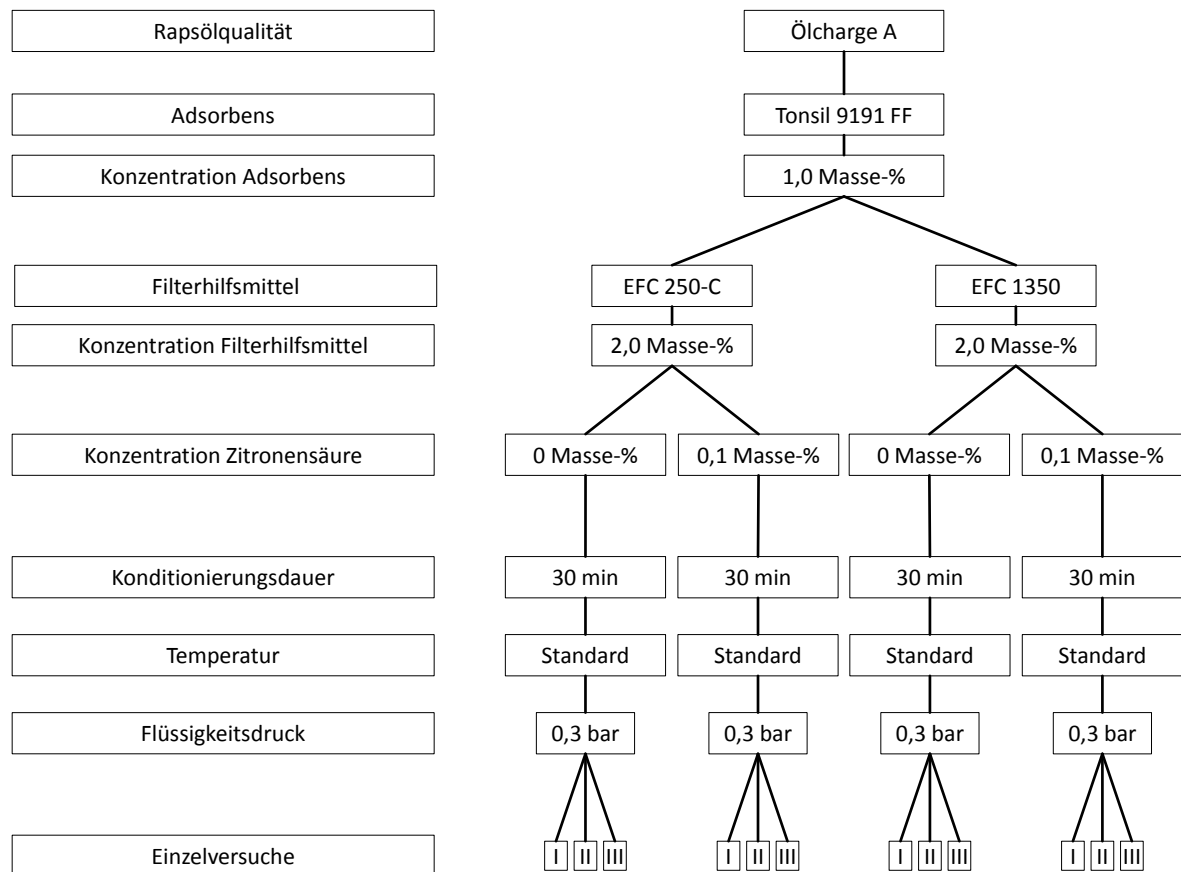


Abbildung 6: Versuchsvariante zur Untersuchung des Einflusses der Zugabe von Zitronensäure auf die Filtration und die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Einfluss der Ölcharge

Alle bisher beschriebenen Varianten werden mit Ölcharge A durchgeführt. Zusätzlich werden Versuche mit Ölcharge B durchgeführt, die deutlich höhere Gehalte an Calcium und Phosphor aufweist. Den Versuchsbaum zeigt die folgende Abbildung 7.

Tonsil 9191 FF wird als Adsorbens in einer Konzentration von 1,0 Masse-% verwendet. Als Filterhilfsmittel kommen sowohl Filtracel EFC 250-C als auch Filtracel 1350 zum Einsatz. Es werden Kombinationen sowohl mit als auch ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrid untersucht.

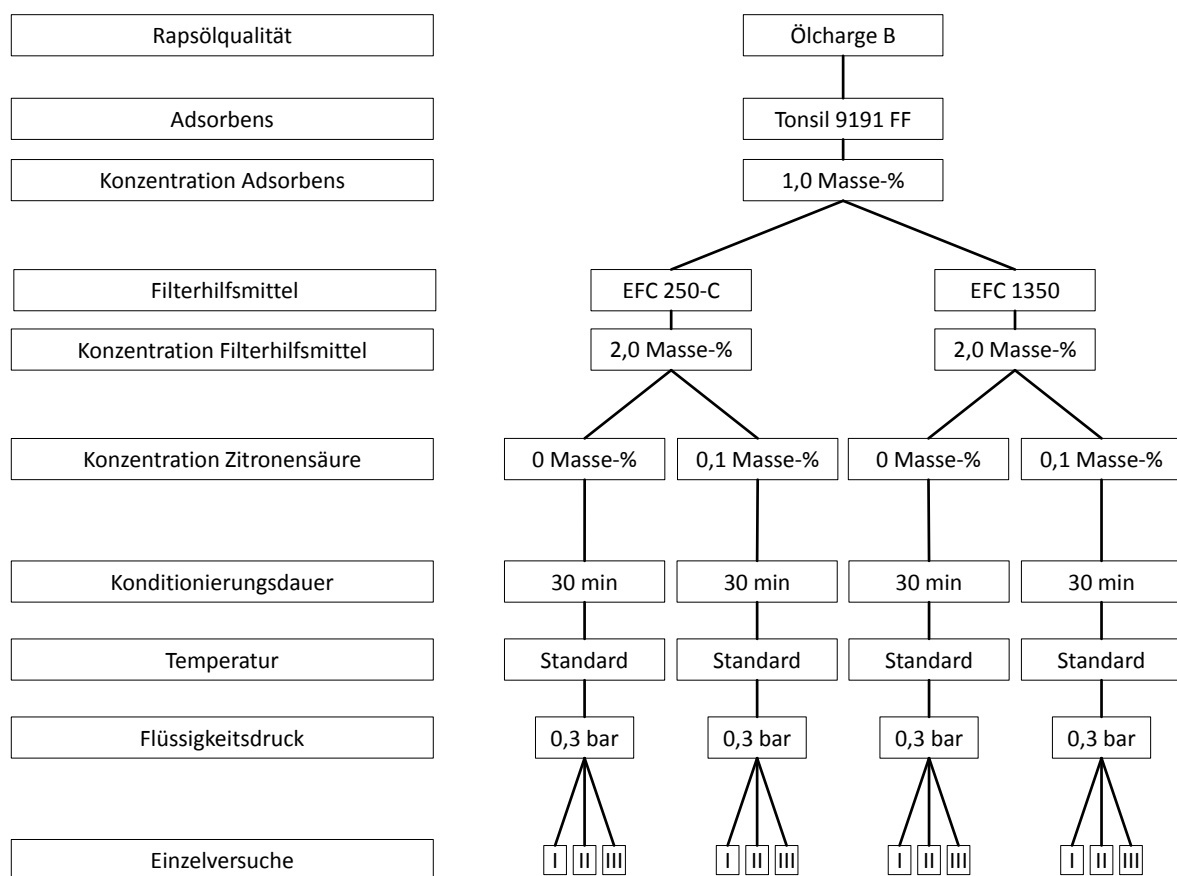


Abbildung 7: Versuchsvarianten mit Ölcharge B

Einfluss des Adsorbens

Um den Einfluss des Adsorbens auf den Filtrationsprozess zu untersuchen, wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Adsorbentien, jeweils in Kombination mit Filtracel EFC 250-C als Filterhilfsmittel, verwendet. Die Konzentration war bei allen Adsorbentien 1,0 Masse-%, die Konditionierungsdauer betrug 30 min. Das Filterhilfsmittel wurde bei allen Varianten mit einer Konzentration von 2,0 Masse-% zugegeben. Das verwendete Öl stammte aus der Ölcharge A.

Der Versuchsplan ist in der folgenden Abbildung 8 dargestellt.

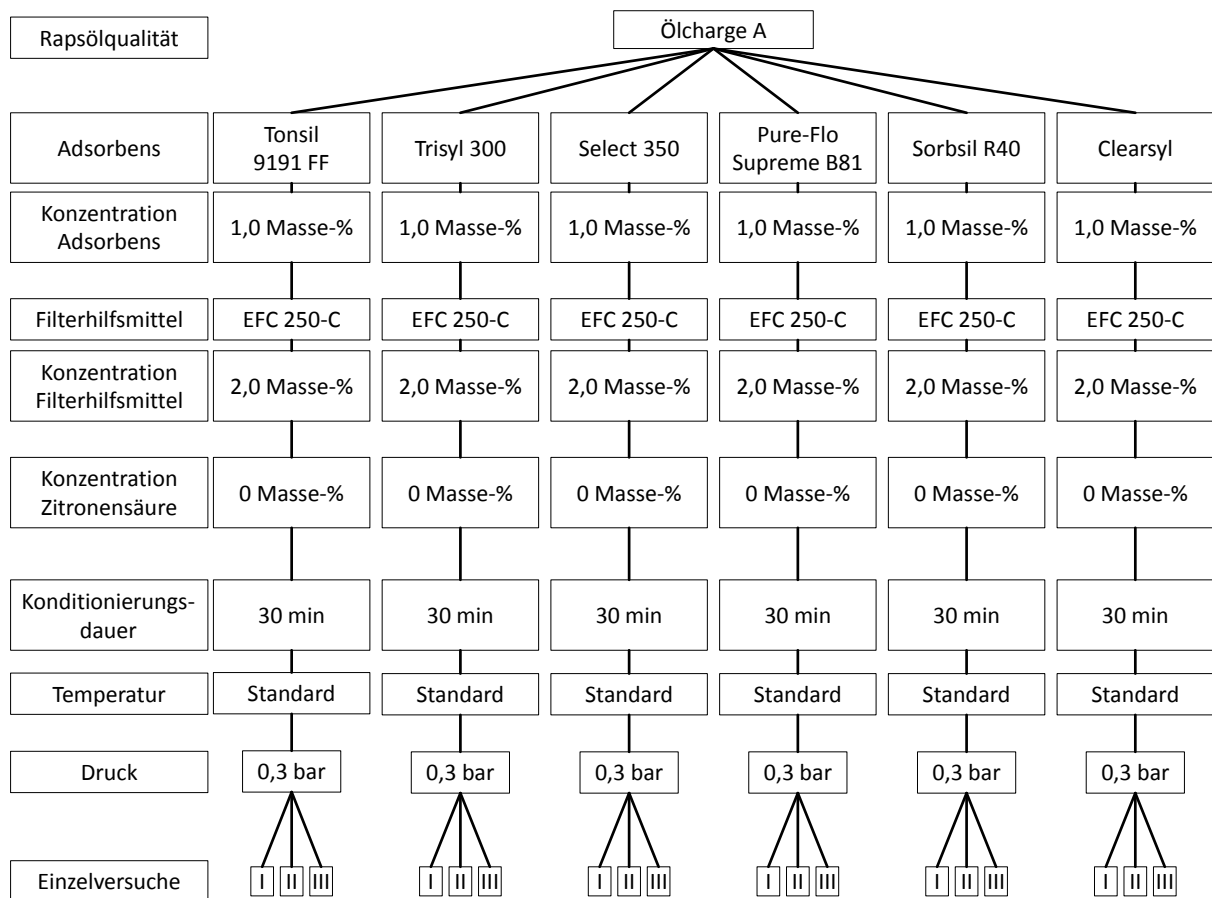


Abbildung 8: Versuchsvarianten mit unterschiedlichen Adsorbentien

Tabelle 7: Verwendete Adsorbentien

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller
Tonsil 9191 FF	Bleicherde	Clariant Produkte (Deutschland) GmbH
Trisyl 300	Silicagel/Hydrogel	Grace GmbH & Co. KG
Select 350	Bleicherde	Oil-Dri Corporation of America (U.S.A.)
Pure-Flo Supreme B81	Bleicherde	Oil-Dri Corporation of America (U.S.A.)
Sorbsil R40	Silicagel/Hydrogel	PQ Silicas B.V.
Clearsyl	Bleicherdemischung	Oilsystems GmbH

5.2.4 Statistische Auswertung

Zur statistischen Auswertung der Ergebnisse wird die Software SAS[®] verwendet. Je untersuchter Variante wird aus den mindestens drei Einzelversuchen ein Mittelwert mit Standardabweichung gebildet.

Der Vergleich mehrerer Mittelwerte miteinander wird mittels der Methode „PROC GLM“ mit Tukey-Kramer-Korrektur durchgeführt. Diese Korrektur minimiert den bei multiplen Mittelwertvergleichen auftretenden Fehler 1. Ordnung, der bewirkt, dass Unterschiede als signifikant eingeordnet werden, obwohl sie nicht signifikant sind.

Beim Vergleich der Adsorber, bei denen die Variante mit Tonsil 9191 FF als Referenzvariante verwendet wird, wird zusätzlich ein Dunnett-Test mit dieser Variante als Kontrollvariante durchgeführt.

Die Analyse erfolgt immer auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

5.3 Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement

In einem früheren Forschungsvorhaben [10] wurden Qualitätssicherungsmaßnahmen für dezentrale Ölmühlen erarbeitet. Hierzu wurde eine Vorlage für ein einzelbetriebliches Qualitätsmanagement für die Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen erstellt. Auf Basis der Software Microsoft® Excel wurden auf Formularblättern Maßnahmen zum Erreichen der erforderlichen Produktqualität für Rapsölkraftstoff nach der Vornorm DIN V 51605 zusammengestellt. Außerdem wurden Formulare zur Dokumentation der Verfahrensschritte vorgeschlagen.

Diese Vorlage soll, basierend auf den Erfahrungen und Ergebnissen der Begleitung der Ölmühlen bei der Einführung bzw. Umsetzung adsorptiver Reinigungskonzepte, um den Verfahrensschritt „adsorptive Reinigung“ erweitert werden. Hierbei soll sowohl die Behandlung von Trübölchargen als auch die chargenweise Behandlung von Reinölchargen berücksichtigt werden.

5.4 Handbuch zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen

Die im Rahmen des Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse sollen in gut verständlicher und kompakter Form in Form eines Handbuchs zur adsorptiven Reinigung veröffentlicht werden. Ziel des Handbuchs ist es, Betreibern dezentraler Ölmühlen die Grundlagen der adsorptiven Reinigung näherzubringen. Dabei sollen sowohl die rechtlichen als auch die technischen Hintergründe vermittelt und die verschiedenen Möglichkeiten bei der Behandlung von Rapsölkraftstoff aufgezeigt werden.

Das Handbuch wird unter www.tfz.bayern.de zum Download zur Verfügung gestellt.

Ergänzt werden diese Informationen durch aktualisierte Auflistungen sowohl von Zuschlagstoffen zur Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor als auch von Herstellern und Lieferanten von Förder- und Dosiertechnik. Diese Listen werden bei Veröffentlichung des Handbuchs ebenfalls auf www.tfz.bayern.de zum Download angeboten.

6 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Qualitätsüberwachung in den Ölmühlen dargelegt. Anschließend sollen die Laborversuche beschrieben werden, deren Ziel grundlegende Konzentrationsempfehlungen für die adsorptive Reinigung von Reinölchargen waren. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden Technikumsversuche durchgeführt, bei denen die Fest-Flüssig-Trennung im Fokus stand. Die Ergebnisse der Technikumsversuche finden sich in Kapitel 6.3 ab Seite 62.

6.1 Periodische Beprobung der Ölmühlen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der periodischen Beprobungen der Ölmühlen, die über die gesamte Laufzeit durchgeführt wurden, dargestellt.

Aufgrund der geringen Nachfrage nach Rapsölkraftstoff ist die Produktion von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 bei allen Ölmühlen stark eingeschränkt. Den Hauptteil des Absatzes bilden Futteröle, Speiseöle und Öle für sonstige Verwendungszwecke. Daher war die Beprobung nur an wenigen Terminen sinnvoll, da meist nur bei der Produktion von Rapsölkraftstoff eine adsorptive Reinigung durchgeführt wurde.

6.1.1 Beprobung 2013/KW 50

Die folgenden Abbildungen zeigen die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor in den Proben aus dem behandelten Reinöl und dem unbehandelten Truböl. Das Truböl wird als Nullprobe bezeichnet, da es die Ausgangsqualität für die adsorptive Reinigung darstellt.

Abbildung 9 zeigt die Calciumgehalte für die erste Beprobung, durchgeführt in Kalenderwoche 50/2013. Deutlich erkennbar ist die unterschiedliche Ausgangsqualität der Trüböle.

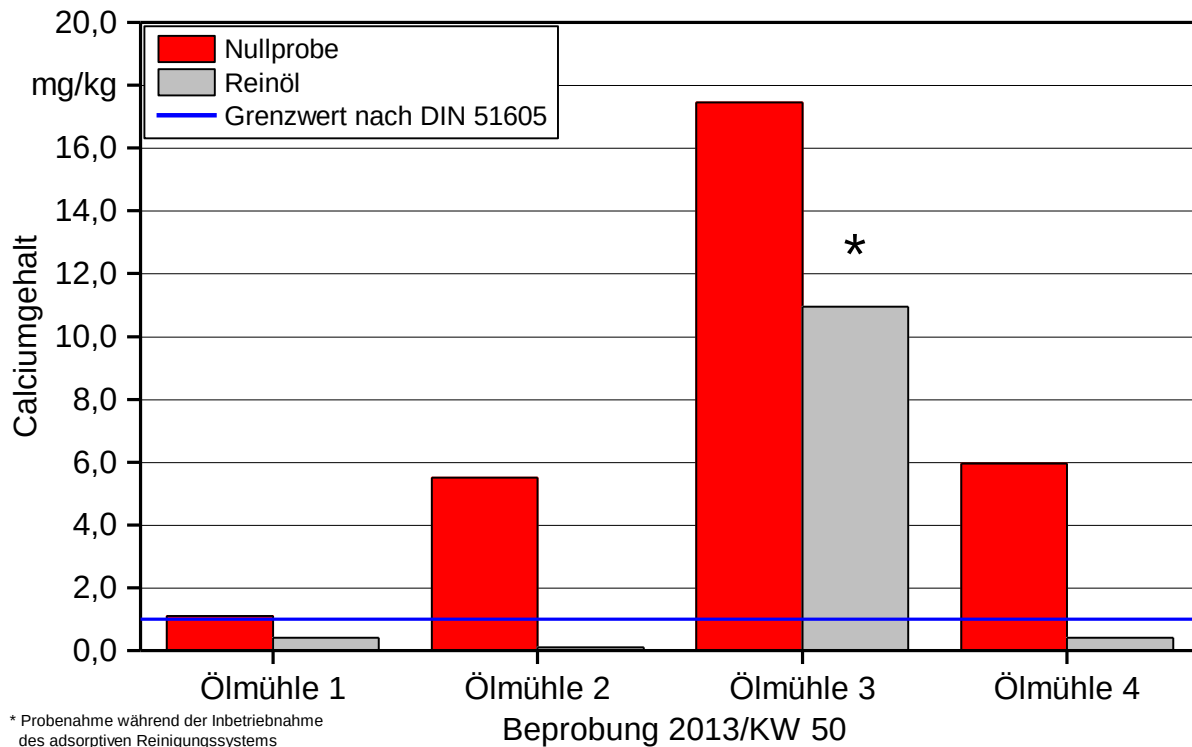


Abbildung 9: Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW 50

Wie Tabelle 1 zu entnehmen ist, wurde Ölmühle 3 erst im Verlauf des Vorhabens mit einem System zur adsorptiven Reinigung ausgestattet. Die Beprobung in KW 50 wurde während der Inbetriebnahme des Systems vorgenommen. Die Analyseergebnisse wurden den Mitarbeitern der Ölmühle zeitnah zur Verfügung gestellt, um die Einstellung des Systems zu unterstützen.

Bei den restlichen Ölmühlen war die adsorptive Reinigung zufriedenstellend, alle Reinöle entsprachen den Anforderungen der DIN 51605.

Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen die Gehalte an Magnesium und Phosphor. Die für Calcium gemachten Beobachtungen treffen auch für diese Elemente zu, alle Ölmühlen außer Ölmühle 3 erreichen die Grenzwerte der DIN 51605. Dies liegt auch an den bedeutend niedrigeren Ausgangsgehalten an Magnesium und Phosphor im Öl, die z. T. bereits unter den entsprechenden Grenzwerten liegen.

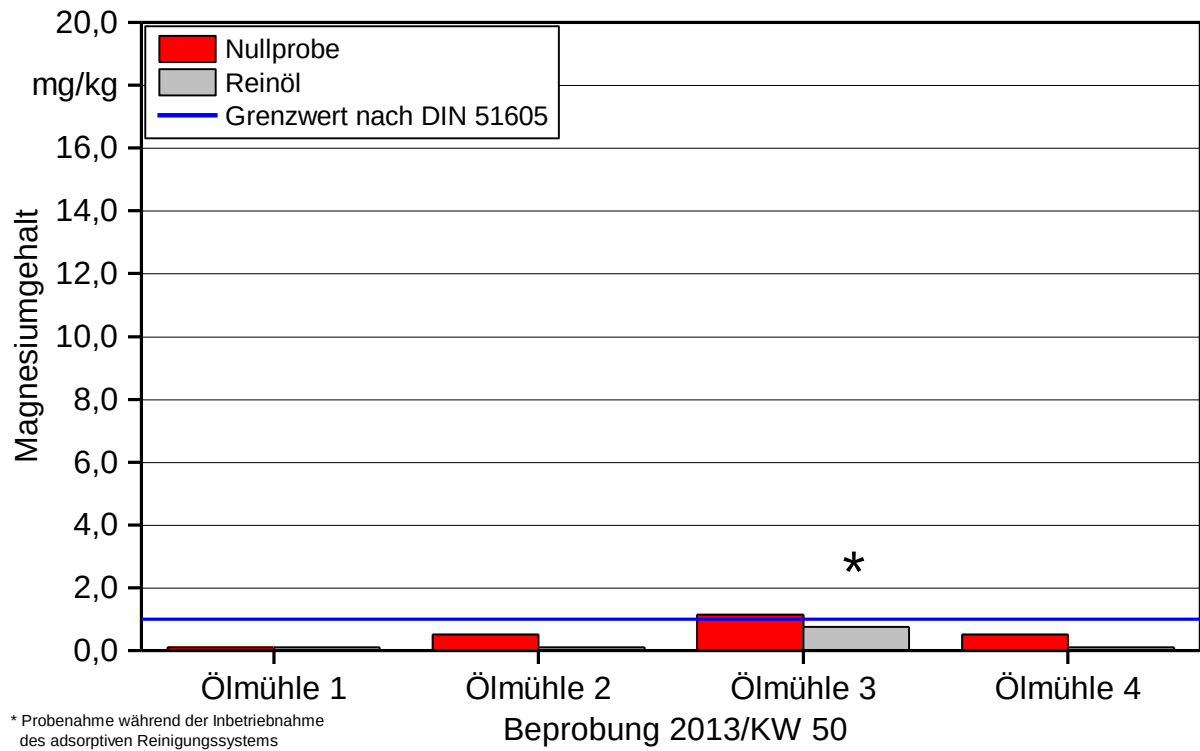


Abbildung 10: Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW 50

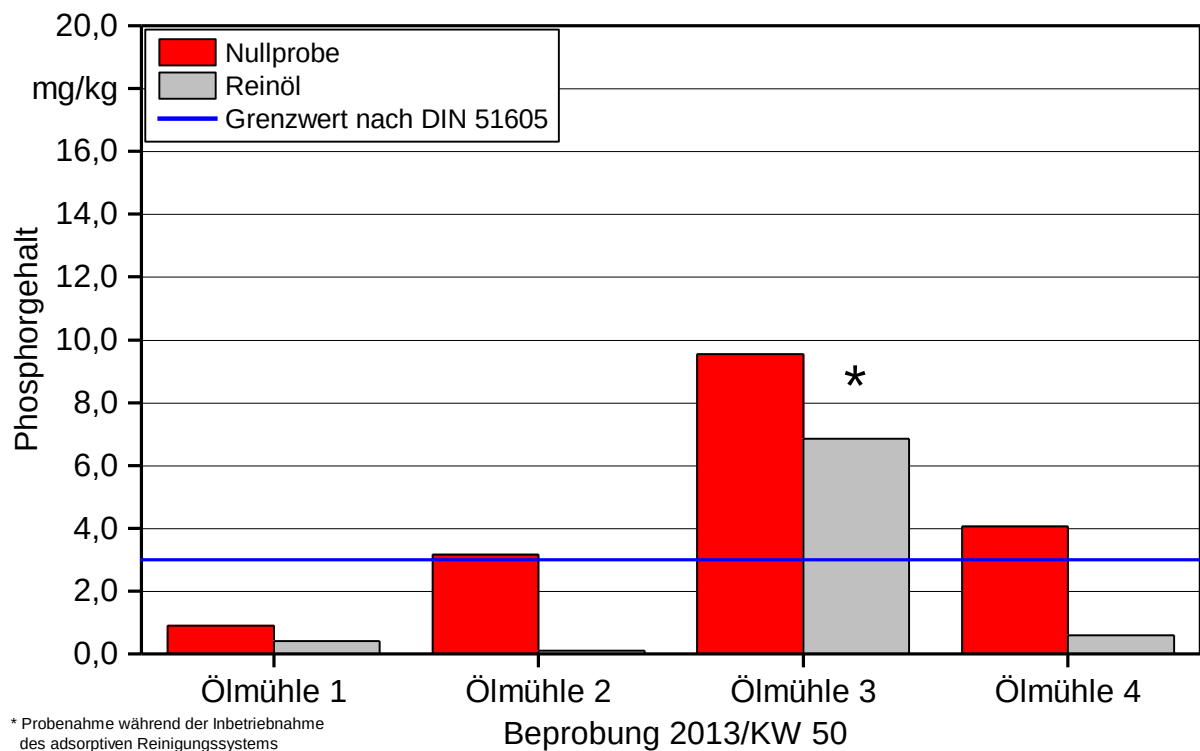


Abbildung 11: Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2013/KW 50

6.1.2 Beprobung 2014/KW 9

Die zweite Beprobung fand in Kalenderwoche 9/2014 statt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 12 bis Abbildung 14 dargestellt. Zu diesem Zeitpunkt wurde in Ölmühle 2 kein Rapsölkraftstoff produziert, weshalb eine Beprobung nicht möglich war.

Wie bei der ersten Beprobung liegt auch bei der Beprobung in KW9/2014 der Gehalt an Calcium am höchsten. Die Nullprobe in Ölmühle 1 enthält bei dieser Beprobung deutlich mehr Calcium als in Beprobung 1. Die adsorptive Reinigung konnte den Gehalt nicht unter den geforderten Grenzwert absenken. Dies trifft ebenfalls auf Ölmühle 4 zu, wobei hier der Grenzwert nur geringfügig überschritten wird.

Der hohe Calciumgehalt der Nullprobe aus Ölmühle 3 kann hingegen durch die zu diesem Zeitpunkt in Betrieb genommene und optimal eingestellte adsorptive Reinigung auf Werte knapp über der Nachweisgrenze abgesenkt werden.

Bei den Gehalten an Magnesium und Phosphor werden bei allen untersuchten Ölmühlen die Grenzwerte der DIN 51605 eingehalten, hier sind jedoch wiederum die Ausgangsgehalte deutlich geringer als bei Calcium.

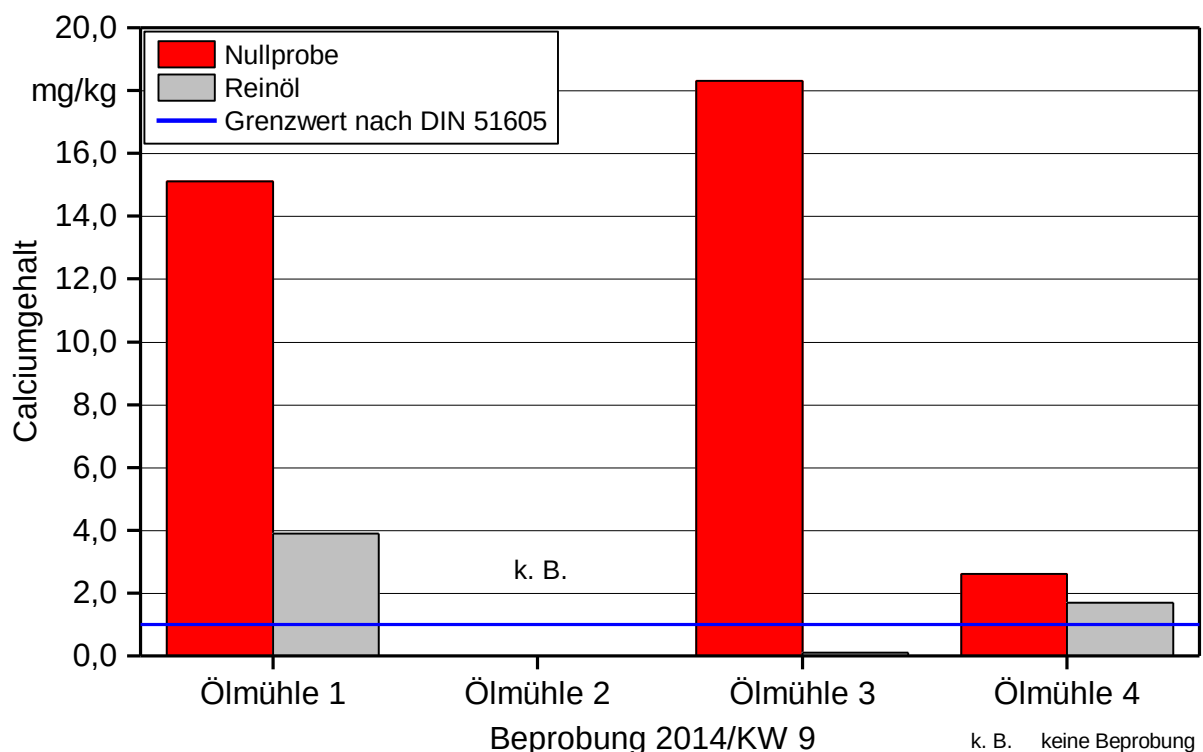


Abbildung 12: Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 9

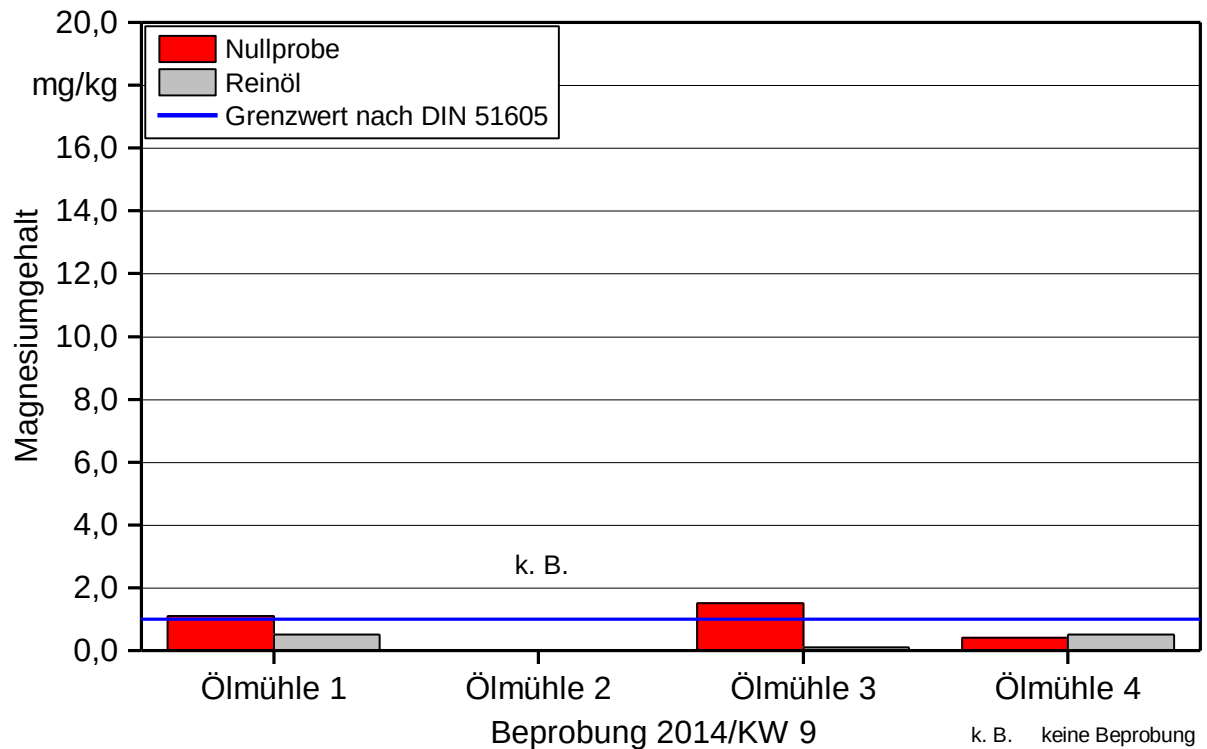


Abbildung 13: Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 9

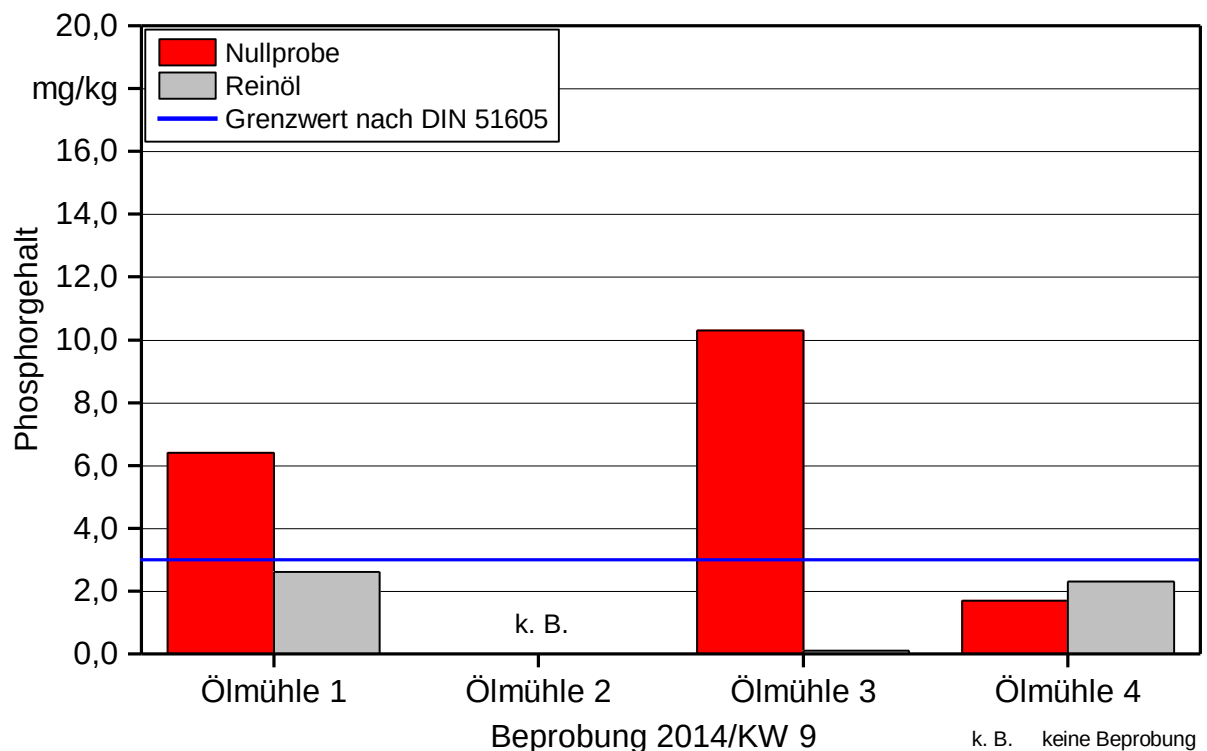


Abbildung 14: Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 9

6.1.3 Beprobung 2014/KW 21

Die dritte Beprobung fand in Kalenderwoche 2014/KW 21 statt. Zu diesem Zeitpunkt wurde bei Ölmühle 3 aufgrund mangelnder Nachfrage kein Kraftstoff produziert.

Ölmühle 2 stellte zum Beprobungstermin Rapsöl nach Vornorm DIN V 51605 zum Verkauf an BHKW-Betreiber her, daher wurden die Adsorbentien in geringerer Konzentration zudosiert. Die Anforderungen der Vornorm konnten dementsprechend eingehalten werden.

Bei der adsorptiven Reinigung in Ölmühle 4 konnten die Gehalte an Calcium und Phosphor nicht unter die Grenzwerte der DIN 51605 absenkt werden, obwohl deren Nullprobe relativ geringe Ausgangsgehalte aufwies. Grund hierfür war eine zu geringe Dosierung (0,05 Masse-% Adsorbens, 0,35 Masse-% Zitronensäureanhydrat) der Adsorbentien, die auf die Ausgangsqualität der vorhergehenden Beprobung 2014/KW 9 abgestimmt war.

Bei Ölmühle 1 konnte keine Beprobung des Trüböls vorgenommen werden, da am Tag der Beprobung wegen eines Schadens an der Ölpresse die Produktion gestoppt werden musste. Daher wurde nur das gereinigte Reinöl beprobt. Der Gehalt an Calcium lag geringfügig über dem Grenzwert, obwohl nach Aussage des Betreibers die Dosierung der Adsorbentien im Vergleich zur letzten Beprobung 2014/KW 9 erhöht worden war. Im Vergleich zur vorhergehenden Beprobung sind deutlich geringere Elementgehalte zu verzeichnen, der produzierte Kraftstoff entspricht jedoch nicht der DIN 51605.

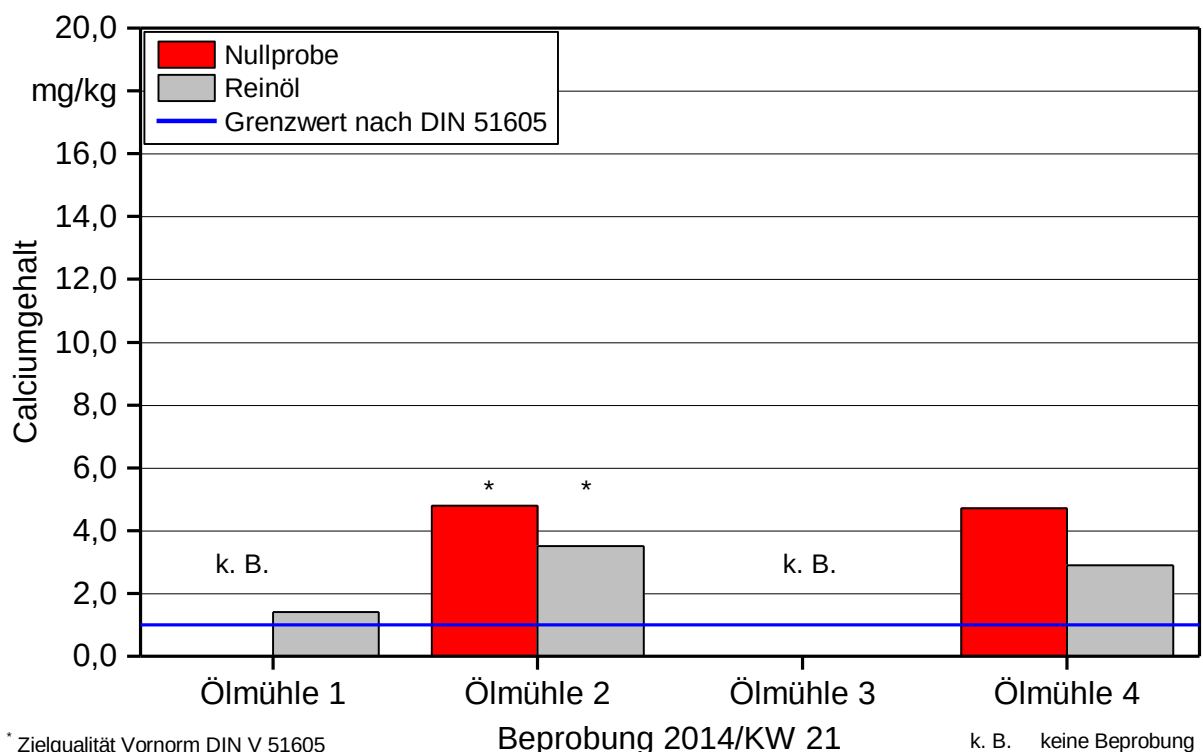


Abbildung 15: Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 21

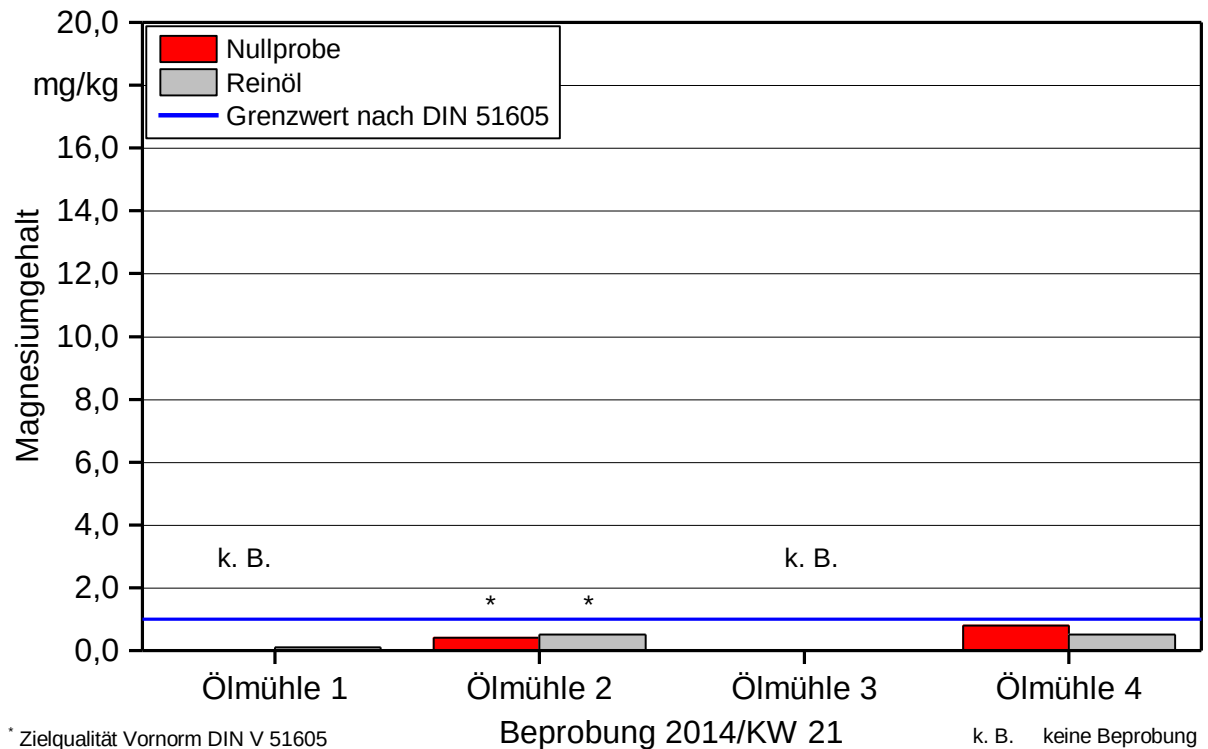


Abbildung 16: Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 21

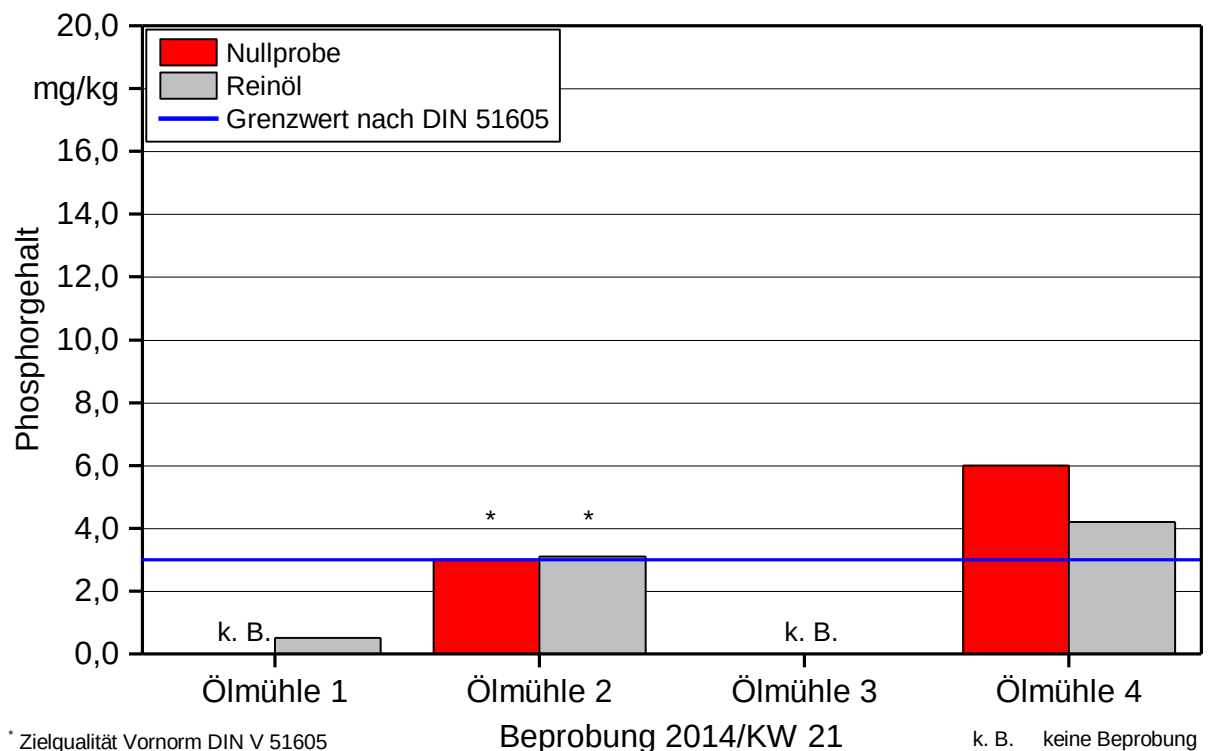


Abbildung 17: Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 21

6.1.4 Beprobung 2014/KW 38

Zum Ende des Vorhabens in 2014/KW 38 wurde in einer der vier Ölmühlen nochmals eine Beprobung vorgenommen. Auf Wunsch der Betreiber wurde von Ölmühle 3 zusätzlich das Trüböl untersucht, auch wenn zu diesem Zeitpunkt keine Kraftstoffproduktion stattfand.

Die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor bei dieser Beprobung sind in Abbildung 18 bis Abbildung 20 dargestellt. Unverkennbar sind die deutlichen Unterschiede der unbehandelten Nullproben. Diese können durch unterschiedliche Saatqualitäten oder Veränderungen in der Einstellung der Ölpresse bedingt sein. Der Unterschied der Elementgehalte im Trüböl verdeutlicht die enorme Bedeutung der Anpassung der Adsorbenskonzentration an die Ausgangsqualität.

Wie den Abbildungen zu entnehmen ist, erzielt die adsorptive Reinigung in Ölmühle 2 Elementgehalte unter den Grenzwerten der DIN 51605 [3].

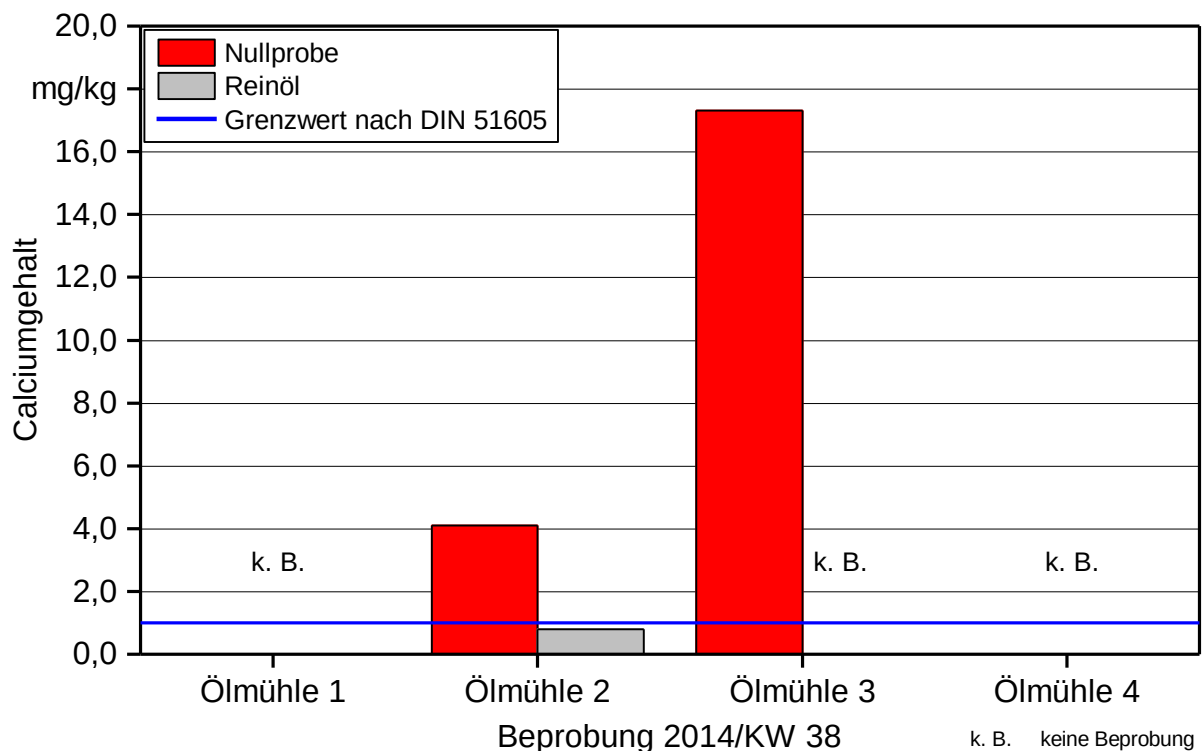


Abbildung 18: Calciumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 38

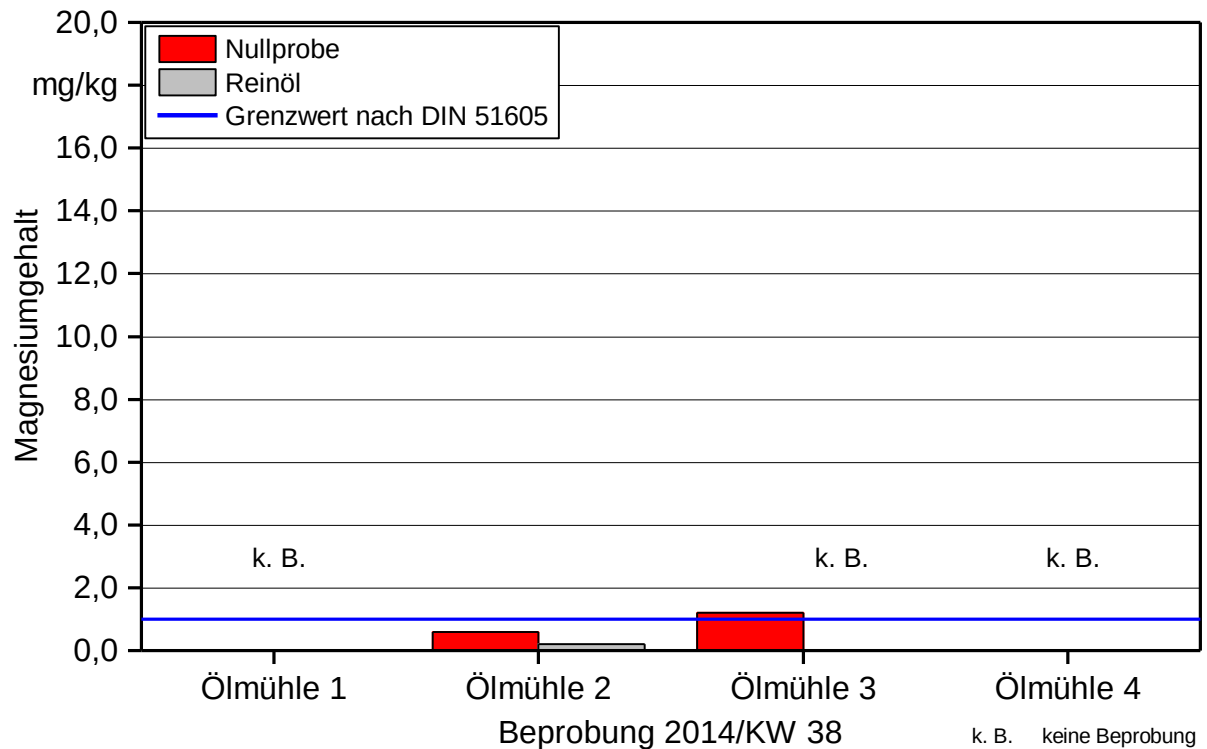


Abbildung 19: Magnesiumgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 38

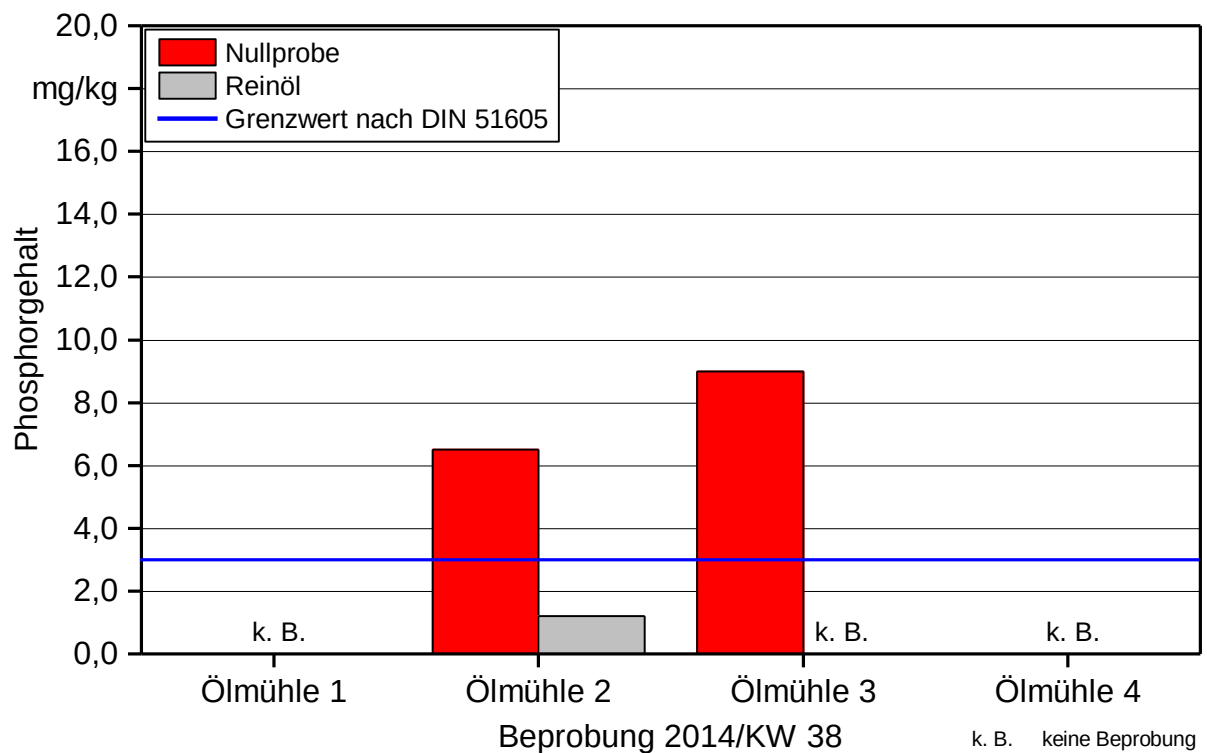


Abbildung 20: Phosphorgehalte der Rapsölproben der Beprobung 2014/KW 38

6.1.5 Fazit

Beim Vergleich der Elementgehalte der einzelnen Ölmühlen untereinander sowie zwischen den Beprobungen fällt deutlich die starke Streuung der Elementgehalte in den Nullproben, d. h. den unbehandelten Trübölen, auf. Abbildung 21 zeigt die Calciumgehalte aller untersuchten Nullproben im Vergleich, Abbildung 22 und Abbildung 23 stellen die Gehalte an Magnesium und Phosphor dar.

Betrachtet man die Spannbreite der Calciumgehalte im Trüböl in Abbildung 21, wird die ausgeprägte Bedeutung der genauen Abstimmung der Wirkstoffkonzentration auf die jeweils verwendete Charge klar. Speziell wenn unterschiedliche Saatchargen ohne physische Trennung, z. B. im selben Silo, gelagert werden, kann der Wechsel der Saatcharge, der wie gezeigt mit z. T. deutlichen Qualitätsschwankungen einhergeht, nicht ohne Analyse der Trübölqualität festgestellt werden. Auch Veränderungen an den Einstellungen der Ölpressen können Einfluss auf die Elementgehalte im Trüböl haben [9].

Im Hinblick auf den Phosphorgehalt zeigt sich eine ähnlich starke Streuung der Nullproben, die Schwankungen der Magnesiumgehalte sind weitaus geringer. Der Wichtigkeit der Abstimmung der Konzentration auf die Ausgangsqualität tut dies jedoch keinen Abbruch.

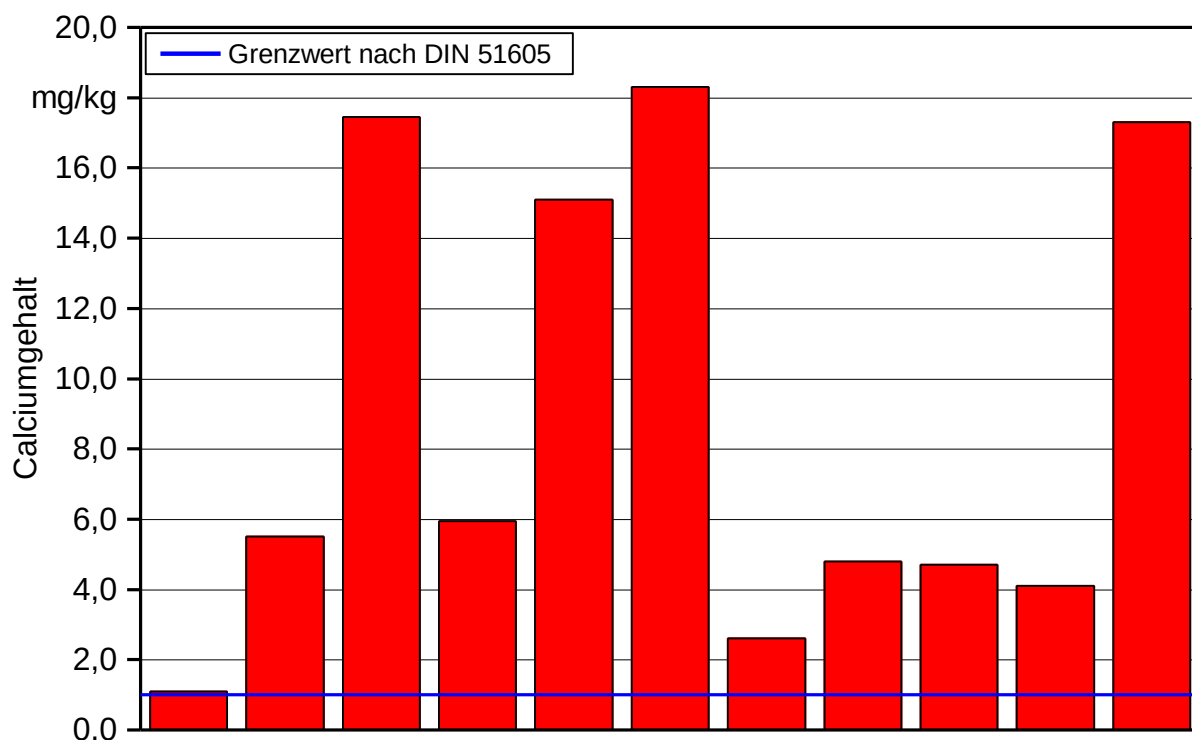


Abbildung 21: Calciumgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen

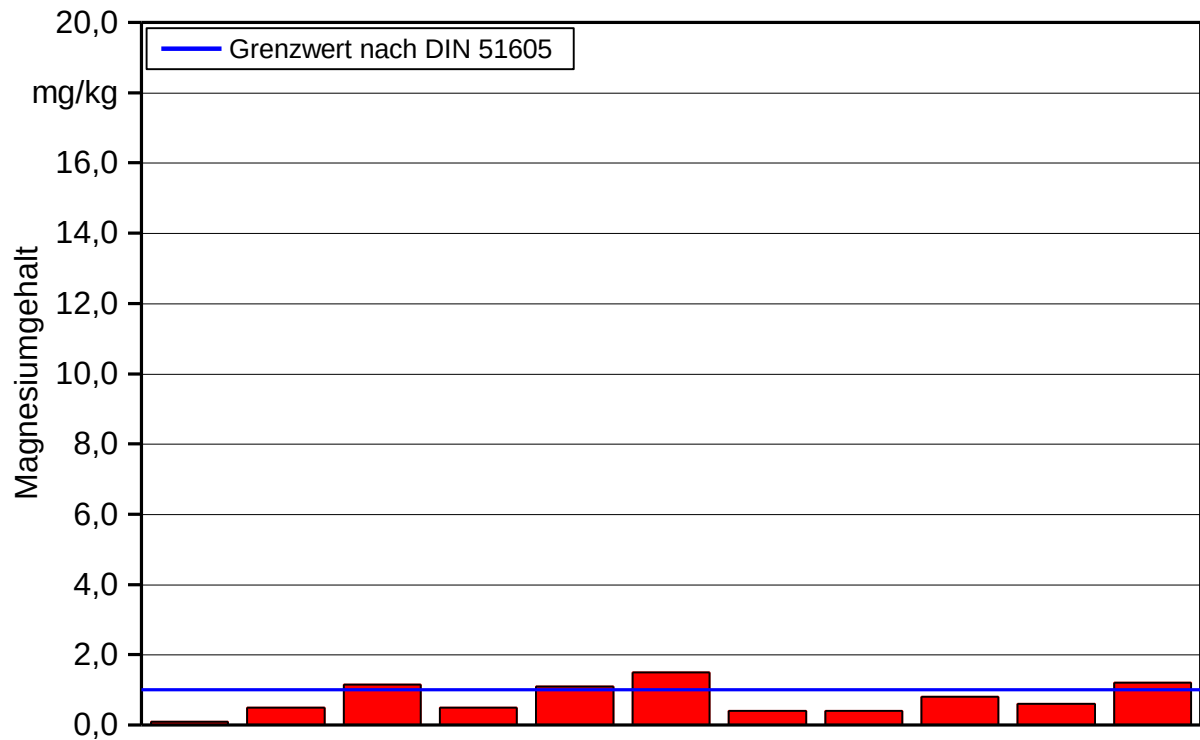


Abbildung 22: Magnesiumgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen

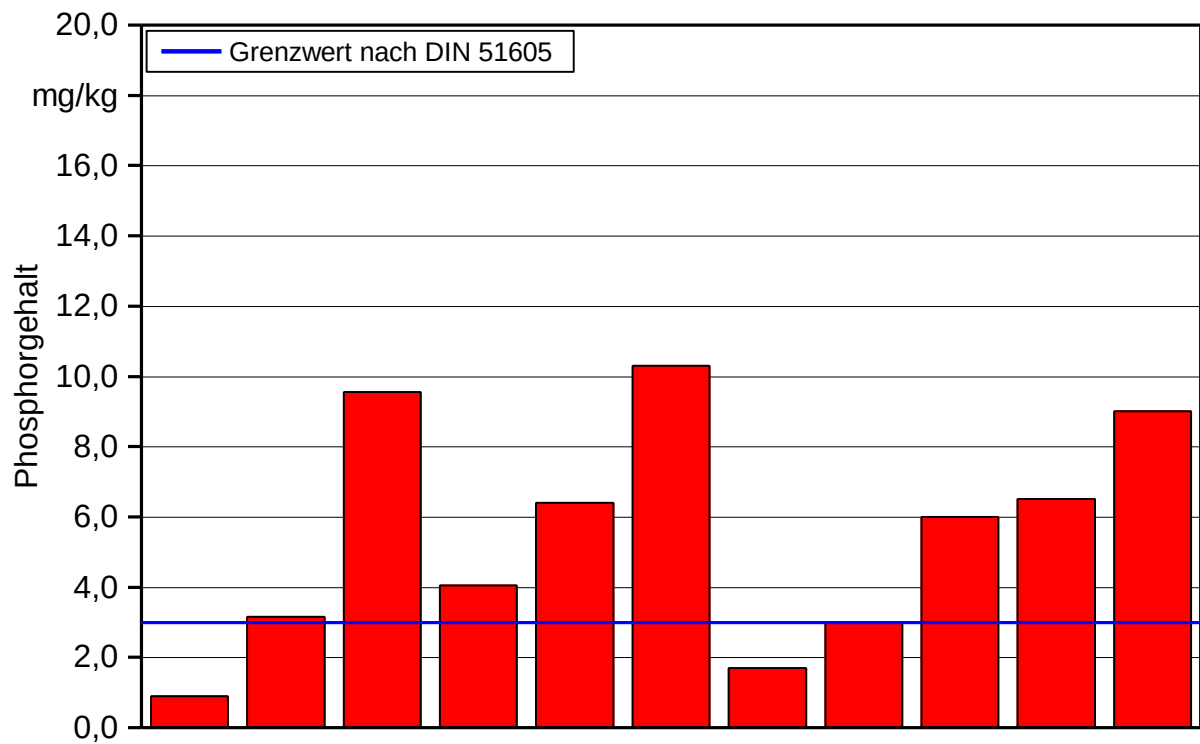


Abbildung 23: Phosphorgehalte in den Nullproben aller Ölmühlen bei allen Beprobungsterminen

Bezieht man die Ergebnisse der Reinöle in die Betrachtung mit ein, so ist festzustellen, dass die Absenkung der Elementgehalte unter die Grenzwerte der DIN 51605 [3] eine stetige Herausforderung darstellt. Auch wenn aus wirtschaftlichen Gründen die Intervalle für die Analyse der Trub- und Reinöle ausgedehnt wurden, ist eine Analyse des Trüböls direkt nach Wechsel der Saatcharge sowie bei Veränderungen oder Reparaturen an der Presse dringend zu empfehlen. Ansonsten besteht wie bereits dargelegt die Gefahr der Unterdosierung der Zuschlagstoffe, die zu Grenzwertüberschreitungen führt.

Als Ergebnis der Beprobung zeigt sich zudem, dass der Gehalt an Calcium, gefolgt vom Gehalt an Phosphor, in den Trübölen am höchsten ist. Daher waren bei der Absenkung des Calciumgehalts auch die meisten Grenzwertüberschreitungen festzustellen sein. In den Beprobungen war der Gehalt an Magnesium bei allen Chargen sehr gering und lag meist bereits im Trüböl im Bereich des Grenzwertes nach DIN 51605. Allerdings werden die Ausgangsgehalte im Öl neben den Pressenparametern stark von der Qualität der Rapssaat beeinflusst, sodass in anderen Erntejahren abweichende Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor möglich sind.

Eine automatische Dosierung von Adsorbentien, Filterhilfsmitteln oder Zitronensäureanhydrat bietet den großen Vorteil, dass kontinuierlich Material zugegeben werden kann. Die periodische manuelle Zugabe erfordert vergleichsweise hohen personellen Aufwand und muss genau mit den Filtrationsvorgängen getaktet werden, um eine Unterschreitung der erforderlichen Kontaktzeiten zu vermeiden. Zudem wird durch die kontinuierliche Zugabe die homogene Verteilung der Stoffe im Öl unterstützt und die Bildung von Klumpen vermieden, was die Kontaktfläche zwischen Öl und Adsorbens reduzieren und so die Wirksamkeit herabsetzen würde.

Falls möglich sollte die aufgrund des Pressvorgangs über Raumtemperatur liegende Temperatur des Öls, z. B. durch Isolierung, beibehalten werden, da dies einen positiven Einfluss auf die Absenkung der Elementgehalte hat.

Die geschilderte Situation verdeutlicht den Stellenwert der chargenweisen Behandlung von Reinölchargen, die Elementgehalte oberhalb der Grenzwerte der DIN 51605 aufweisen, in der Praxis. Die in den nächsten Abschnitten beschriebenen Labor- und Technikumsversuche gehen speziell auf diese Fragestellung ein.

6.2 Laborversuche

6.2.1 Absenkung der Elementgehalte in Abhängigkeit von der Dosierung des Adsorbens

Um den Einfluss der Wirkstoffkonzentration auf die Elementgehalte näher zu untersuchen, wurden Konzentrationen von 0,5 Masse-%, 1,0 Masse-%, 1,5 Masse-% sowie 2,0 Masse-% Tonsil 9191 FF verwendet. Abbildung 24 zeigt die Gehalte an Calcium, die Gehalte an Magnesium und Phosphor illustrieren Abbildung 25 und Abbildung 26.

Deutlich zu erkennen ist, dass die Elementgehalte mit zunehmender Adsorbenskonzentration abnehmen. Wie in den Beprobungen in der Praxis stellt der Gehalt an Calcium die größte Herausforderung im Hinblick auf die Grenzwerte der DIN 51605 dar. Während bereits das unbehandelte Öl einen Magnesiumgehalt unterhalb des Grenzwerts aufweist und schon die niedrigste Adsorbenskonzentration den Ausgangsgehalt an Phosphor (4,1 mg/kg) auf einen normkonformen Wert absenkt, wird in Bezug auf den Calciumgehalt von ursprünglich 6,3 mg/kg eine Adsorbenskonzentration von 2 Masse-% benötigt, um die Anforderungen der DIN-Norm 51605 einzuhalten.

Ebenfalls zu erkennen ist, dass die Ergebnisse aller Behandlungsvarianten sehr gut reproduzierbar sind. Die Abweichungen der jeweils drei Einzelversuche pro Variante, dargestellt als Mittelwert mit Standardabweichung, belegen dies deutlich.

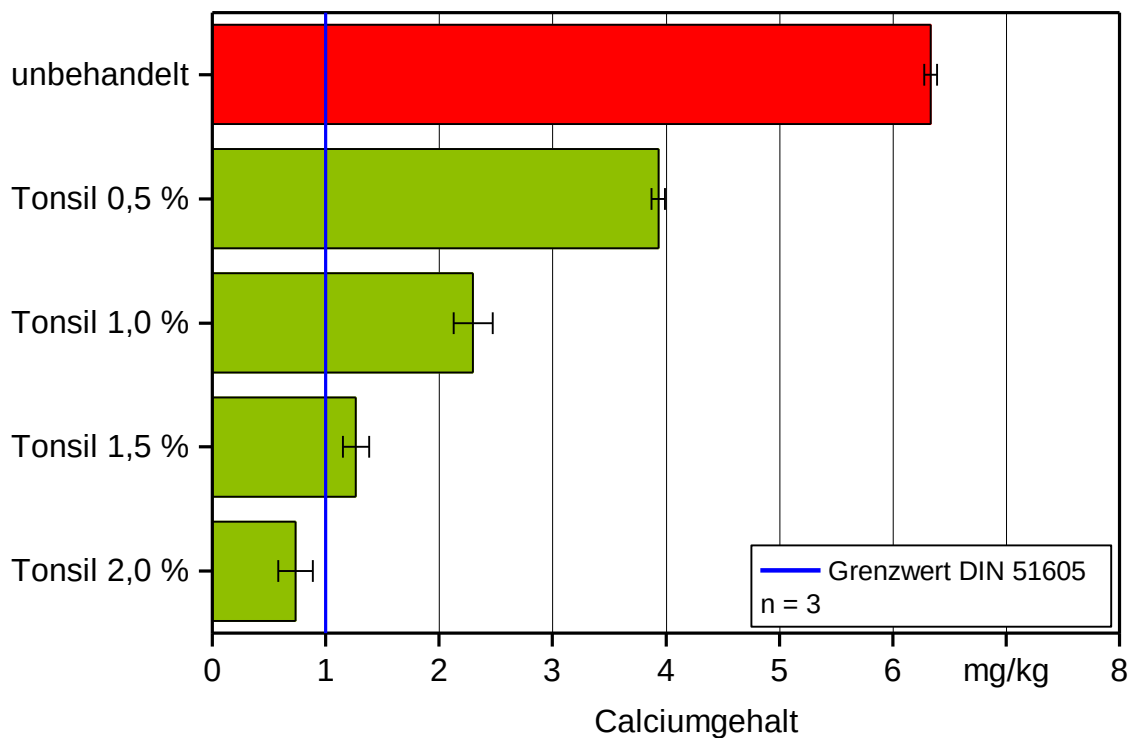


Abbildung 24: Calciumgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

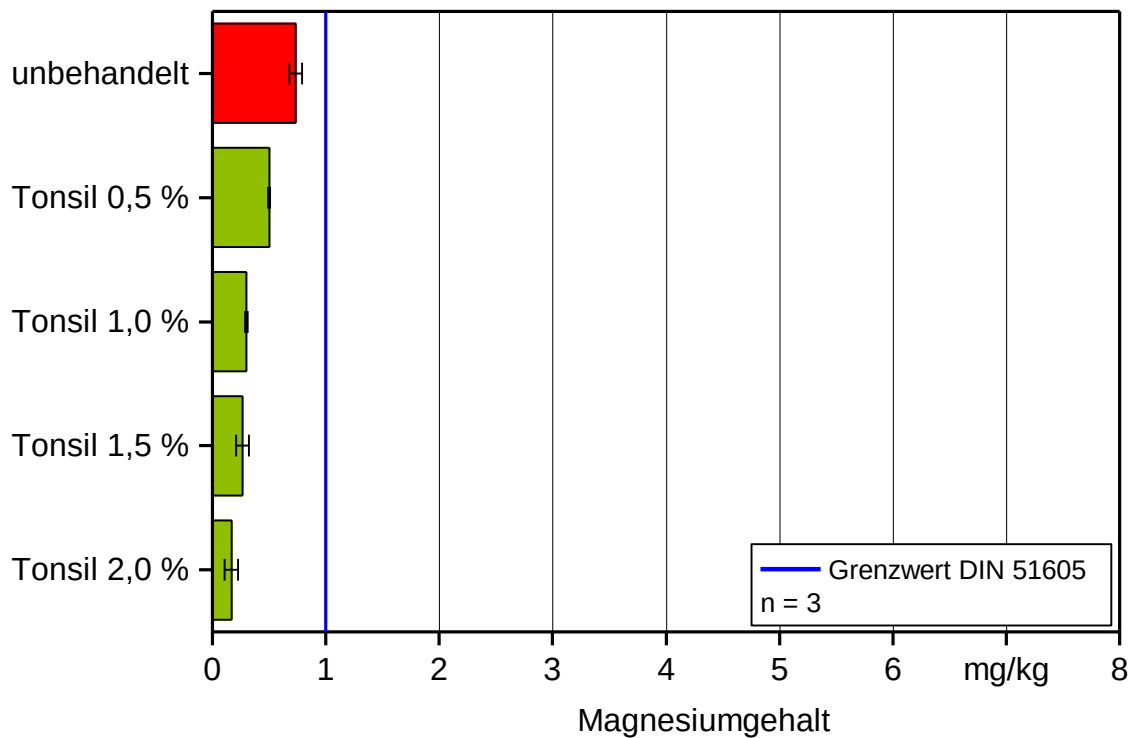


Abbildung 25: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

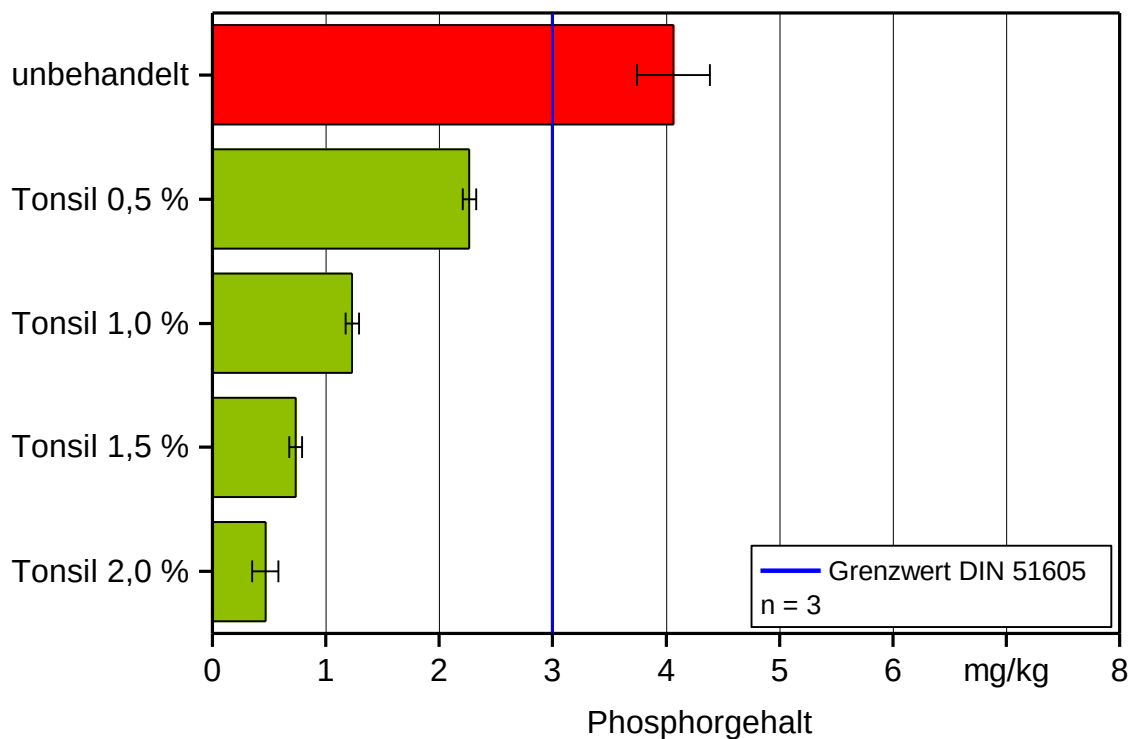


Abbildung 26: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl und nach Behandlung mit Tonsil 9191 FF in verschiedenen Konzentrationen, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

6.2.2 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Absenkung der Elementgehalte

Neben der Variation der Adsorbenskonzentration wurden Versuche durchgeführt, bei denen zusätzlich Zitronensäureanhydrat verwendet wurde. Die Konzentration entsprach jeweils einem Zehntel der Adsorbenskonzentration. Auf die Untersuchung einer Kombination aus 2,0 Masse-% Tonsil 9191 FF und Zitronensäureanhydrat wurde verzichtet, da diese Adsorbenskonzentration bei der untersuchten Ölcharge bereits ohne Zitronensäurezugabe Elementgehalte unterhalb der Grenzwerte nach DIN 51605 [3] bewirkt.

Die deutliche Absenkung des Calciumgehalts durch das Adsorbens wird bei gleichzeitiger Zugabe von Zitronensäure noch verstärkt, sodass eine Konzentration von 1,0 Masse-% Tonsil 9191 FF und 0,1 Masse-% Zitronensäure einen Calciumgehalt knapp oberhalb des Grenzwerts bewirkt. Dosierungen von über 1,0 Masse-% Adsorbens bei gleichzeitiger Zugabe von Zitronensäureanhydrat genügen bei der vorliegenden Ölcharge mit einem Ausgangsgehalt von 6,3 mg/kg Calcium zur Einhaltung des Grenzwerts. Bei dem bereits im unbehandelten Öl geringen Magnesiumgehalt, dargestellt in Abbildung 28, bewirkt die Zugabe von Zitronensäure nur noch geringe Verbesserungen. Im Hinblick auf die Gehalte an Phosphor ist ein Einfluss des Zitronensäureanhydrats hingegen klar erkennbar, wie Abbildung 29 zeigt.

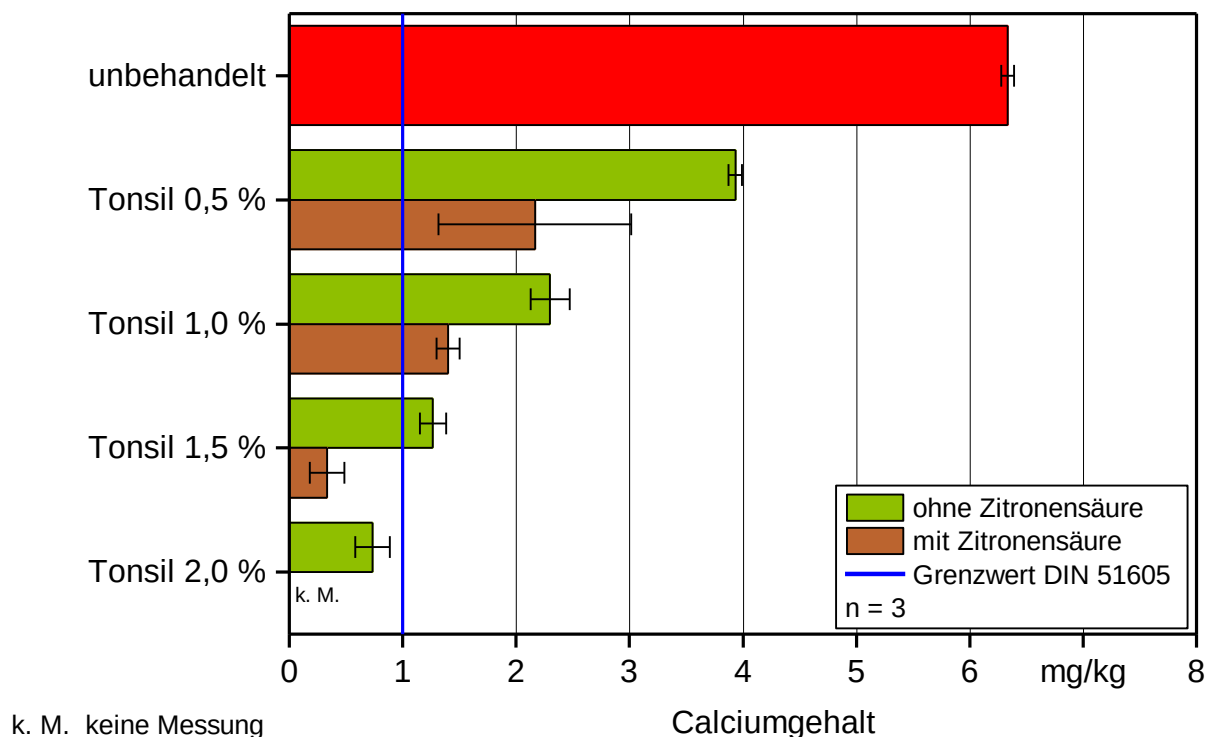


Abbildung 27: Calciumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

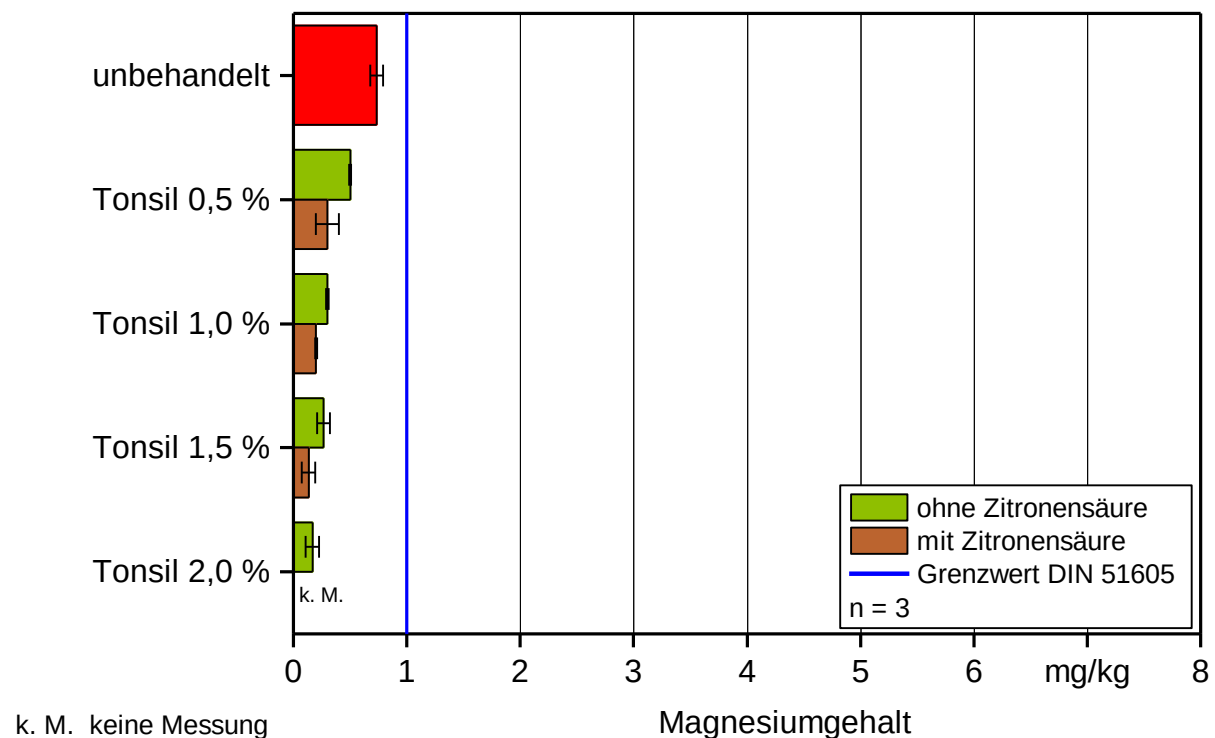


Abbildung 28: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrid, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

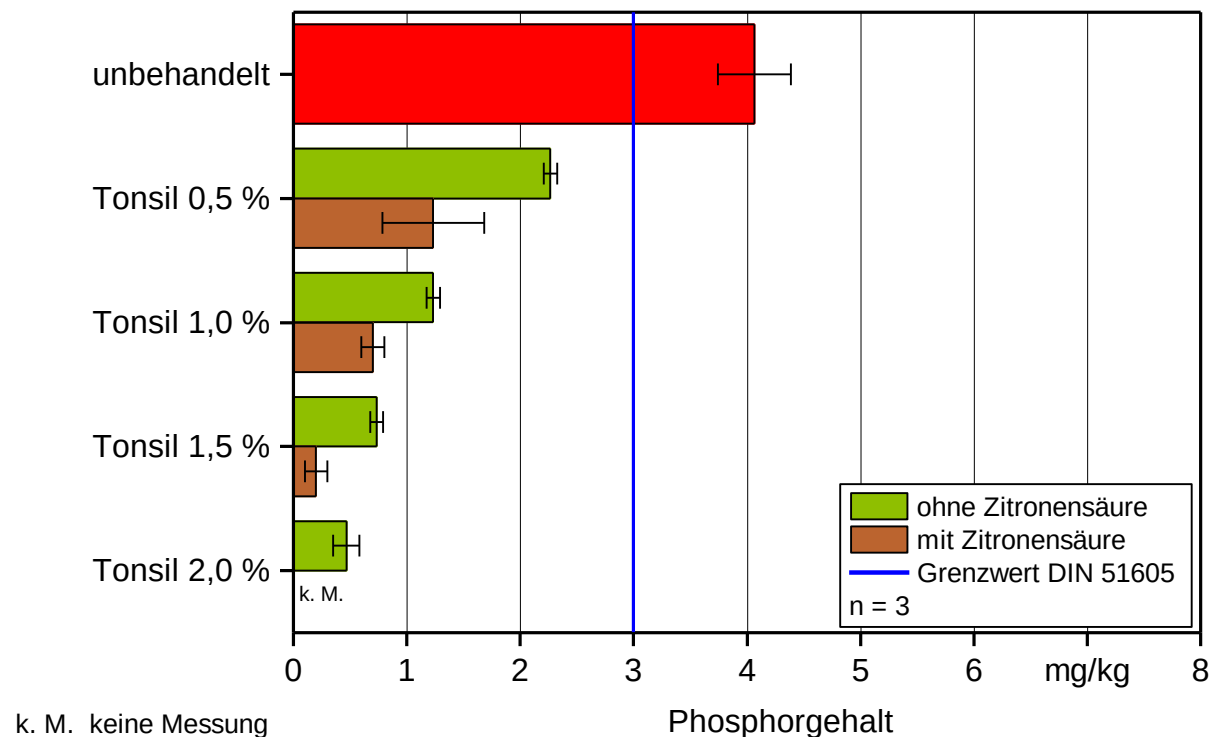


Abbildung 29: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Tonsil 9191 FF oder Tonsil 9191 FF kombiniert mit Zitronensäureanhydrid, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

6.2.3 Kombinationen aus Adsorbens, Filterhilfsmittel und Zitronensäureanhydrat

In der Praxis wird zur adsorptiven Reinigung meist ein Filterhilfsmittel zusätzlich zum Adsorbens eingesetzt, um den Filtrationsprozess zu optimieren. Dieser Tatsache wurde in den Laborversuchen Rechnung getragen.

Als Filterhilfsmittel kam eine Zellulose des Typs Filtracel EFC 250-C zum Einsatz. Ergebnisse der Varianten mit Filterhilfsmittel im Vergleich mit den bereits genannten Varianten zeigen die folgenden Abbildungen für die Gehalte an Calcium (Abbildung 30), Magnesium (Abbildung 31) und Phosphor (Abbildung 32). Dabei wurde das Filterhilfsmittel sowohl nur mit Zitronensäureanhydrat als auch mit Adsorbens und Zitronensäureanhydrat kombiniert. Zum Vergleich wurde auch eine Variante mit einer verlängerten Konditionierungszeit von 1 h mituntersucht.

Die alleinige Zugabe von Zitronensäure bewirkt eine geringfügige Verringerung des Calciumgehalts, auch kombiniert mit dem Filterhilfsmittel liegt der Gehalt oberhalb des Grenzwerts.

Wie beschrieben bewirkt eine Zugabe von 1,0 Masse-% Adsorbens und 0,1 Masse-% Zitronensäure einen Calciumgehalt knapp über dem Grenzwert. Die zusätzliche Zugabe des Filterhilfsmittels reicht aus, um einen Wert unterhalb des Grenzwerts zu erzielen.

Bei der Kombination aus 1,0 Masse-% Adsorbens mit Zitronensäure bewirkt die Verlängerung der Konditionierungsdauer auf 1 h ebenfalls eine Absenkung des Calciumgehalts auf einen ähnlichen Wert.

In Bezug auf die Gehalte an Magnesium und Phosphor stellt sich die Kombination aller drei Stoffe ebenfalls als Erfolg versprechend dar, wobei auch hier die einstündige Konditionierung bei Nutzung von Adsorbens und Zitronensäure vergleichbare Ergebnisse bringt.

Die alleinige Nutzung von Zitronensäure erzielt nur geringfügige Absenkungen der Gehalte an Magnesium und Phosphor. Dies gilt auch bei Kombination der Zitronensäure mit dem Filterhilfsmittel.

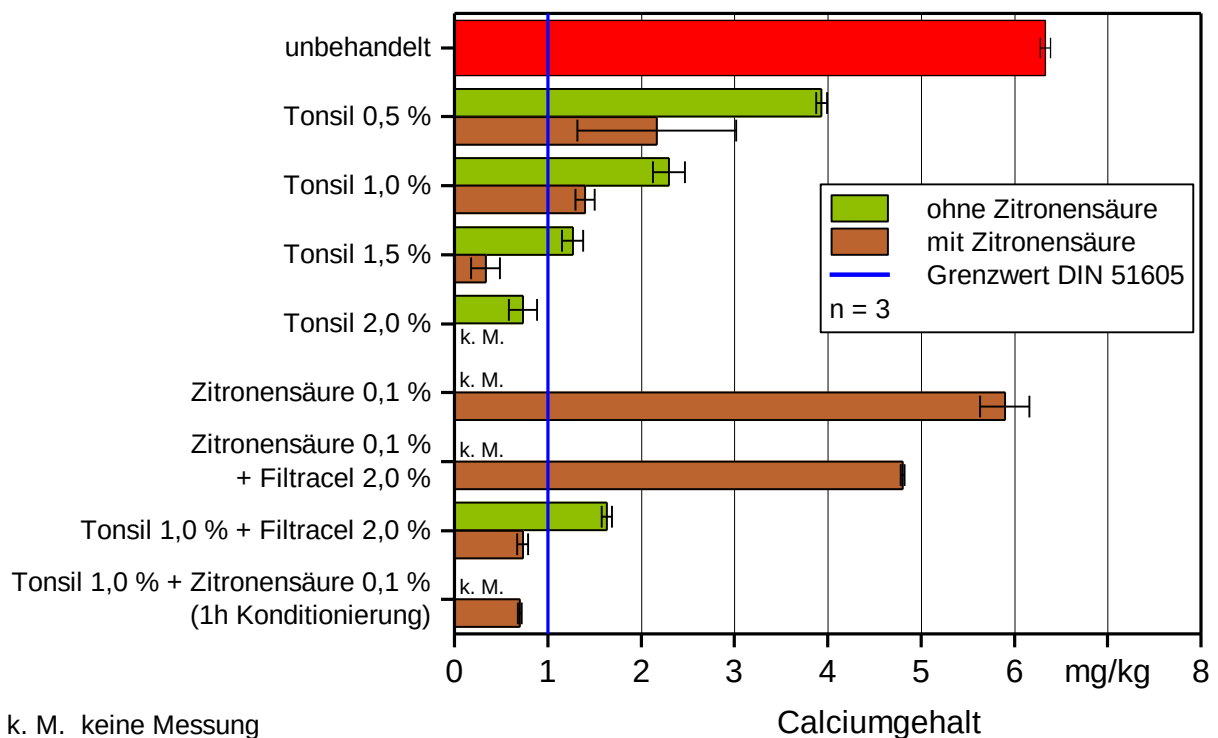


Abbildung 30: Calciumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

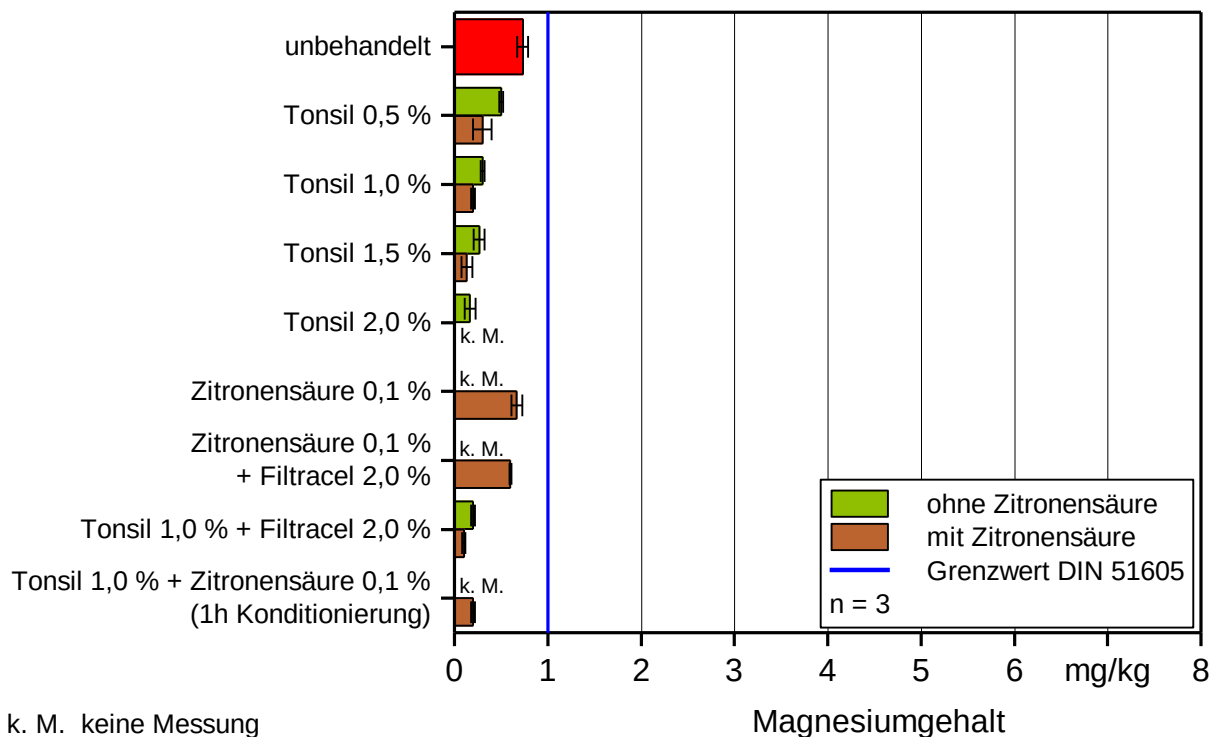


Abbildung 31: Magnesiumgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

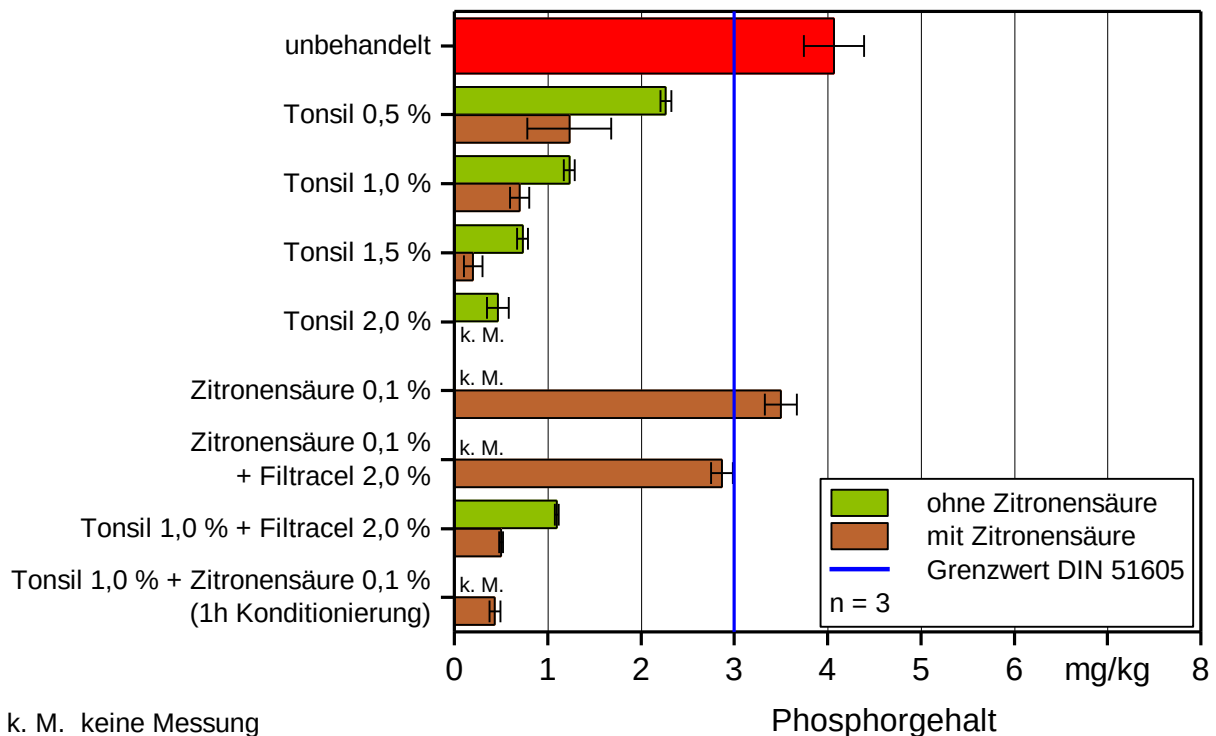


Abbildung 32: Phosphorgehalt im unbehandelten Öl sowie nach der Behandlung mit Kombinationen aus Tonsil 9191 FF, Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Zitronensäureanhydrat, dargestellt als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Einzelversuchen

6.2.4 Fazit

Nach Auswertung aller Laborversuche stellt sich die kombinierte Anwendung des Adsorbens Tonsil 9191 FF in einer Konzentration von 1,0 Masse-%, des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C (2,0 Masse-%) und des Zitronensäureanhydrats (0,1 Masse-%) als Erfolg versprechend dar. In dieser Variante wird der Gehalt an Calcium in der verwendeten Ölcharge unter den Grenzwert abgesenkt. Eine allgemeingültige Konzentrationsempfehlung kann aus diesen Ergebnissen nicht abgeleitet werden, da die Versuche nur mit der vorliegenden Ölcharge durchgeführt wurden. Im Rahmen der Technikumsversuche wird die Wirksamkeit der oben genannten Konzentrationen bei Ölchargen mit höheren Ausgangsqualitäten eingehender untersucht, wie im nächsten Kapitel beschrieben.

Eine ähnliche Absenkung wie mit der oben genannten Vorzugsvariante war in den Laborversuchen auch bei auf 1 h verlängerter Konditionierungsdauer mit Konzentrationen von 1,0 Masse-% Adsorbens und 0,1 Masse-% Zitronensäureanhydrat möglich. Auch die alleinige Nutzung von 2,0 Masse-% Adsorbens bewirkt eine Absenkung der Elementgehalte auf dieses Niveau. Eine Aussage, ob während des Filtrationsvorgangs vergleichbare Massenströme erzielt werden können, lässt sich von den Laborversuchen ausgehend jedoch nicht treffen. In der Praxis sind hier zudem betriebswirtschaftliche Kriterien wie die Kosten der Zuschlagstoffe mitentscheidend.

6.3 Technikumsversuche

Ziel der Technikumsversuche war es, die im Labor gewonnenen Erkenntnisse auf eine praxisnahe Filtration anzuwenden, um die Auswirkungen auf die im Labor nicht zu überprüfenden Parameter, wie z. B. den Massenstrom, untersuchen zu können.

Als Ausgangsvariante für die Technikumsversuche wurde die Vorzugsvariante aus den Laborversuchen, bestehend aus 1,0 Masse-% Adsorbens (Tonsil 9191 FF), 2,0 Masse-% Filterhilfsmittel (Filtracel EFC 250-C) und 0,1 Masse-% Zitronensäureanhydrat, gewählt. Sofern nicht anders angegeben, wurde für die Versuche die Ölcharge A mit Ausgangsgehalten von 6,3 mg/kg Calcium, 0,8 mg/kg Magnesium und 4,1 mg/kg Phosphor verwendet.

6.3.1 Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Filtration

Um den Einfluss des Flüssigkeitsdrucks eingehender zu untersuchen, wurden fünf Druckstufen zwischen 0,3 bar und 1,8 bar untersucht.

6.3.1.1 Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei der Filtration

Abbildung 33 zeigt die Massenströme durch den Filter bei den genannten Drücken. Auffällig sind die vergleichsweise hohen Schwankungen der Massenströme bei einem Druck von 1,8 bar.

Bei der statistischen Auswertung (multiple paarweise Vergleiche mit Tukey-Kramer-Korrektur) ergibt sich eine Signifikanz der Unterschiede nur für 0,8 bar und 1,0 bar im Vergleich zu allen anderen Varianten. Diese beiden Druckstufen sind hingegen nicht signifikant unterschiedlich voneinander. Auch ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Druckstufen 0,3 bar und 0,5 bar nicht statistisch zu belegen.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde ein Flüssigkeitsdruck von 0,3 bar bei der Filtration als Vorzugsvariante ausgewählt. Die Druckstufe 0,8 bar wird als Negativ-Variante mit dem geringsten Massenstrom verwendet, sofern nötig.

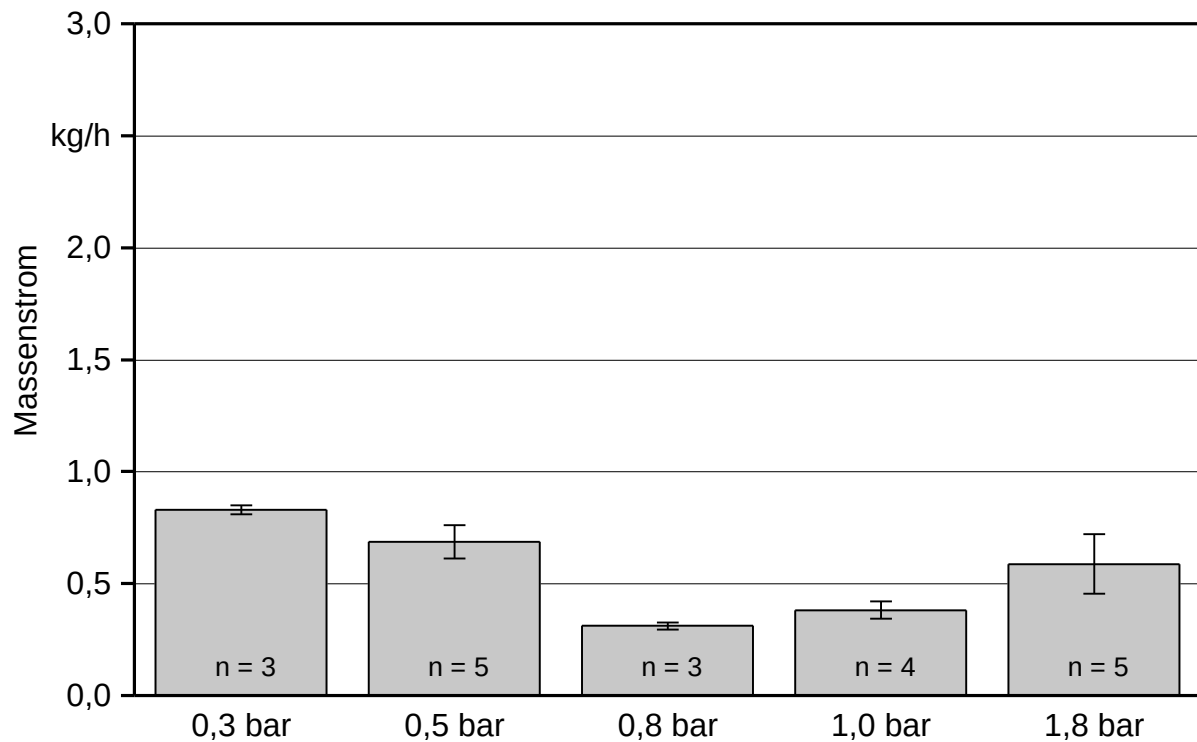


Abbildung 33: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei Verwendung des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C

6.3.1.2 Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung

Der auf die Filterfläche ausgeübte Druck kann nicht nur Einfluss auf den Massenstrom über die Filterfläche haben, sondern auch auf die Filterwirkung. Dies kann durch Kontrolle der Gesamtverschmutzung überprüft werden.

Der Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung bei Verwendung des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C ist in Abbildung 34 dargestellt.

Statistisch signifikante Unterschiede lassen sich weder beim Vergleich der Werte eines Filterhilfsmittels noch im Vergleich der Gesamtheit belegen. Ein Grund dafür ist die hohe Spannbreite der Werte, bedingt durch die schlechte Reproduzierbarkeit der Prüfmethode DIN EN 12662 [2].

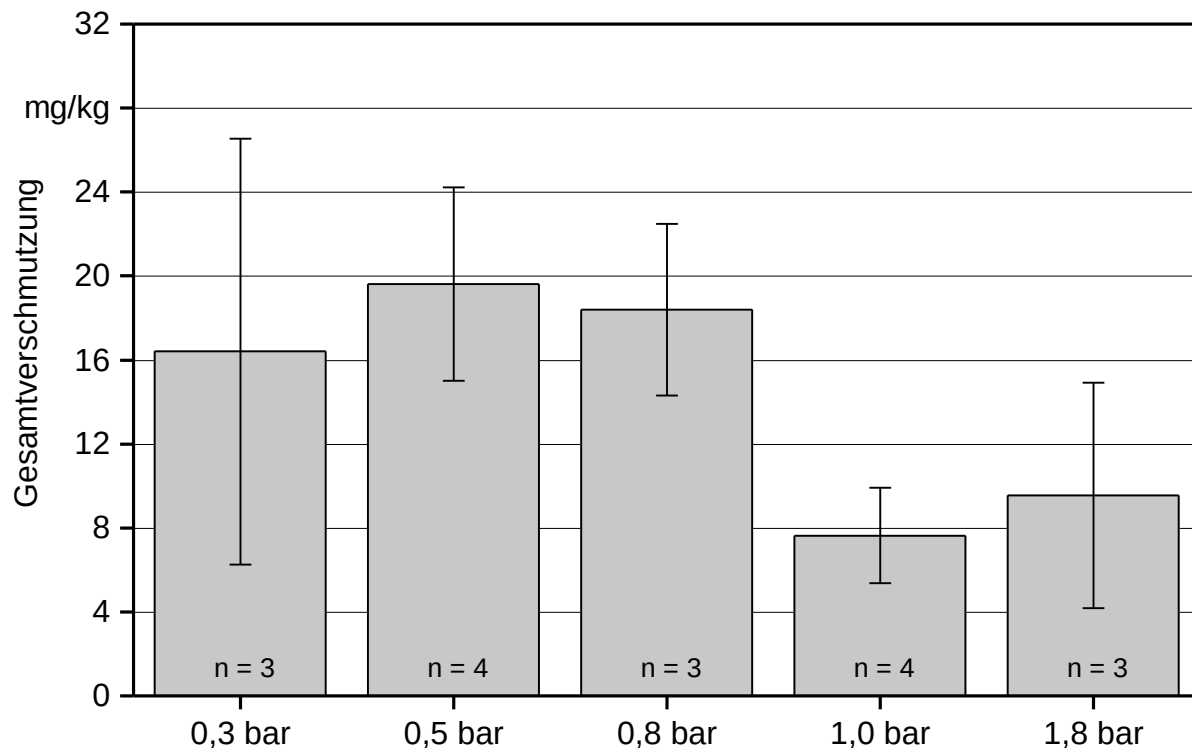


Abbildung 34: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung bei Verwendung des Filterhilfsmittels Filtracel EFC 250-C

6.3.1.3 Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Die folgende Abbildung 35 stellt die Gehalte an Calcium in der unbehandelten Nullprobe sowie nach der Filtration bei Flüssigkeitsdrücken von 0,3 bar bzw. 0,8 bar dar. Bei beiden Varianten wird der Gehalt an Calcium durch die Behandlung deutlich abgesenkt. Ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Werten bei beiden Drücken besteht hingegen nicht.

Gleiches gilt für die Gehalte an Magnesium und Phosphor, die in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt sind.

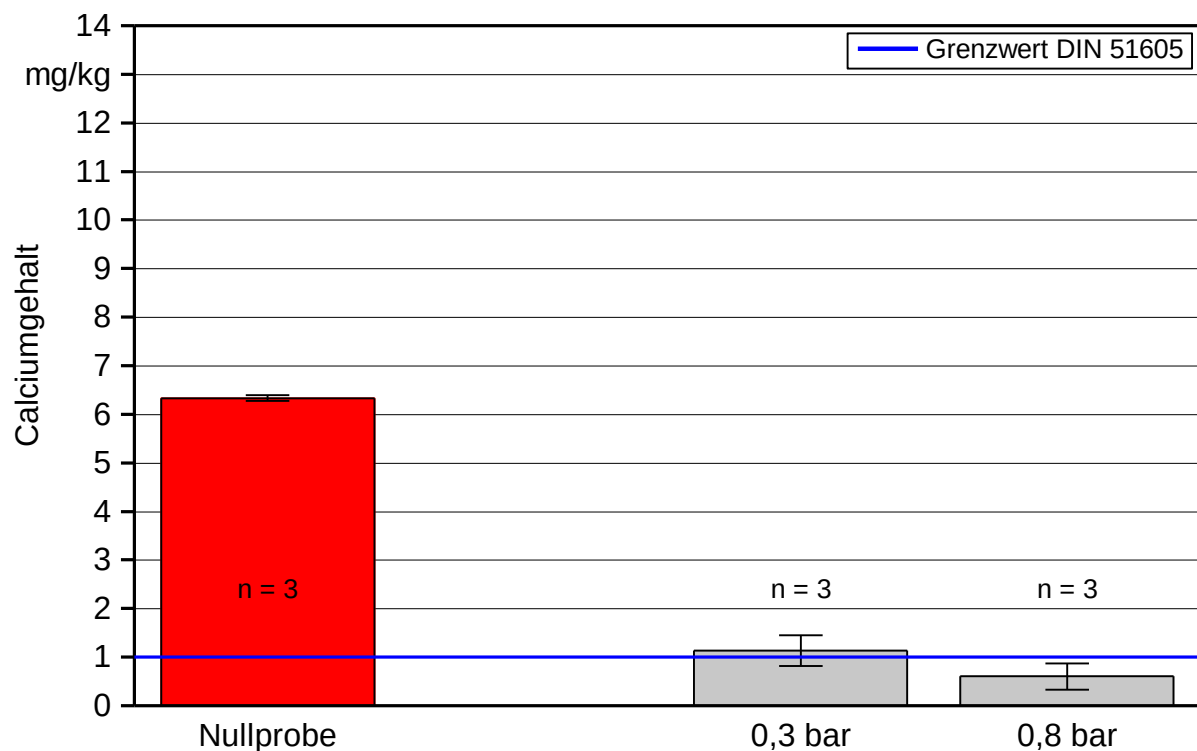


Abbildung 35: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Calciumgehalt

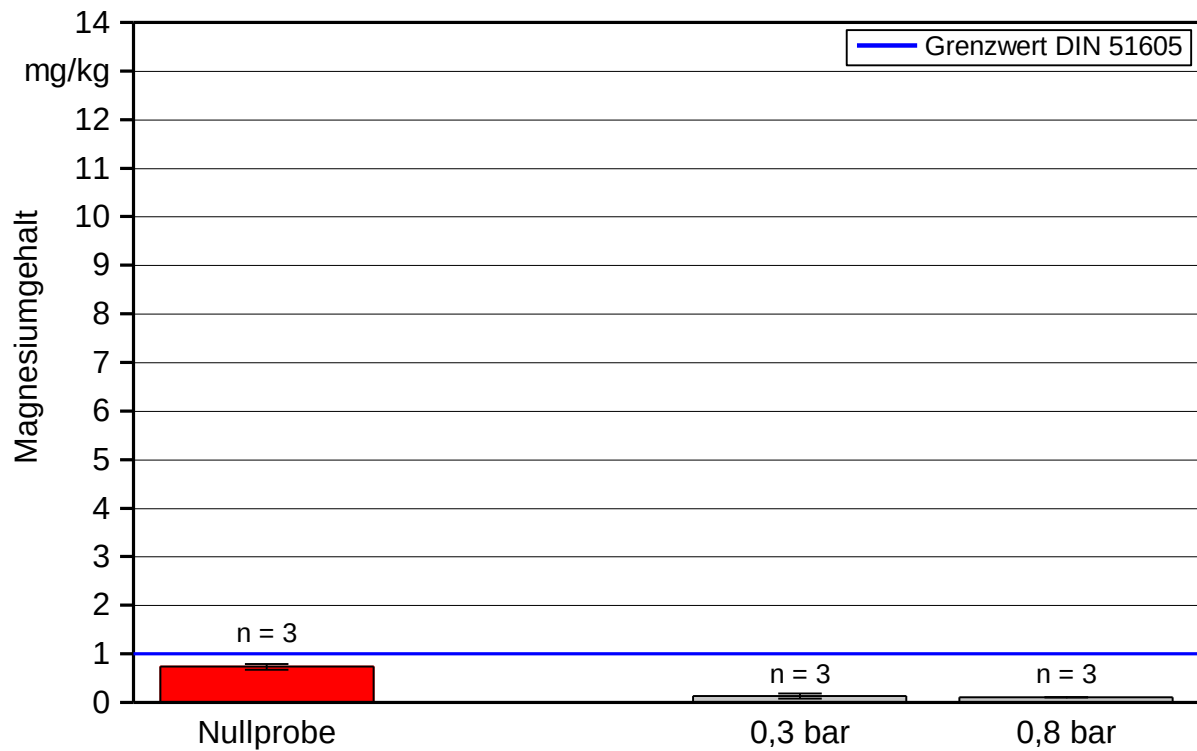


Abbildung 36: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Magnesiumgehalt

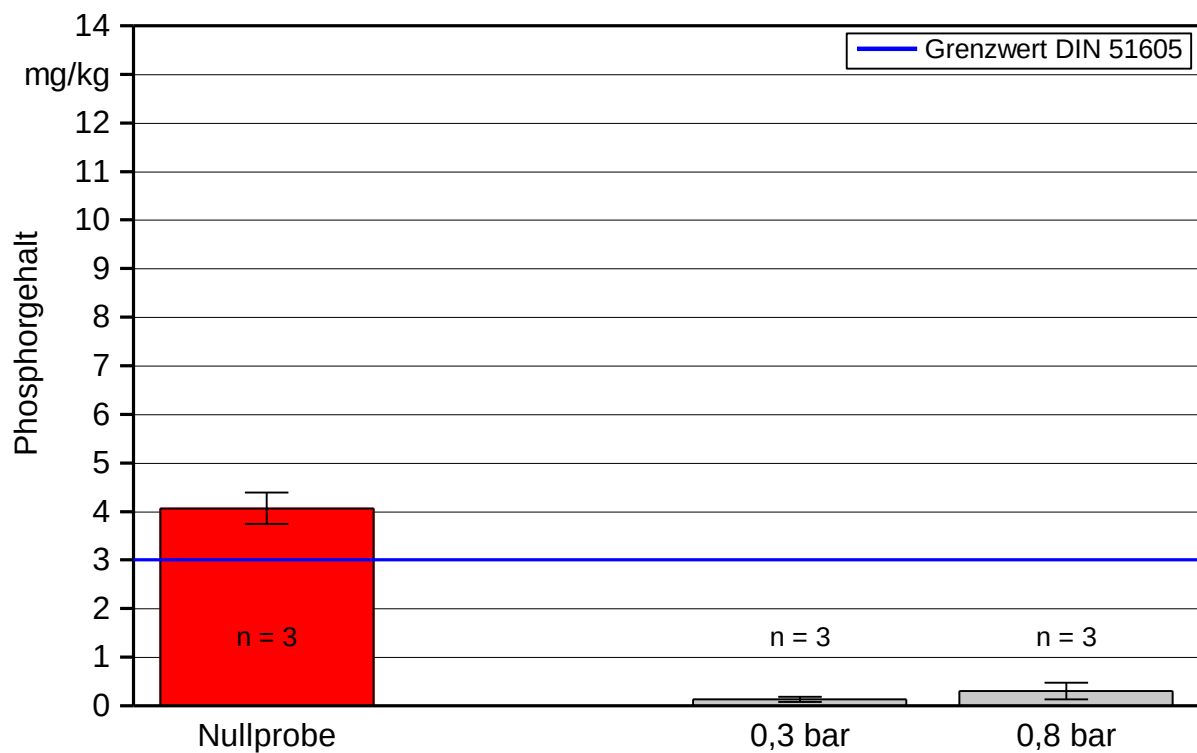


Abbildung 37: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Phosphorgehalt

6.3.2 Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Filtration

Auf Anregung des Herstellers wurde ein weiteres Filterhilfsmittel (Filtracel EFC 1350) in die Untersuchungen aufgenommen, dessen gröbere Körnung Einfluss auf die Filtration haben könnte.

6.3.2.1 Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Massenstrom bei der Filtration

In Abbildung 38 sind die Massenströme für die fünf Druckstufen gegenübergestellt, die sich für die beiden Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350 ergeben.

Bei einem Flüssigkeitsdruck von 0,5 bar oder 0,8 bar ist ein positiver Einfluss der größeren Körnung des Filterhilfsmittels EFC 1350 auf den Massenstrom statistisch belegbar. Bei den anderen Flüssigkeitsdrücken ist dies nicht der Fall, hier sind die Schwankungen der Einzelversuche zu groß.

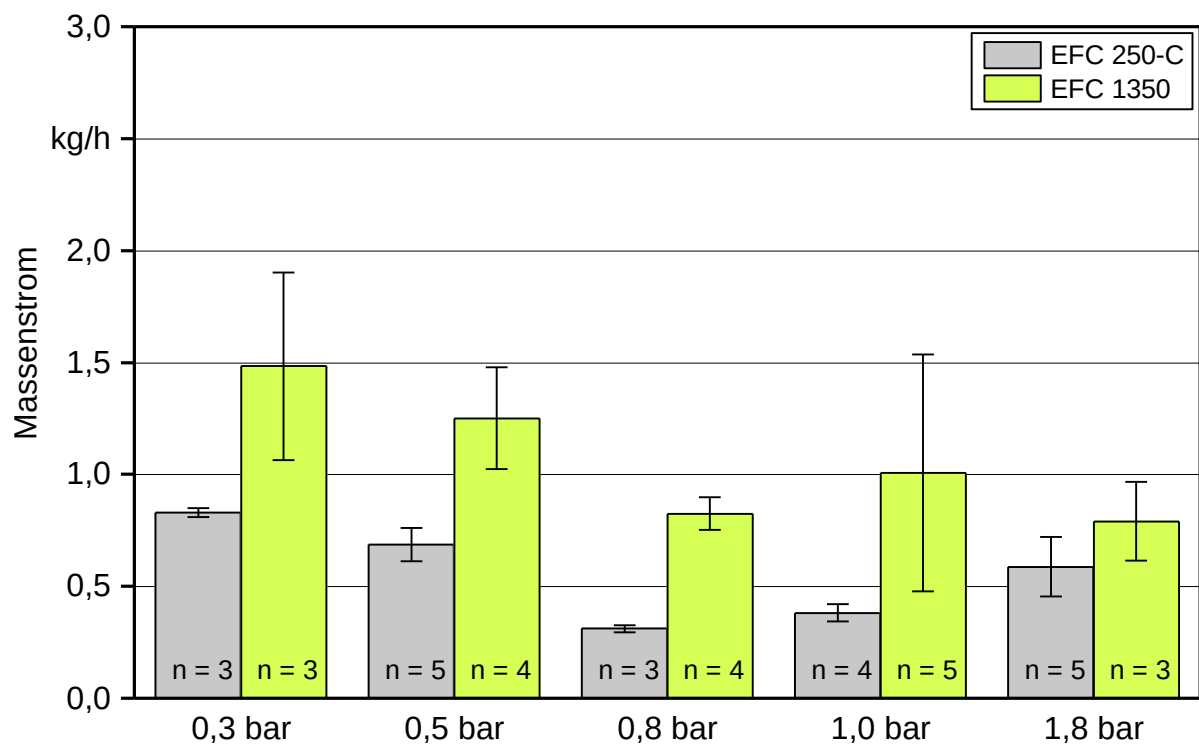


Abbildung 38: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Massenstrom bei Verwendung der Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350

6.3.2.2 Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Gesamtverschmutzung

Abbildung 39 zeigt die Gesamtverschmutzung für die Filtration mit einem der beiden Filterhilfsmittel bei den untersuchten Flüssigkeitsdrücken.

Bei einem Flüssigkeitsdruck von 0,8 bar ist ein Unterschied in der Gesamtverschmutzung sichtbar, der beim Vergleich beider Mittelwerte statistisch signifikant ist. Dies gilt auch für die Varianten bei einem Flüssigkeitsdruck von 1,0 bar.

Bei den anderen Flüssigkeitsdrücken ist durch die hohen Schwankungen der Messwerte kein signifikanter Unterschied belegbar.

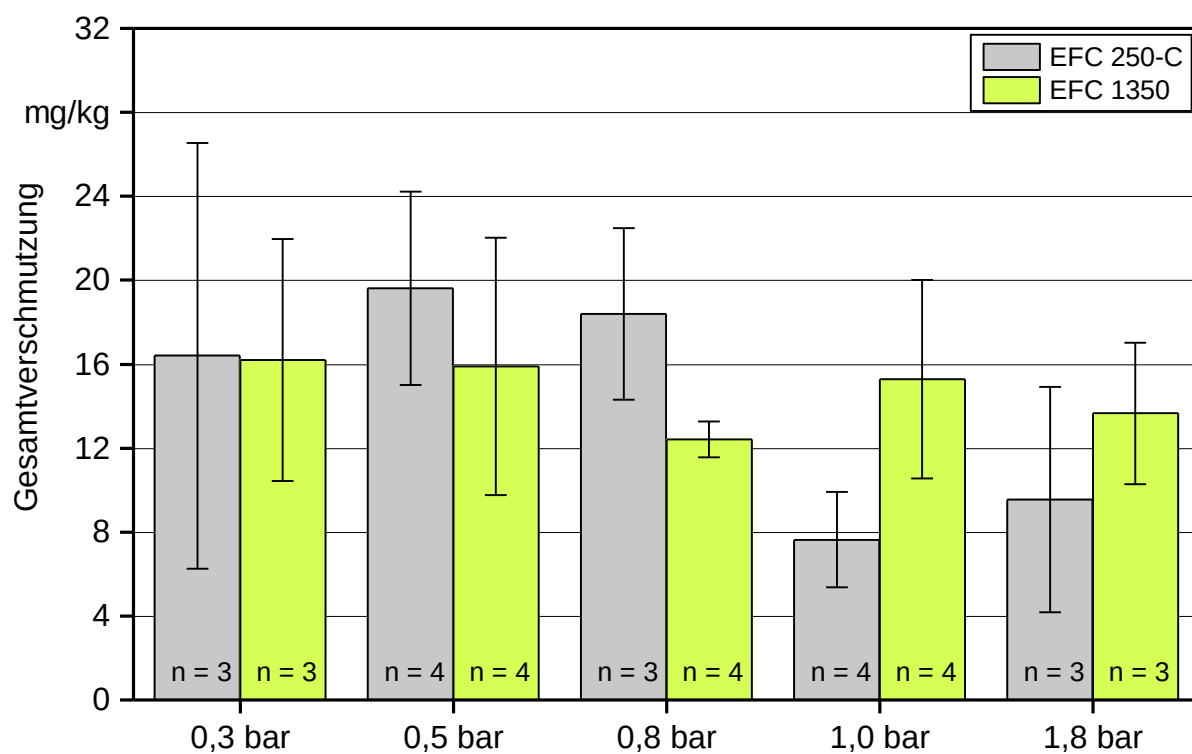


Abbildung 39: Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf die Gesamtverschmutzung bei Verwendung der Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350

6.3.2.3 Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Wie der folgenden Abbildung 40 zu entnehmen ist, liegen die Calciumgehalte bei Behandlungen mit EFC 250-C oder EFC 1350 bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar, verglichen mit dem Ausgangswert, auf ähnlich niedrigem Niveau.

Statistisch lässt sich ein Einfluss des Flüssigkeitsdrucks auf den Calciumgehalt für das Filterhilfsmittel EFC 1350 belegen: Hier ist der Gehalt bei 0,3 bar signifikant höher als bei 0,8 bar. Bei gleichem Druck unterscheiden sich die Calciumgehalte bei beiden Filterhilfsmitteln hingegen nicht signifikant.

Die Gehalte an Magnesium, dargestellt in Abbildung 41, und Phosphor, siehe Abbildung 42, unterscheiden sich bei allen Behandlungen von der Nullprobe, jedoch nicht signifikant voneinander.

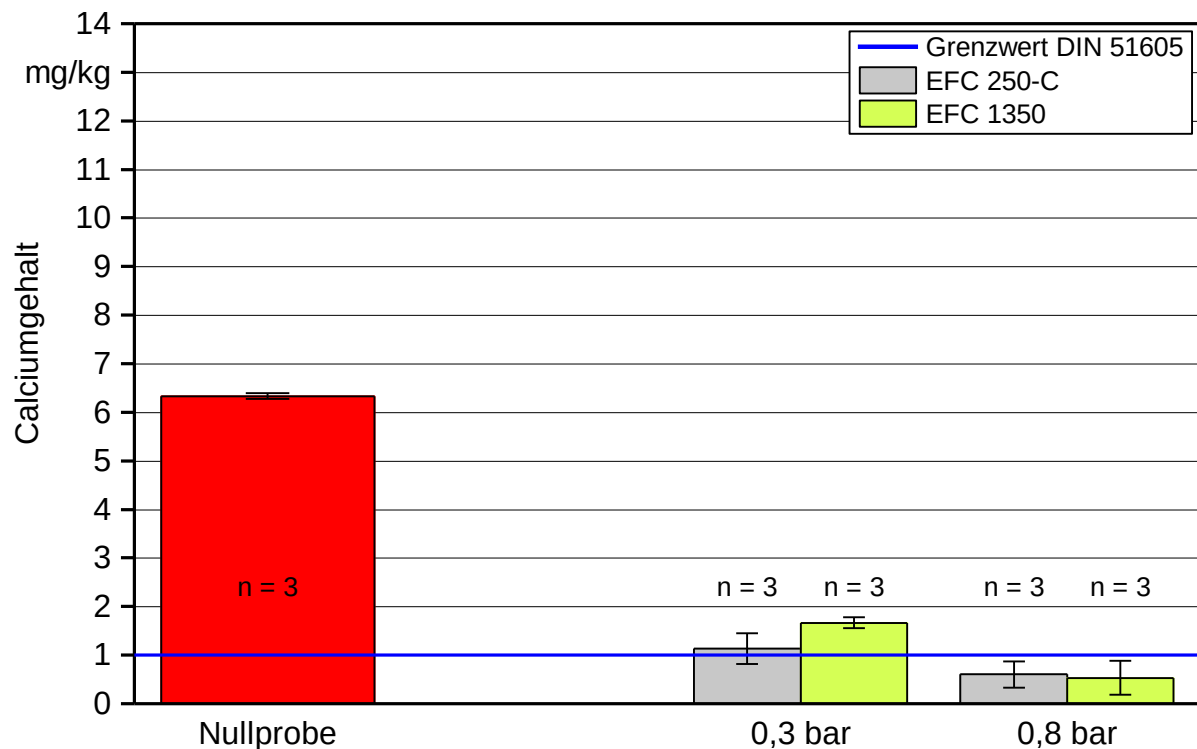


Abbildung 40: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Calciumgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar

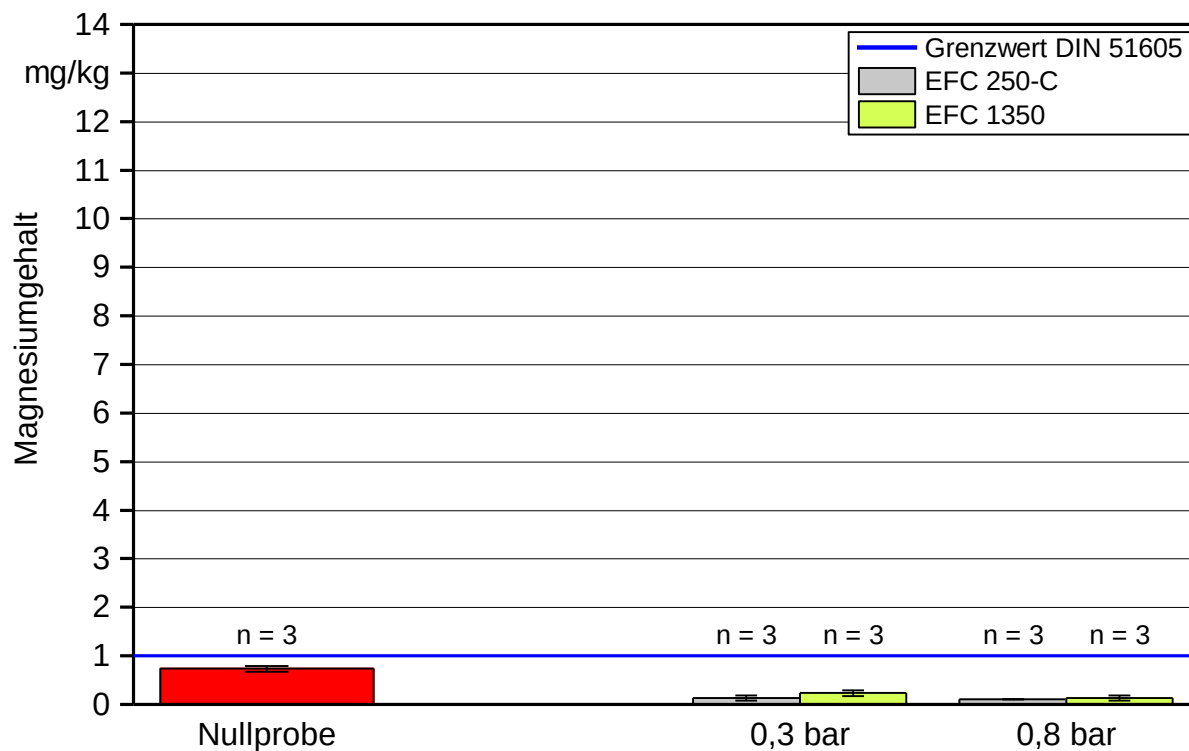


Abbildung 41: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Magnesiumgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar

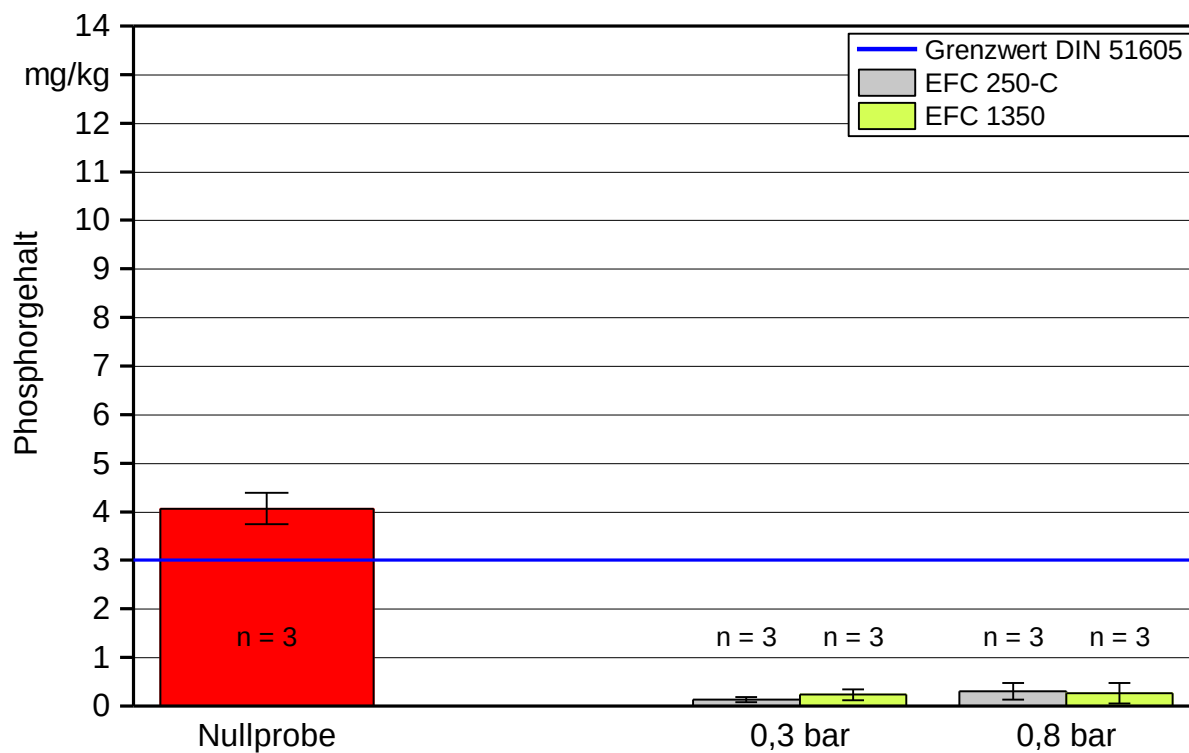


Abbildung 42: Einfluss des Filterhilfsmittels auf den Phosphorgehalt bei Drücken von 0,3 bar und 0,8 bar

6.3.3 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Filtration

6.3.3.1 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Massenstrom bei der Filtration

In früheren Untersuchungen [11] zeigte sich ein negativer Einfluss der Zugabe wässriger Zitronensäure auf den Durchsatz während des Filtrationsvorgangs. Daher wurde diese Wechselwirkung in den Technikumsversuchen speziell betrachtet. Alle Versuche fanden unter Verwendung von Tonsil 9191 FF als Adsorbens (1,0 Masse-%) statt, der Flüssigkeitsdruck bei der Filtration betrug 0,3 bar.

Abbildung 43 zeigt die Massenströme bei Verwendung der Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und EFC 1350, jeweils mit und ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat. Deutlich sichtbar ist der geringere Massenstrom bei Verwendung von EFC 250-C, wenn Zitronensäure zugegeben wird. Im direkten Vergleich der Massenströme von EFC 250-C mit und ohne Zitronensäure lässt sich dieser Unterschied statistisch belegen. Vergleicht man jedoch alle vier Varianten miteinander, ergibt die Statistik aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit bei EFC 1350 ohne Zitronensäure keine signifikanten Unterschiede.

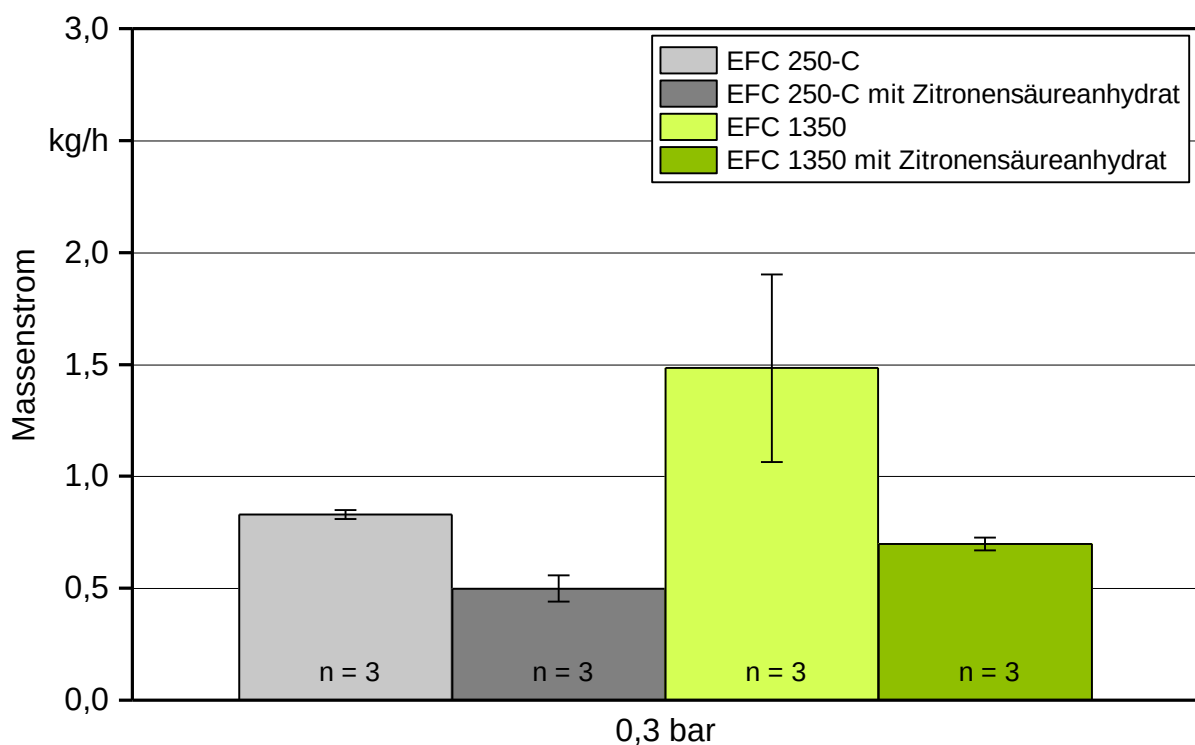


Abbildung 43: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Massenstrom bei der Filtration

6.3.3.2 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gesamtverschmutzung

Für die bei einem Druck von 0,3 bar durchgeführten Versuche mit und ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat wurde die Gesamtverschmutzung der Filtrate ermittelt. Wie die folgende Abbildung 44 zeigt, sind keine Unterschiede zwischen den Varianten erkennbar.

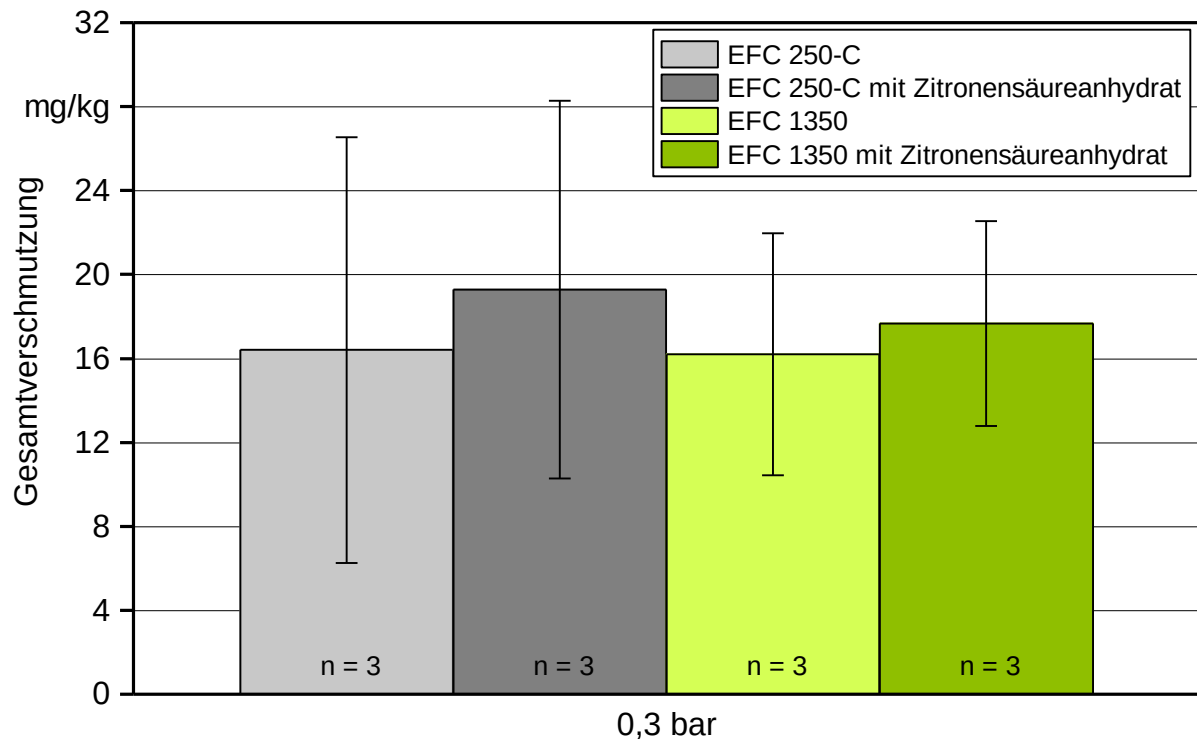


Abbildung 44: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gesamtverschmutzung bei der Filtration

6.3.3.3 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Den Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Calciumgehalt bei einem Druck von 0,3 bar illustriert Abbildung 45. Bei beiden verwendeten Filterhilfsmitteln sinkt der Calciumgehalt durch die Zugabe von Zitronensäureanhydrat nochmals ab, ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den Varianten mit Zugabe von Zitronensäureanhydrat besteht nicht. Von den behandelten Proben und der Nullprobe unterscheiden sich die mit Zitronensäure behandelten Ölproben jedoch signifikant.

Die Magnesiumgehalte, dargestellt in Abbildung 46, liegen bei Behandlung mit oder ohne Zitronensäure knapp über der Nachweisgrenze. Statistisch lässt sich ein signifikanter Unterschied bei EFC 1350 zwischen den Proben mit und ohne Zitronensäure nachweisen. Praxisrelevant ist dieser Unterschied, vor allem aufgrund des geringen Ausgangswerts der verwendeten Ölcharge, nicht, da alle Werte inklusive der Nullprobe unter dem Grenzwert der DIN 51605 liegen.

Die in Abbildung 47 gezeigten Gehalte an Phosphor liegen für alle behandelten Proben unterhalb des Grenzwerts. Ein statistischer Unterschied zwischen den Chargen mit oder ohne Zitronensäure ist nicht belegbar, alle Werte liegen knapp oberhalb der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens.

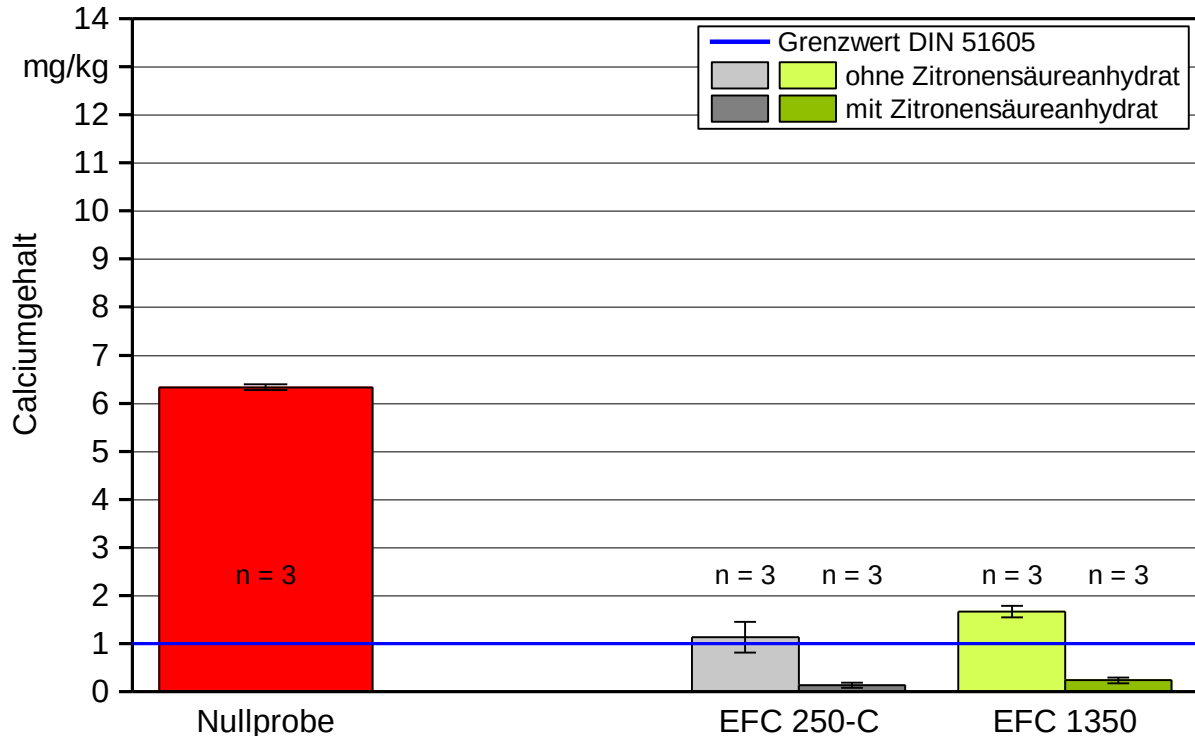


Abbildung 45: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Calciumgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350

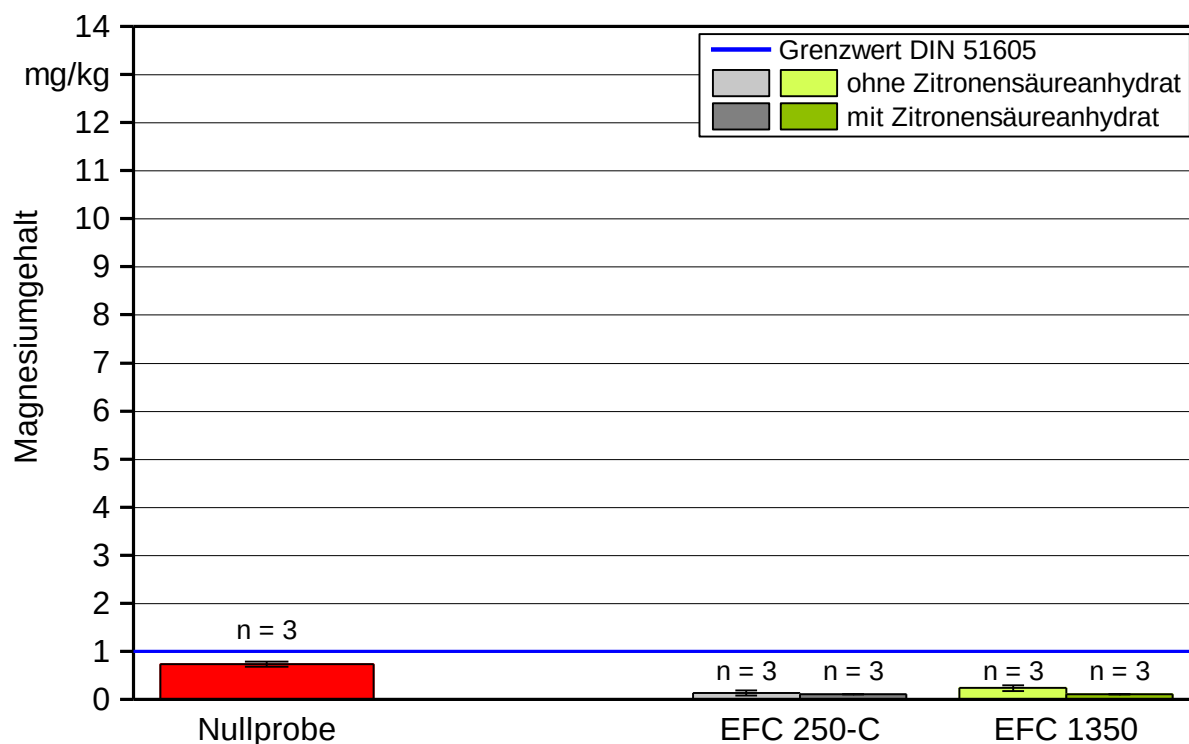


Abbildung 46: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Magnesiumgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350

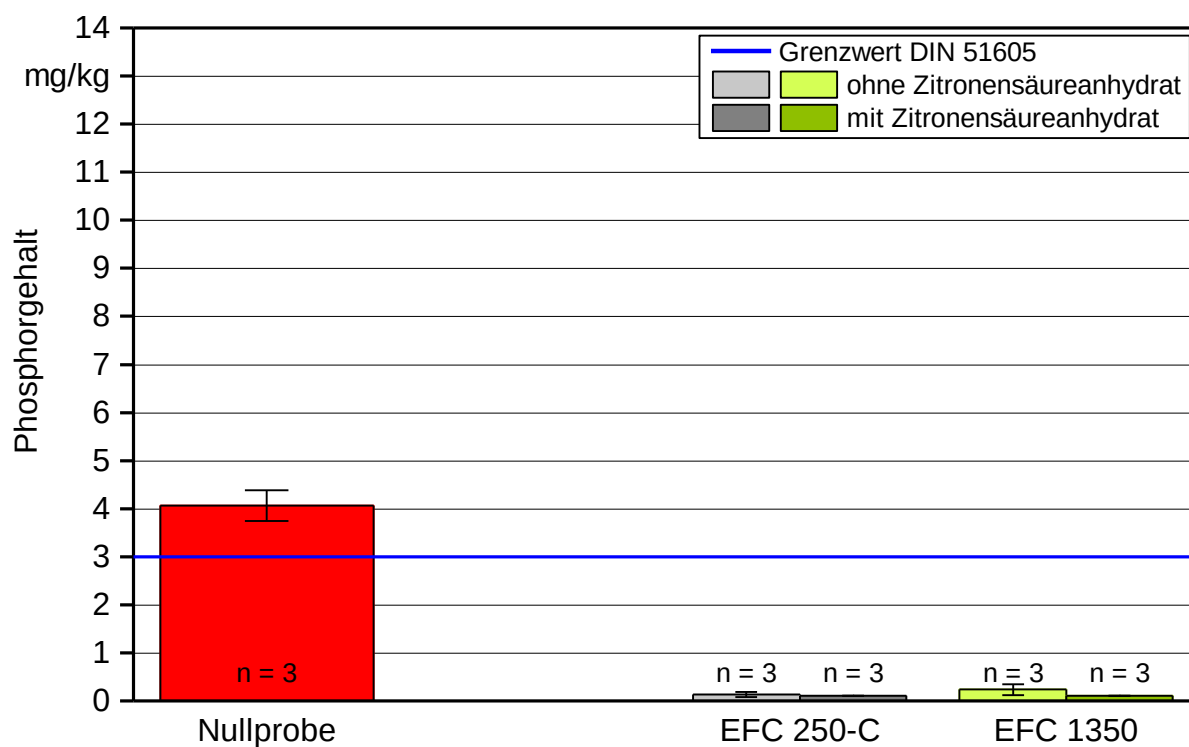


Abbildung 47: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Phosphorgehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350

6.3.3.4 Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Wassergehalt

In früheren Untersuchungen [11] ist der Einfluss von Zitronensäure auf die Absenkung der Elementgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor bereits untersucht worden. Jedoch kam in den genannten Untersuchungen wässrige Zitronensäurelösung zum Einsatz. Hieraus ergaben sich Probleme mit dem Wassereintrag in den Rapsölkraftstoff, was zu Überschreitungen der Grenzwerte der DIN 51605 führte.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde daher die Zugabe wasserfreien Zitronensäureanhydrats in Pulverform begutachtet. Die folgende Abbildung 48 zeigt die Wassergehalte der bereits genannten Varianten mit Zitronensäureanhydrat. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, liegen in den Untersuchungen alle Wassergehalte unterhalb des Grenzwerts nach DIN 51605 [3].

Die Verwendung von Zitronensäureanhydrat hat wie zu erwarten keinen Einfluss auf den Wassergehalt im Öl.

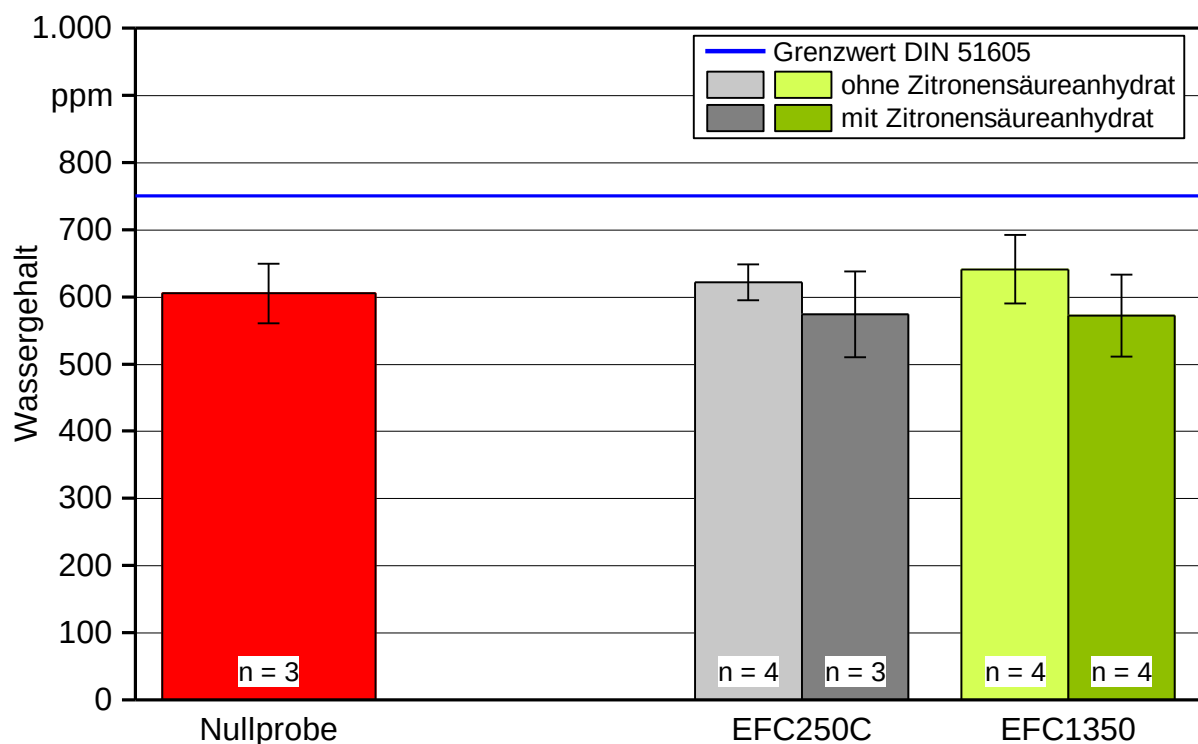


Abbildung 48: Einfluss der Zugabe von Zitronensäureanhydrat auf den Wassergehalt bei Verwendung der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350

6.3.4 Einfluss der Ölcharge auf die Filtration

Um zu klären, inwiefern die bisher als Erfolg versprechend eingestuften Konzentrationen auch für höhere Ausgangsgehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor verwendet werden können, wird neben der Ölcharge A die qualitativ schlechtere Ölcharge B verwendet. Die Elementgehalte der beiden Chargen vor der adsorptiven Reinigung zeigt Tabelle 3.

6.3.4.1 Einfluss der Ölcharge auf den Massenstrom bei der Filtration

Abbildung 49 zeigt die Massenströme für die Versuche mit den beiden Ölchargen A und B für die Filterhilfsmittel Filtracel EFC 250-C und Filtracel 1350, jeweils ohne Zugabe von Zitronensäure.

Laut Statistik ist der Massenstrom mit dem Filterhilfsmittel EFC 1350 bei Ölcharge A signifikant höher als die Massenströme der anderen drei Varianten. Ein Unterschied zwischen diesen drei Varianten ist nicht belegbar.

Betrachtet man die Varianten mit Zugabe von Zitronensäure in Abbildung 50, ist kein Unterschied der Massenströme nachweisbar.

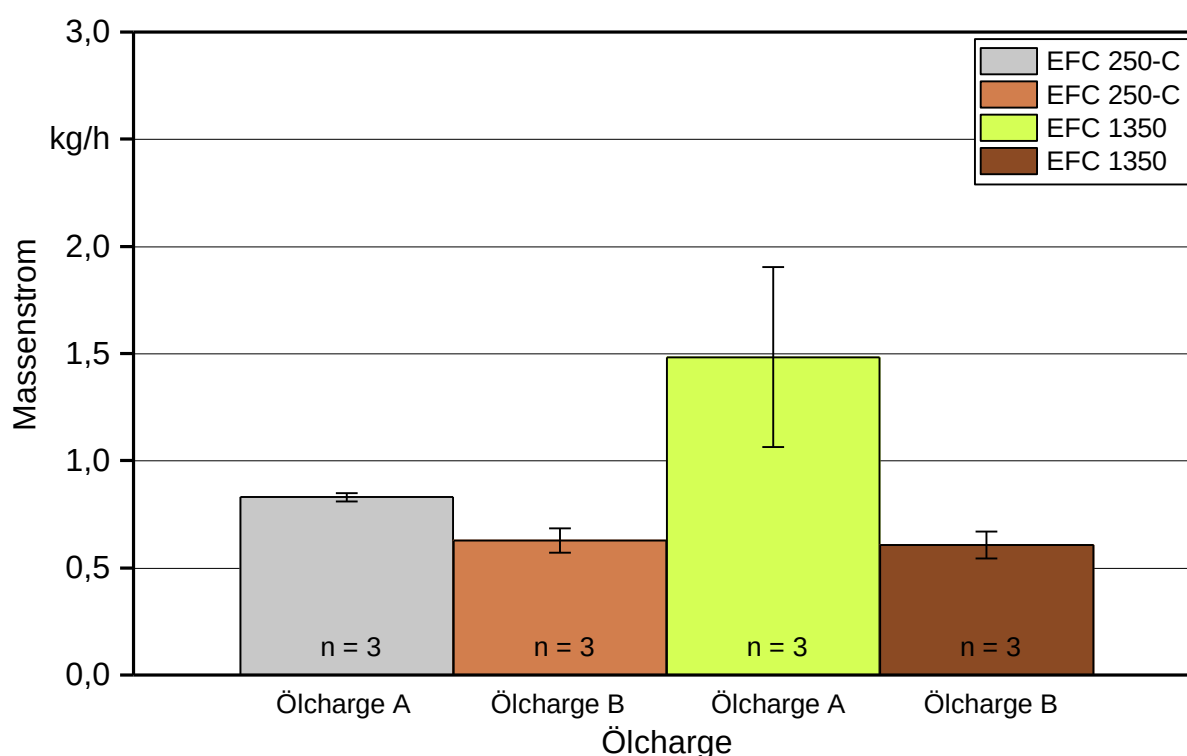


Abbildung 49: Massenstrom bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit den Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar

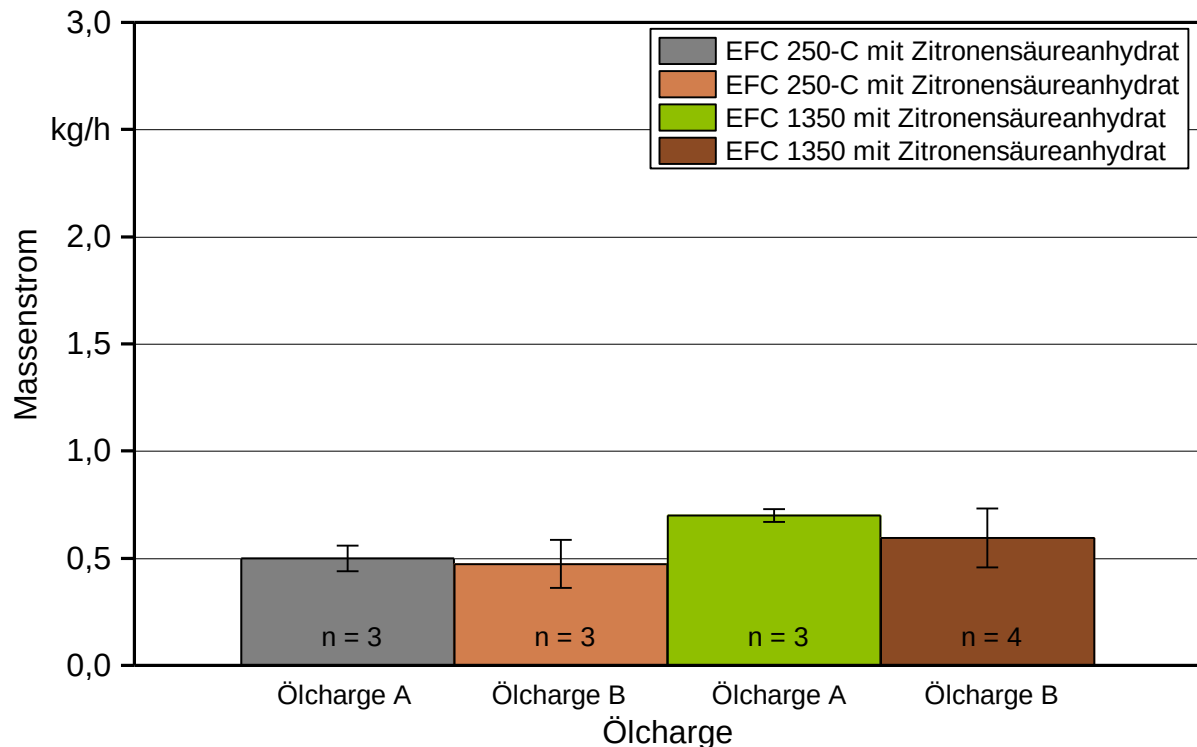


Abbildung 50: Massenstrom bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit den Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 und Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar

6.3.4.2 Einfluss der Ölcharge auf die Gesamtverschmutzung

In Abbildung 51 ist dargestellt, wie sich die Variation des Filterhilfsmittels auf die Gesamtverschmutzung in den beiden Ölchargen A und B auswirkt. Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse, wenn zusätzlich Zitronensäureanhydrat eingesetzt wird. Alle Versuche wurden bei einem Druck von 0,3 bar durchgeführt.

Wie in den Abbildungen zu sehen, unterscheiden sich die Gesamtverschmutzungen nur unerheblich, vor allem da alle Proben eine recht hohe Standardabweichung aufweisen. Ein statistischer Unterschied lässt sich nicht belegen. Unterschiede zur Gesamtverschmutzung in Ölcharge A (12 mg/kg) sind nicht statistisch signifikant. Dennoch ist festzustellen, dass einige Einzelversuche eine höhere Gesamtverschmutzung als die Ölcharge A aufweisen. Dies kann durch Verschleppungen von Zuschlagstoffen oder Filterdurchbrüche verursacht worden sein. Daher ist bei der adsorptiven Reinigung verstärkt darauf zu achten, dass der Filtration eine Sicherheitsfiltration („Polizeifilter“) nachgeschaltet ist, um den Grenzwert für die Gesamtverschmutzung zuverlässig einhalten zu können.

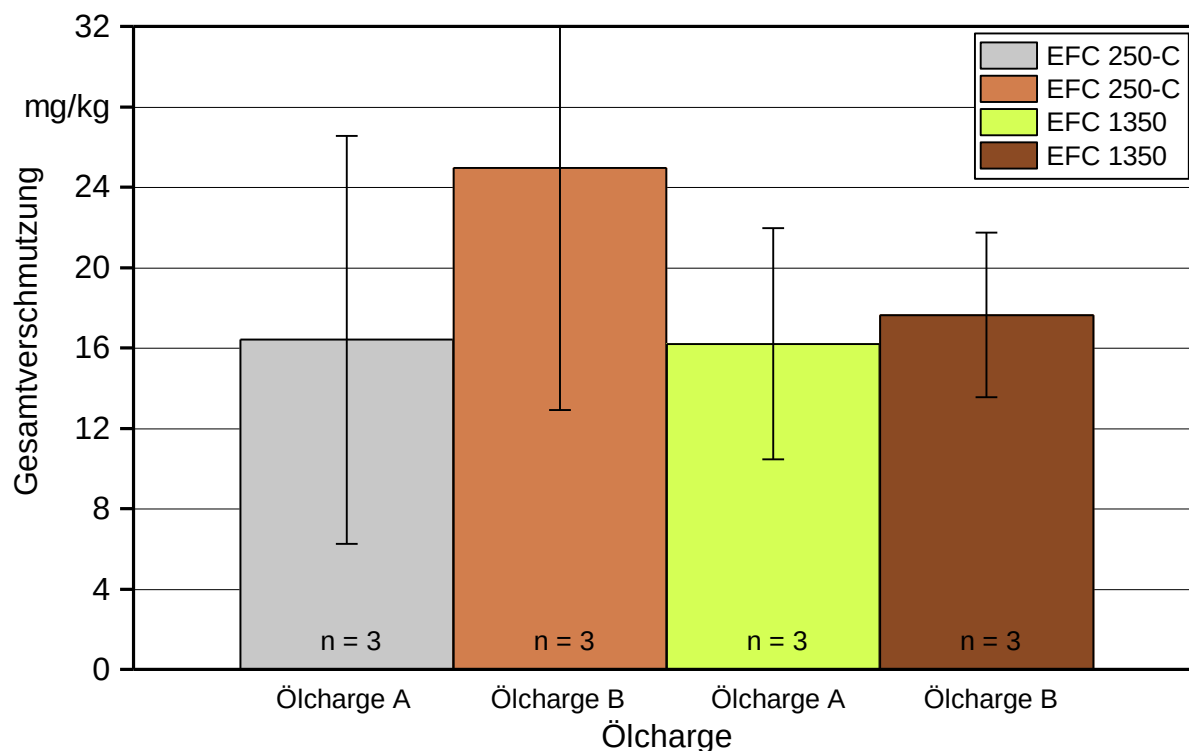


Abbildung 51: Gesamtverschmutzung bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit den Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar

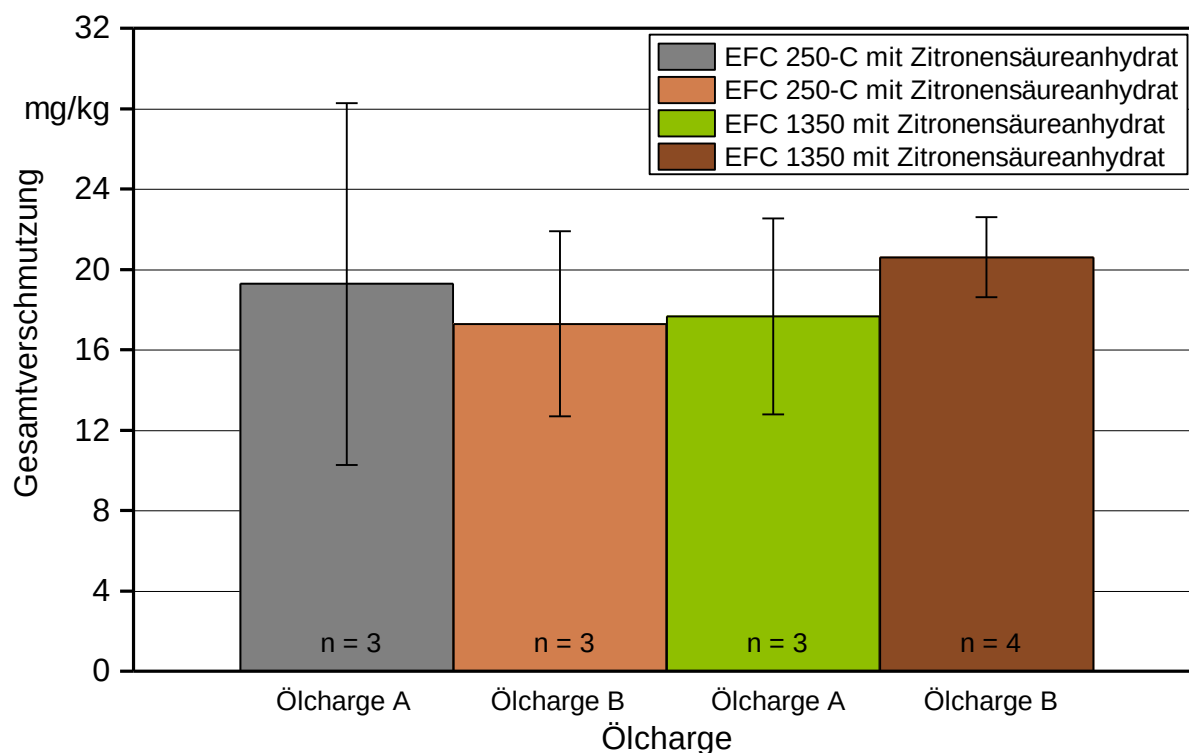


Abbildung 52: Gesamtverschmutzung bei der Filtration von Öl aus beiden Ölchargen, jeweils mit den Filterhilfsmitteln EFC 250-C und EFC 1350 mit Zugabe von Zitronensäureanhydrat, bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar

6.3.4.3 Einfluss der Ölcharge auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Um den Einfluss der Ausgangsqualität der Ölcharge auf die Elementgehalte zu zeigen, ist in Abbildung 53 der Gehalt an Calcium in den beiden Ölchargen A und B den Calciumgehalten nach der Filtration gegenübergestellt. Alle Filtrationen wurden bei einem Flüssigkeitsdruck von 0,3 bar durchgeführt, zum Einsatz kamen Varianten mit einem der beiden Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zitronensäureanhydrat. Die Konzentrationen an Adsorbens und Filterhilfsmittel wurden nicht an die höheren Ausgangsgehalte der Ölcharge B angepasst.

Die verwendeten Konzentrationen sind wie erwartet nicht ausreichend, um die deutlich höheren Ausgangsgehalte an Calcium (Abbildung 53) in Ölcharge B auf Werte unterhalb der Grenzwerte abzusenken, auch wenn die absolute Absenkung doppelt so hoch ausfällt (Absenkung bei Ölcharge A um ca. 5 mg/kg Calcium, bei Ölcharge B um ca. 10 mg/kg). Dies zeigt, dass nicht die verfügbare Oberfläche die Wirksamkeit der Adsorption begrenzt. Der Unterschied zwischen den Calciumgehalten bei Verwendung der beiden Filterhilfsmittel ist nur bei Ölcharge A signifikant.

Bei den Gehalten an Phosphor zeigen sich vergleichbare Tendenzen. Die Absenkung des Phosphorgehalts (Abbildung 55) durch die Behandlung ist bei beiden Filterhilfsmitteln signifikant, jedoch ist bei beiden Chargen kein signifikanter Unterschied zwischen den Filterhilfsmitteln festzustellen.

Der in Abbildung 54 gezeigte Magnesiumgehalt kann durch die adsorptive Reinigung bei beiden Ölchargen nochmals verringert werden, obwohl die Ausgangsgehalte bereits unterhalb des Grenzwerts nach DIN 51605 liegen. Da die erzielten Werte im Bereich der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens liegen, sind keine Aussagen zu Unterschieden in der Wirksamkeit der Varianten möglich. Insbesondere kann der Erfolg der Behandlung nicht uneingeschränkt auf Proben mit Ausgangsgehalten an Magnesium oberhalb des Grenzwertes übertragen werden.

Die gezeigten Unterschiede in den Konzentrationen der behandelten Varianten verdeutlichen die Notwendigkeit, die Konzentration von Adsorbens, Filterhilfsmittel und gegebenenfalls Zitronensäure möglichst genau auf die Ausgangsgehalte abzustimmen.

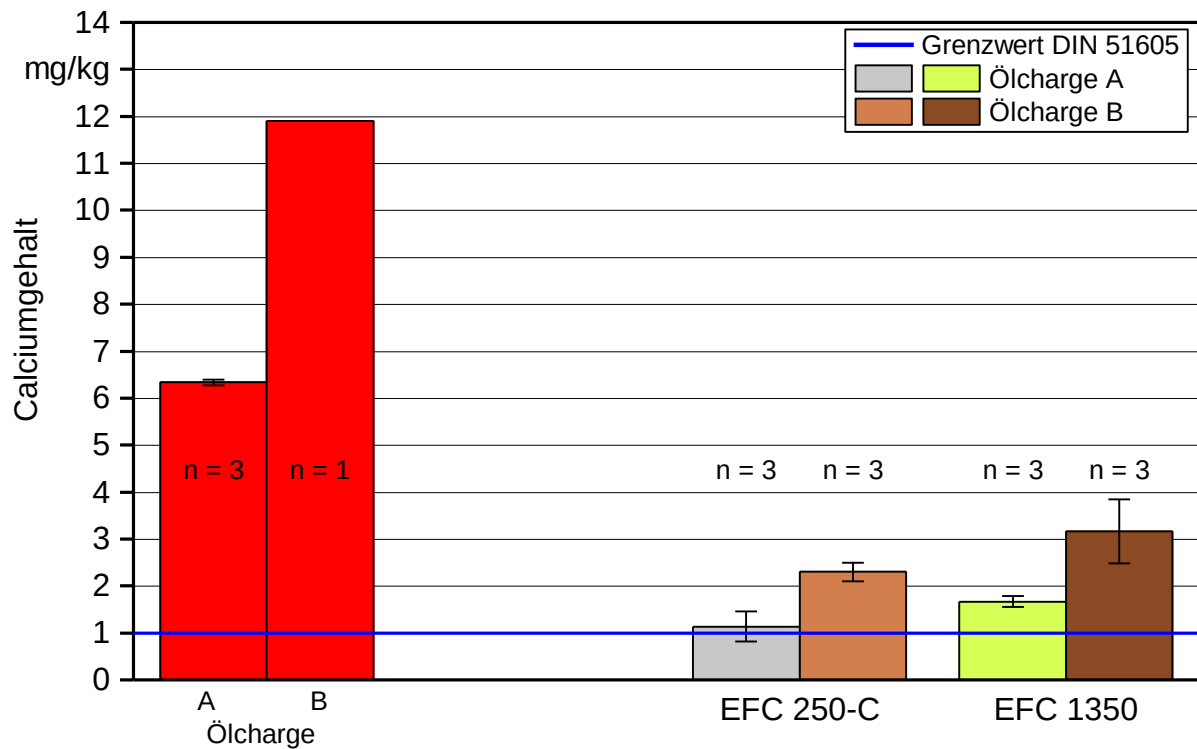


Abbildung 53: Calciumgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden

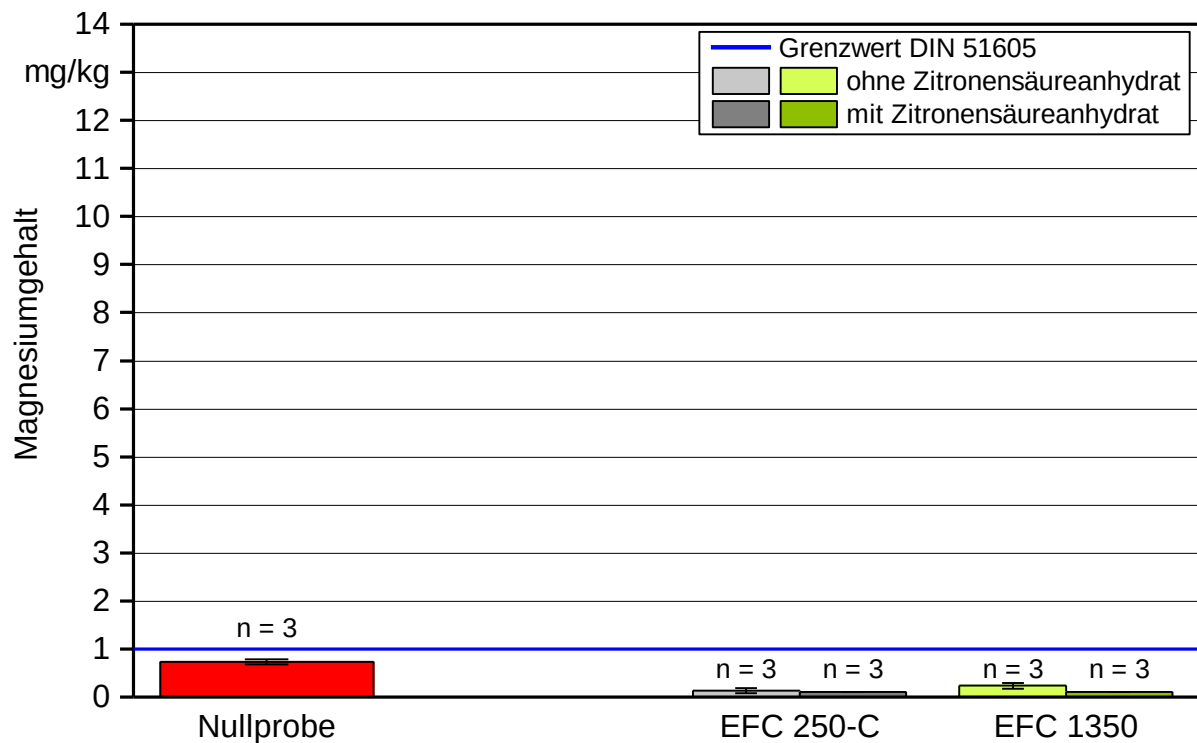


Abbildung 54: Magnesiumgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden

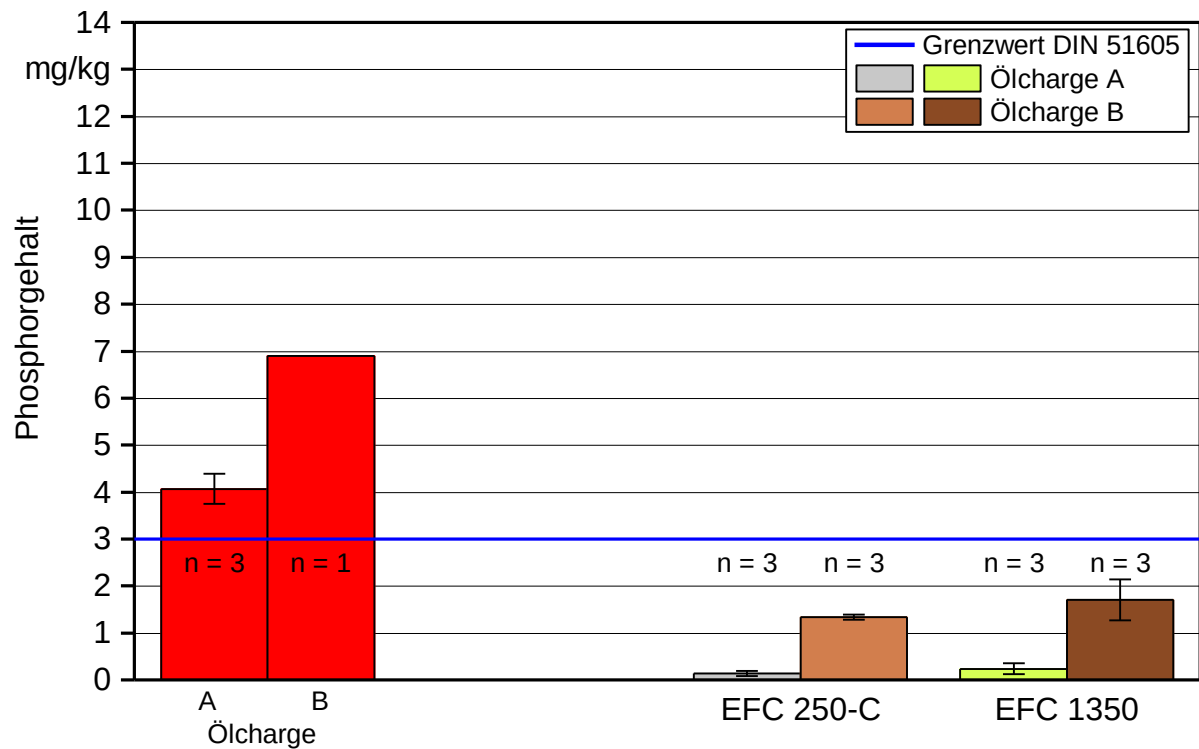


Abbildung 55: Phosphorgehalt der Ölchargen A und B im Vergleich mit den behandelten Ölproben, die bei gleicher Adsorbenskonzentration bei Einsatz der Filterhilfsmittel EFC 250-C und EFC 1350 ohne Zugabe von Zitronensäureanhydrat behandelt wurden

6.3.5 Einfluss des Adsorbens auf die Filtration

Um den Einfluss des Adsorbens auf den Filtrationsprozess zu untersuchen, wurden die in Tabelle 7 aufgeführten Adsorbentien, jeweils in Kombination mit Filtracel EFC 250-C als Filterhilfsmittel, verwendet. Die Konzentration der Adsorbentien betrug jeweils 1,0 Masse-%, das Filterhilfsmittel wurde in einer Konzentration von 2,0 Masse-% eingesetzt. Die Versuche wurden mit Ölcharge A durchgeführt. Auf die Zugabe von Zitronensäureanhydrat wurde verzichtet.

6.3.5.1 Einfluss des Adsorbens auf den Massenstrom bei der Filtration

Der Einfluss des Adsorbens auf den Massenstrom ist in Abbildung 56 dargestellt. Statistisch lässt sich kein Unterschied zu Tonsil 9191 FF belegen. Auch ein Dunnett-Test mit Tonsil als Kontrollvariante zeigt keine signifikanten Unterschiede auf dem Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$.

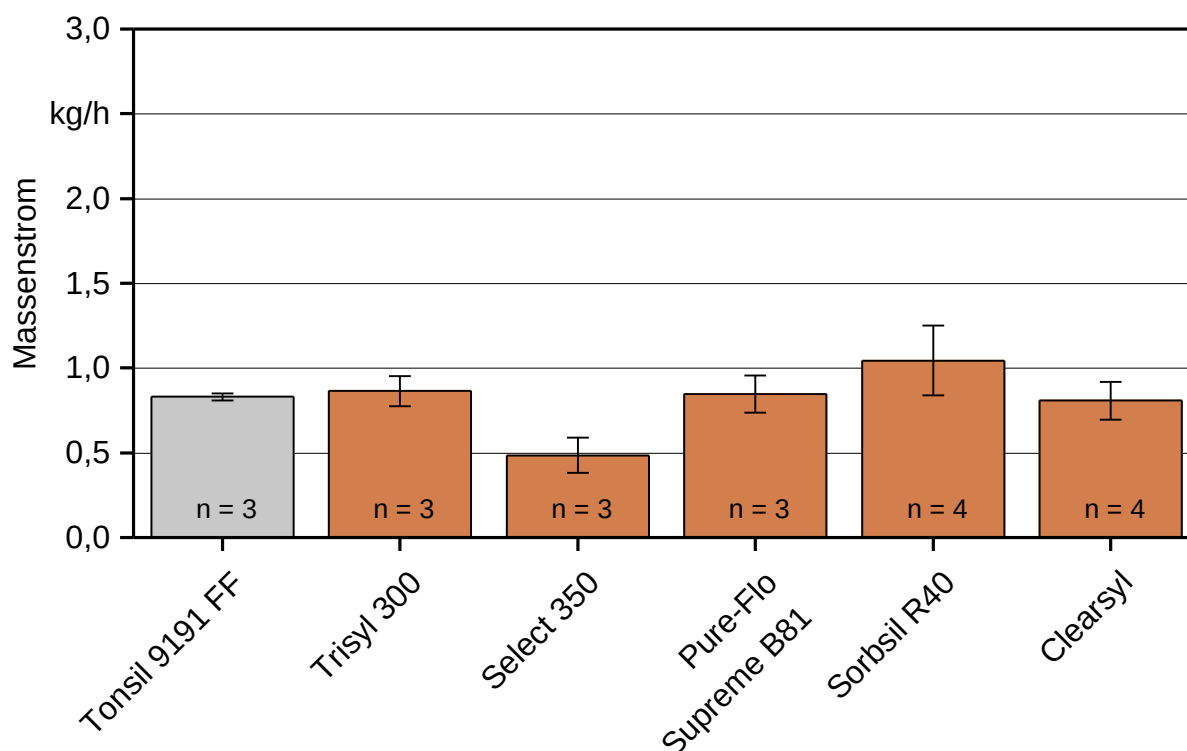


Abbildung 56: Massenstrom bei der Filtration für verschiedene Adsorbentien, jeweils mit EFC 250-C als Filterhilfsmittel bei einem Druck von 0,3 bar

6.3.5.2 Einfluss des Adsorbens auf die Gesamtverschmutzung

Die Gesamtverschmutzungen der Varianten mit unterschiedlichen Adsorbentien sind in der folgenden Abbildung 57 gegenübergestellt. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Varianten ist wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Messmethode nicht nachweisbar. Auch lassen sich statistisch keine Unterschiede zur Gesamtverschmutzung der Nullprobe nachweisen, die Variante mit Select 350 unterscheidet sich knapp nicht signifikant von Ölcharge A.

Nichtsdestotrotz ist eine Sicherheitsfiltration nach der kuchenbildenden Filtration dringend zu empfehlen, da einige Einzelversuche deutlich erhöhte Gesamtverschmutzungen aufweisen.

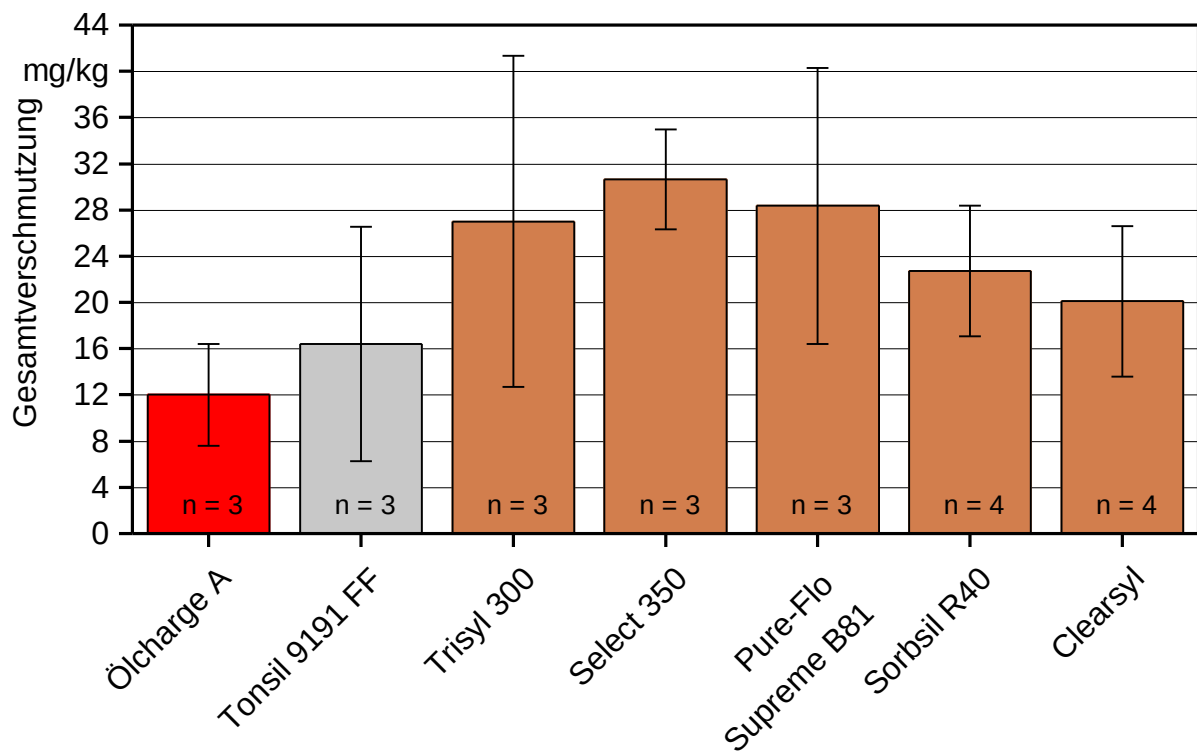


Abbildung 57: Gesamtverschmutzung bei der Filtration für verschiedene Adsorbentien, jeweils mit EFC 250-C als Filterhilfsmittel bei einem Druck von 0,3 bar

6.3.5.3 Einfluss des Adsorbens auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor

Neben den verfahrenstechnisch bedeutsamen Größen Massenstrom und Gesamtverschmutzung steht vor allem die Wirksamkeit der Adsorbentien im Fokus der Untersuchungen. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor bei Nutzung der verschiedenen Zuschlagstoffe in einer Konzentration von jeweils 1,0 Masse-%. Als Filterhilfsmittel wurde Filtracel EFC 250-C in einer Konzentration von 2,0 Masse-% verwendet.

In Bezug auf den Calciumgehalt, dargestellt in Abbildung 58, senken alle Zuschlagstoffe mit Ausnahme von Pure-Flo Supreme B81 den Gehalt deutlich unter den Grenzwert ab. Die Vergleichsvariante mit Tonsil 9191 FF erreicht eine Absenkung auf Werte um den Grenzwert.

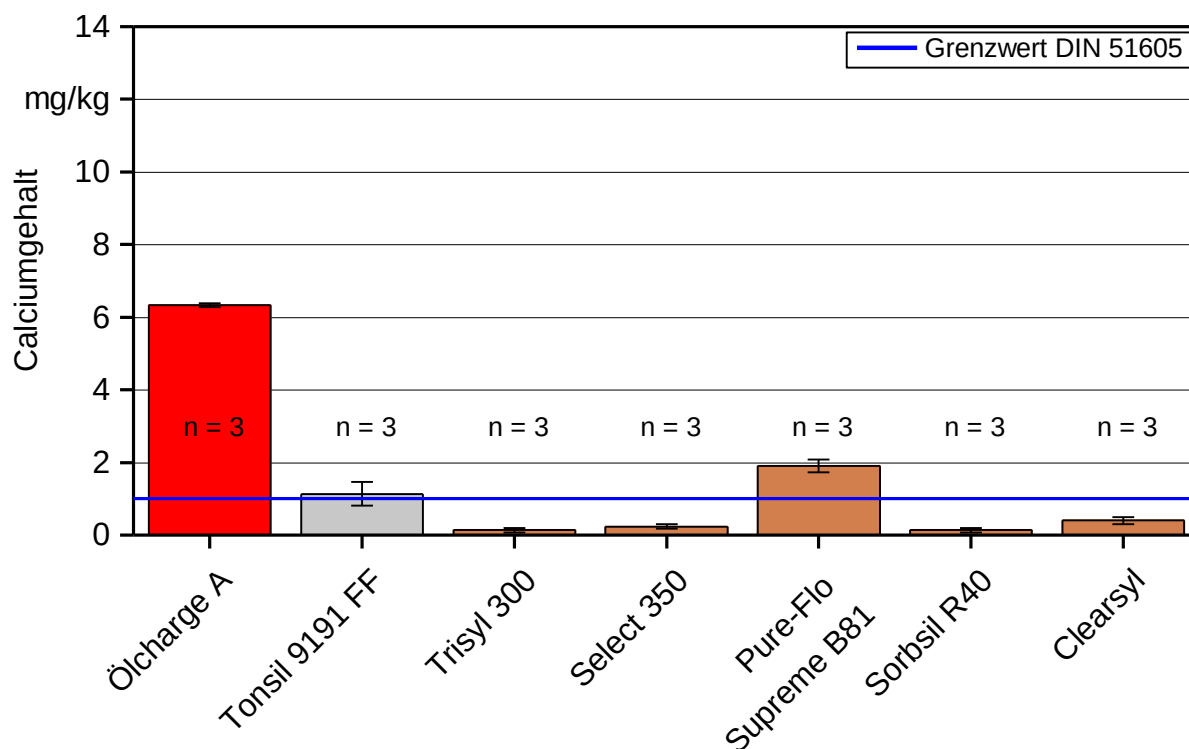


Abbildung 58: Calciumgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C

Die Gehalte an Magnesium und Phosphor liegen bei allen untersuchten Varianten unter dem Grenzwert, wobei die Variante Pure-Flo Supreme B81 statistisch signifikant höhere Elementgehalte erzielt.

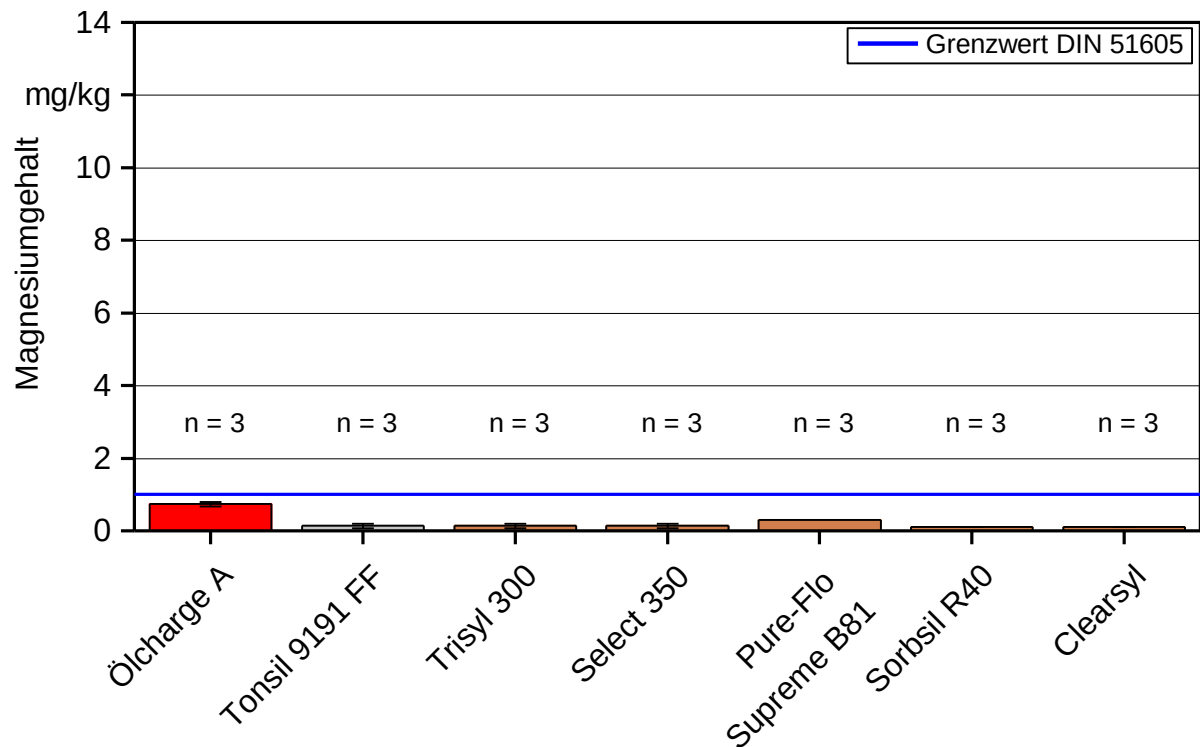


Abbildung 59: Magnesiumgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C

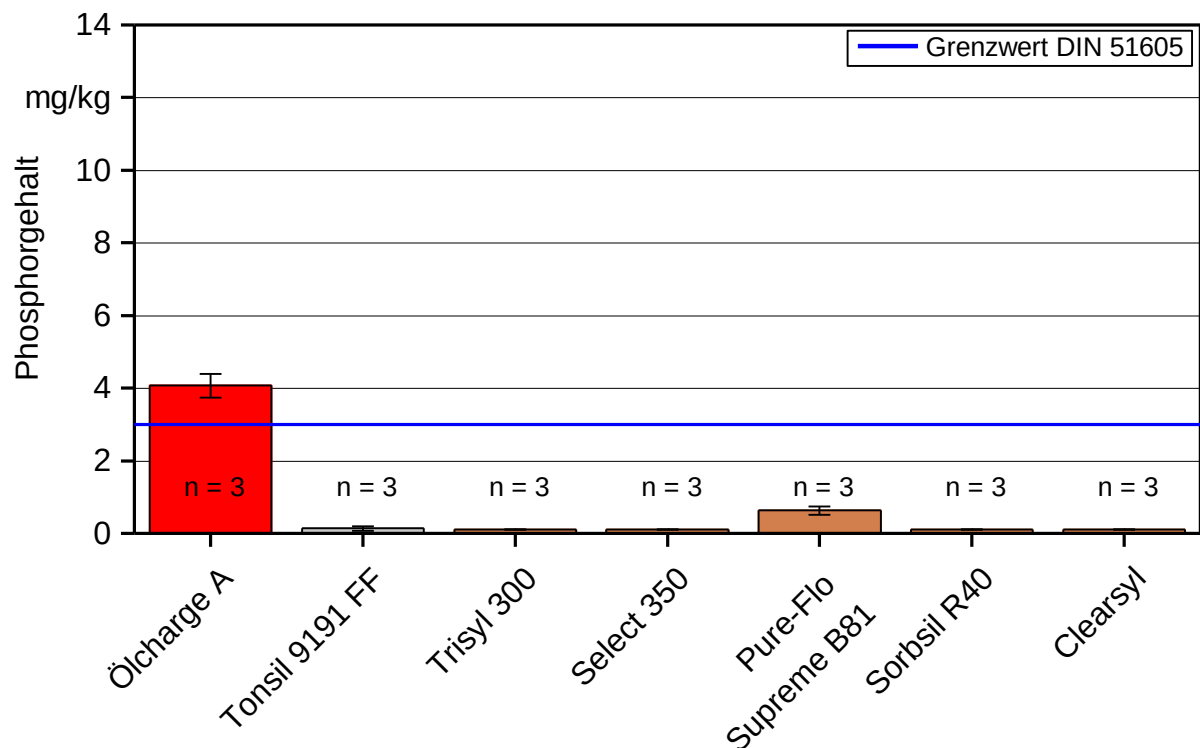


Abbildung 60: Phosphorgehalt bei Verwendung unterschiedlicher Adsorbentien bei einem Flüssigkeitsdruck bei der Filtration von 0,3 bar mit dem Filterhilfsmittel EFC 250-C

6.3.6 Fazit

Im Rahmen der Technikumsversuche wurde der Einfluss verschiedener Parameter auf die verfahrenstechnische Kenngröße Massenstrom, die Gesamtverschmutzung und die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor untersucht.

Der Flüssigkeitsdruck während der Filtration hat Einfluss auf den Massenstrom, jedoch nicht auf die Gesamtverschmutzung oder die Elementgehalte. Trotz der längeren Verweilzeit aufgrund des geringeren Massenstroms zeigen sich keine Unterschiede hinsichtlich der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.

Eine gröbere Körnung des Filterhilfsmittels hatte bei den Flüssigkeitsdrücken von 0,5 bar und 0,8 bar einen positiven Einfluss auf den Massenstrom. Bei den beiden genannten Drücken ist ein Einfluss des Filterhilfsmittels auf die Gesamtverschmutzung statistisch belegbar, jedoch mit widersprüchlicher Tendenz: Während bei einem Druck von 0,8 bar die gröbere Körnung eine höhere Gesamtverschmutzung zur Folge hat, führt sie bei einem Druck von 0,5 bar zu signifikant geringerer Gesamtverschmutzung. In Bezug auf die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor ist jedoch kein Einfluss des Filterhilfsmittels zu belegen.

Die Zugabe pulverförmigen Zitronensäureanhydrats führt zu einer Reduktion der Massenströme, jedoch auch zu einer verbesserten Absenkung des Calciumgehalts. Aufgrund der geringen Ausgangsgehalte an Magnesium und Phosphor liegen die resultierenden Werte bei Varianten ohne Zitronensäureanhydrat bereits im Bereich der Nachweisgrenze des Analyseverfahrens. Ein Einfluss auf den Wassergehalt ist nicht ersichtlich.

Die absolute Absenkung der Elementgehalte durch die Nutzung des Adsorbens Tonsil 9191 FF ist nicht nur abhängig von dessen Konzentration, sondern auch von den Ausgangsgehalten. Bei gleicher Adsorbenskonzentration kann der Calciumgehalt von Ölcharge A um ca. 5 mg/kg abgesenkt werden, während bei Ölcharge B eine Absenkung um ca. 10 mg/kg zu beobachten ist. Trotz dieser erhöhten Absenkung kann bei Ölcharge B der Grenzwert nach DIN 51605 nicht eingehalten werden. Eine Anpassung der Adsorbenskonzentration an die jeweilige Ausgangsqualität ist daher unumgänglich.

Mit den Parametern der Vorzugsvariante (Flüssigkeitsdruck 0,3 bar, Adsorbenskonzentration 1,0 Masse-%, Konzentration Filterhilfsmittel 2,0 Masse-%) wurde ein Vergleich mehrerer Adsorbentien durchgeführt. Ein Einfluss auf Massenstrom und Gesamtverschmutzung war nicht nachweisbar. Die Gehalte an Magnesium und Phosphor wurden bei allen Varianten auf Werte unterhalb des Grenzwerts nach DIN 51605 abgesenkt. Der Gehalt an Calcium konnte durch Nutzung der Adsorbentien Trisyl 300, Select 350, Sorbsil R40 und Clearsyl deutlich unter den Grenzwert abgesenkt werden, die Variante mit Tonsil 9191 FF wies einen Calciumgehalt im Bereich des Grenzwerts auf.

6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Labor- und Technikumsversuche

Mit der Aufnahme der Labor- und Technikumsversuche in das vorliegende Forschungsvorhaben wurden zwei Ziele verfolgt. Ein Ziel war es, die Absenkung der Elementgehalte in Reinölchargen zu untersuchen, was aus der Praxis nachgefragt worden war. Zum anderen sollten Erfahrungen und Empfehlungen zum Einsatz wasserfreien Zitronensäureanhydrats in Pulverform gesammelt werden, um auf diesem Weg die Vorzüge der Zitronensäurezugabe ohne die Problematik des Wassereintrags nutzen zu können.

Aus den Laborversuchen konnten Konzentrationsempfehlungen gewonnen werden, anhand derer die Technikumsversuche durchgeführt wurden. Die Versuche fanden bei Raumtemperatur statt, daher sind vergleichsweise hohe Konzentrationen an Adsorbens Tonsil 9191 FF ($> 1,0$ Masse-%) nötig, um die Elementgehalte auf normgerechte Werte abzusenken. Hier zeigt sich jedoch auch ein Unterschied zur Behandlung von Trübölen, die aufgrund der Pressung ein über Raumtemperatur liegendes Temperaturniveau besitzen. Die höhere Temperatur verbessert die adsorptive Reinigung, sodass bei der Behandlung von Trübölen niedrigere Adsorbenskonzentrationen ausreichen. Eine Wiedererwärmung bereits abgekühlter Reinölchargen ist jedoch meist wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Die verfahrenstechnische Auslegung der Anlage, speziell der Flüssigkeitsdruck auf die Filterfläche, hat in den vorliegenden Untersuchungen keine Auswirkungen auf die Elementgehalte. Allerdings sind sowohl die Durchsätze als auch die Gesamtverschmutzung abhängig von den Rahmenbedingungen. Die Filtration muss daher auf die verwendeten Zuschlagstoffe abgestimmt werden, um einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage sicherzustellen.

Alle untersuchten Adsorbentien sind zur Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor in Reinölchargen geeignet. In der verwendeten Konzentration von $1,0$ Masse-% wurde der Gehalt an Calcium im Vergleich zum unbehandelten Öl bei allen Varianten signifikant verringert. Die Produkte Trisyl 300, Select 350, Sorbsil R40 und Clearsyl führten in der genannten Konzentration zu einem signifikant geringeren Calciumgehalt als die Varianten mit Tonsil oder Pure-Flo Supreme B81.

Ein signifikanter Einfluss des verwendeten Adsorbens auf Massenstrom oder Gesamtverschmutzung des Filtrats war in den vorliegenden Untersuchungen nicht vorhanden. In den Laborversuchen konnte beobachtet werden, dass sich der Calciumgehalt der Ölcharge A durch Nutzung des Adsorbens Tonsil 9191 FF in einer Konzentration von $2,0$ Masse-% unter den Grenzwert nach DIN 51605 absenken lässt. Ähnliche Werte lassen sich jedoch auch bei Nutzung von $1,0$ Masse-% Adsorbens durch Zugabe von Zitronensäureanhydrat (und Filterhilfsmittel) erreichen. Die Entscheidung für ein Adsorbens kann der Betreiber einer Ölmühle daher nach Abstimmung der Konzentrationen auf die Ausgangsqualität auf Basis betriebswirtschaftlicher Daten, wie z. B. dem Preis der Zuschlagstoffe oder einzuhaltender Mindestabnahmemengen, treffen. In die Entscheidung sollten auch weitere Kriterien wie Lagerhaltung, Bezugsmengen und Dosiertechnik einfließen.

Im Praxiseinsatz muss die Konzentration sowohl des Adsorbens als auch des Filterhilfsmittels periodisch auf die jeweilige Ausgangsqualität abgestimmt werden.

Die Zugabe von Zitronensäureanhydrat vermeidet die Problematik des Wassereintrags, die in früheren Untersuchungen [11] bei Nutzung wässriger Zitronensäurelösung aufgetreten war. Gleichzeitig wird eine deutlich stärkere Abnahme des Calciumgehalts erzielt. Die Absenkung der Gehalte an Magnesium und Phosphor ist, bedingt durch die bereits ohne Zitronensäure sehr gute Reduzierung der Elementgehalte bei Nutzung von Tonsil 9191 FF als Adsorbens, schwer zu quantifizieren. Jedoch ist in den Laborversuchen ein positiver Einfluss des Zitronensäureanhydrats auf diese Elementgehalte sichtbar. Bei Nutzung von Zitronensäureanhydrat zeigt sich eine Abnahme des Massenstroms bei der Filtration, die bei Nutzung des Filterhilfsmittels EFC 250-C (Konzentration 2,0 Masse-%) ca. 35 % betrug.

7 Qualitätssicherungssystem für dezentrale Ölmühlen

In einem 2007 am Technologie- und Förderzentrum abgeschlossenen Forschungsvorhaben [10] wurden Qualitätssicherungsmaßnahmen für die Produktion von Rapsölkraftstoff nach Vornorm DIN V 51605 für dezentrale Ölmühlen erarbeitet. Hierzu wurde eine Vorlage für ein einzelbetriebliches Qualitätsmanagement zur Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölmühlen erstellt. Auf Basis der Software Microsoft® Excel wurden auf Formularblättern Maßnahmen zum Erreichen der erforderlichen Produktqualität für Rapsölkraftstoff nach der Vornorm DIN V 51605 zusammengestellt. Außerdem wurden Formulare zur Dokumentation der Verfahrensschritte vorgeschlagen.

Diese Vorlage wurde im Rahmen des aktuellen Vorhabens überarbeitet, auf den Stand der Norm DIN 51605 aktualisiert und um den Verfahrensschritt „adsorptive Reinigung“ von Rapsölkraftstoff erweitert.

Für Ölmühlenbetreiber besteht die Möglichkeit, anhand dieser Vorlagen ein eigenes Qualitätssicherungssystem aufzubauen, das individuell auf die betriebspezifischen Gegebenheiten der jeweiligen Ölmühle abgestimmt ist. Die Datei kann kostenlos von den Internetseiten des Technologie- und Förderzentrums unter www.tfz.bayern.de heruntergeladen werden kann.

Qualitätsmanagement bei der Erzeugung von Rapsölkraftstoff nach DIN 51605 in dezentralen Ölmühlen		Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe	
- Anforderungen an Produktion, Transport und Lagerung von Rapssaat, Rapsölkraftstoff und Presskuchen			
01 Ernte der Rapssaat	07 Pressung der Rapssaat		
02 Transport der Ernteware	08a Reinigung des erzeugten Öls	08b DIN-Qualität, Trüböl	08c DIN-Qualität, Reinöl
03 Reinigung, Trocknung und Kühlung der Rapssaat	09 Lagerung des erzeugten Öls		
04 Rapssaatlagerung nach der Ernte	10 Lagerung des anfallenden Presskuchens		
05 Annahme der Rapssaat zur Lagerung bei der Verarbeitung	11 Vermarktung des gelagerten Öls		
06 Kontrolle der Rapssaat im Lager vor der Verarbeitung	12 Vermarktung des gelagerten Presskuchens		

[Kommentare drucken](#)

Abbildung 61: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement – Startseite

"Navigation"		Reinigung des erzeugten Öls (08a)		adsorptive RK-Reinigung, Reinöl (08c)		Lagerung des erzeugten Öls (09)	
adsorptive RK-Reinigung, Trüböl (08b)							
verwendete Produkte zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff durch die Behandlung von Trüböl im Rahmen des üblichen Herstellungsvorganges							
Komponente	Produktbezeichnung	Produktart	Produktkategorie	Hersteller	Konzentration	Bezugsdatum	
1	Tonsil 9191 FF	Bleicherde	Adsorbens	Clariant	1,00 Gew.-%	DATUM	
2	Zitronensäure Feinpulver F 0001	Zitronensäureanhydrat	Zusatzstoff	Jungbunzlauer	0,10 Gew.-%	DATUM	
3					Gew.-%	DATUM	
4					Gew.-%	DATUM	
Daten zur eingesetzten Förder- und Dosiertechnik für Adsorbentien, Zitronensäure, Filterhilfsmittel							
	Hersteller	Typenbezeichnung		Baujahr	Inbetriebnahme	betriebsbereit	
Dosiergerät 1:				24.11.2014	24.11.2014	☒ ja ☐ nein	
Dosiergerät 2:						☒ ja ☐ nein	
Dosiergerät 3:						☐ ja ☒ nein	
Dosiergerät 4:						☐ ja ☒ nein	
Überprüfungen & Instandsetzungen vor Beginn des Ölreinigungsvorgangs mittels Adsorbentien etc. Bitte die entsprechenden Bereiche ankreuzen! ☒							
☐ Vorratsbehälter (Dichtheit & Reinheit, Beschädigungen) ☐ Rührwerk, Förderschnecken (Beschädigungen) ☐ Rohrleitungen, Schläuche (Dichtheit & Reinheit)				☐ Kontrolle elektronischer Überwachungseinrichtungen (Funktion) ☐ Kontrolle elektronischer Regelungs- und Steuereinrichtungen (Funktion) ☐ Kontrolle vorhandener Schaugläser / ausreichender Füllstand			
Datum:	DATUM		Bemerkungen:				
Uhrzeit:	UHRZEIT						
Durchführung:	NAME, VORNAME						
Durchführung der Ölreinigung mit Hilfe von Adsorbentien, Zitronensäure, Filterhilfsmittel							
zu reinigende Rapsöl-Charge:		RK / RS / 2015-04-01 / DE-BY 278 001 / RS1		5.000 l	entspricht	4.600 kg	bei 920 kg/m ²
Ölqualität ist bereits bekannt:		☒ ja ☐ nein	Analysezertifikat:	2207635-1	vom	DATUM	Analyselabor:
Phosphor		5,0 mg/kg	Calcium	3,0 mg/kg	Magnesium	2,0 mg/kg	Qualität nach DIN 51605 wird erreicht: ☐ ja ☒ nein
Bedarfsermittlung für die einzusetzenden Präparate und Verbrauchskontrolle // Ableitung, Annäherung anhand bereits gewonnener Erfahrungswerte							
Produktbezeichnung	Konzentration angestrebt	Bedarf theoretisch	Verbrauch absolut		Mehr-/Minderverbrauch	tatsächliche Konzentration	
Tonsil 9191 FF	1,00 Gew.-%	46,00 kg	49,00 kg		3,00 kg	1,07 Gew.-%	
Zitronensäure Feinpulver F 0001	0,10 Gew.-%	4,60 kg	6,00 kg		1,40 kg	0,13 Gew.-%	
	0,00 Gew.-%	0,00 kg	0,00 kg		0,00 kg	0,00 Gew.-%	
Ergebniskontrolle nach Durchführung der Ölreinigung mit Hilfe von Adsorbentien, Zitronensäure, Filterhilfsmittel							
Analysezertifikat:	220763XY	vom	DATUM	Analyselabor:	NAME		
Analyseergebnis:		Phosphor:	2,0 mg/kg	Calcium:	0,9 mg/kg	Magnesium:	0,9 mg/kg
Gesamtverschmutzung:		mg/kg					
Maßnahmen bei festgestellten Abweichungen:		Datum:					
☐ nochmalige Reinigung des Öls (Filtration) ☐ Verwendung des Öls für Futterzwecke							
Datum:	DATUM		Durchführung:	NAME, VORNAME		Unterschrift:	

Abbildung 62: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement – adsorptive Reinigung von Trübölchargen

"Navigation"		Reinigung des erzeugten Öls (8a)		adsorptive RK-Reinigung, Trüböl (08b)		Lagerung des erzeugten Öls (09)	
adsorptive RK-Reinigung, Reinöl (08c)							
Qualität der zu reinigenden Reinölcharge							
zu reinigende Rapsöl-Charge:		RK / RS / 2015-04-01 / DE-BY 278 001 / RS1		5.000 l		entspricht 4.600 kg bei 920 kg/m³	
Ölqualität ist bereits bekannt:		☒ ja ☐ nein		Analysezertifikat: 2207635-1 vom		DATUM Analyselabor: NAME	
Phosphor 5,0 mg/kg		Calcium 3,0 mg/kg		Magnesium 2,0 mg/kg		Qualität nach DIN 51605 wird erreicht: ☐ ja ☒ nein	
verwendete Produkte zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff durch die nachträgliche Behandlung von Reinöl							
Komponente	Produktbezeichnung	Produktart	Produktkategorie	Hersteller	Konzentration	Bezugsdatum	
1	Tonsil 9191 FF	Bleicherde	Adsorbens	Clariant	1,00 Gew.-%	DATUM	
2	Zitronensäure Feinpulver F 0001	Zitronensäureanhydrat	Zusatzstoff	Jungbunzlauer	0,10 Gew.-%	DATUM	
3	Filtracel EFC 450-C	Cellulose	Filterhilfsmittel organisch	Rettenmaier	2,00 Gew.-%	DATUM	
4					Gew.-%	DATUM	
Daten zur eingesetzten Förder- und Dosiertechnik für Adsorbentien, Zitronensäure, Filterhilfsmittel							
	Hersteller	Typenbezeichnung		Baujahr	Inbetriebnahme	betriebsbereit	
Dosiergerät 1:				24.11.2014	24.11.2014	☒ ja ☐ nein	
Dosiergerät 2:						☒ ja ☐ nein	
Dosiergerät 3:						☒ ja ☐ nein	
Dosiergerät 4:						☐ ja ☒ nein	
Überprüfungen & Instandsetzungen vor Beginn des Ölreinigungsvorgangs mittels Adsorbentien etc. Bitte die entsprechenden Bereiche ankreuzen! ☒							
☐ Vorratsbehälter (Dichtheit & Reinheit, Beschädigungen)				☐ Kontrolle elektronischer Überwachungseinrichtungen (Funktion)			
☐ Rührwerk, Förderschnecken (Beschädigungen)				☐ Kontrolle elektronischer Regelungs- und Steuereinrichtungen (Funktion)			
☐ Rohrleitungen, Schläuche (Dichtheit & Reinheit)				☐ Kontrolle vorhandener Schaugläser / ausreichender Füllstand			
Datum: DATUM		Bemerkungen:					
Uhrzeit: UHRZEIT							
Durchführung: NAME, VORNAME							
Bedarfsermittlung für die einzusetzenden Präparate und Verbrauchskontrolle // Ableitung, Annäherung anhand bereits gewonnener Erfahrungswerte							
Produktbezeichnung	Konzentration angestrebt	Bedarf theoretisch	Verbrauch absolut	Mehr-/Minderverbrauch	tatsächliche Konzentration		
Tonsil 9191 FF	1,00 Gew.-%	46,00 kg	49,00 kg	3,00 kg	1,07 Gew.-%		
Zitronensäure Feinpulver F 0001	0,10 Gew.-%	4,60 kg	6,00 kg	1,40 kg	0,13 Gew.-%		
Filtracel EFC 450-C	2,00 Gew.-%	92,00 kg	95,00 kg	3,00 kg	2,07 Gew.-%		
Ergebniskontrolle nach Durchführung der Ölreinigung mit Hilfe von Adsorbentien, Zitronensäure, Filterhilfsmittel							
Analysezertifikat: 220763XY vom		DATUM		Analyselabor: NAME		Qualität nach DIN 51605 wird erreicht: ☒ ja ☐ nein	
Analyseergebnis: Phosphor: 2,0 mg/kg		Calcium: 0,9 mg/kg		Magnesium: 0,9 mg/kg		Gesamtverschmutzung: mg/kg	
Maßnahmen bei festgestellten Abweichungen: ☐ Charge wird für Verkauf als RK gesperrt				Datum: _____			
☐ nochmalige Reinigung des Öls (Filtration) ☐ Verwendung des Öls für Futterzwecke							
Datum: DATUM		Durchführung: NAME, VORNAME		Unterschrift: _____			

Abbildung 63: Excel-basierte Vorlage zum betrieblichen Qualitätsmanagement – adsorptive Reinigung von Reinölchargen

Zusammenfassung

Die Einhaltung der Grenzwerte der Norm DIN 51605 [3] ist Voraussetzung für den sicheren Betrieb pflanzenöltauglicher Motoren. Der Verfahrensschritt „adsorptive Reinigung“, mit dem die Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor abgesenkt werden können, bietet dabei auch dezentralen Ölmühlen die Möglichkeit, Kraftstoff nach DIN 51605 zu produzieren und anzubieten.

Um die Einhaltung der Grenzwerte sicherzustellen, ist die Einbindung des Verfahrensschritts „adsorptive Reinigung“ in ein gesamtbetriebliches Qualitätssicherungssystem der Ölmühle notwendig. Neben der Erfassung von Saatchargen und Produktlieferungen spielt vor allem die ständige Kontrolle der resultierenden Ölqualität eine wichtige Rolle.

Die im Forschungsvorhaben mehrfach durchgeführten Beprobungen an vier bayerischen dezentralen Ölmühlen zeigen die Streuung der Ausgangsqualitäten verschiedener Trüböle und die daraus resultierenden Unterschiede im Erfolg der adsorptiven Reinigung. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit, die adsorptive Reinigung nicht als statisches System zu betrachten. Die Konzentrationen der jeweils eingesetzten Adsorbentien und Filterhilfsmittel sowie des Zitronensäureanhydrats müssen stets an die eingesetzte Ausgangsqualität des Öls angepasst werden, um eine wirksame Absenkung der Elementgehalte garantieren zu können. Hier ist eine Überdosierung der Zuschlagstoffe einer Überschreitung der Grenzwerte durch möglicherweise zu geringe Dosierung vorzuziehen, auch wenn aus wirtschaftlicher Sicht der Einsatz der Zuschlagstoffe minimiert werden sollte.

Um gezielt einzelne Reinölchargen nachbehandeln zu können, wird in der Praxis die adsorptive Reinigung von Reinölen diskutiert. Um Erfahrungen hierzu sammeln zu können, wurden Labor- und Technikumsversuche mit zwei Reinölchargen mit unterschiedlichen Gehalten an Calcium, Magnesium und Phosphor durchgeführt.

In den Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass die in früheren Untersuchungen [11] empfohlenen Zuschlagstoffe Tonsil 9191 FF und Filtracel EFC 250-C auch zur adsorptiven Reinigung von Reinölchargen geeignet sind. Aufgrund der geringeren Temperatur im Vergleich zur Behandlung von Trübölen sind höhere Konzentrationen an Adsorbens und Filterhilfsmittel notwendig, um die Elementgehalte unter die Grenzwerte der DIN 51605 absenken zu können. Der Einsatz von Zitronensäureanhydrat verstärkt die durch das Adsorbens bewirkte Absenkung der Gehalte an Calcium, Magnesium und Phosphor.

Basierend auf den Ergebnissen der Laborversuche wurde eine Anschwemmfiltration im Technikumsmaßstab aufgebaut, an welcher der Einfluss verfahrenstechnischer Parameter und unterschiedlicher Zuschlagstoffe auf die Filtration untersucht werden konnte.

Es konnte gezeigt werden, dass der Flüssigkeitsdruck während der Filtration zwar Einfluss auf die Durchsätze, nicht aber auf die resultierenden Elementgehalte hat. Auch auf die Gesamtverschmutzung hat der Flüssigkeitsdruck keinen Einfluss.

Durch Verwendung eines grobkörnigeren Filterhilfsmittels konnte in den Versuchen der Massenstrom erhöht werden, wenngleich hier besonderes Augenmerk auf die resultierende Gesamtverschmutzung des Öls gelegt werden muss. Diesbezügliche Ergebnisse sind nicht eindeutig. Ein Einfluss auf die Elementgehalte ist nicht nachweisbar.

Im Rahmen der Technikumsversuche wurden Adsorbentien verschiedener Hersteller auf ihre Eignung zur Absenkung der Elementgehalte in Reinölchargen untersucht: Tonsil 9191 FF, Trisyl 300, Select 350, Pure-Flo Supreme B81, Sorbsil R40 sowie Clearsyl. Ein signifikanter Einfluss des verwendeten Adsorbens auf Massenstrom oder Gesamtverschmutzung des Filtrats war in den vorliegenden Untersuchungen nicht vorhanden. Die Elementgehalte konnten mit allen Adsorbentien deutlich abgesenkt werden. In der verwendeten Konzentration, die für alle Adsorbentien bei 1,0 Masse-% lag, erzielten insbesondere die Adsorbentien Trisyl 300, Select 350, Sorbsil R40 und Clearsyl deutlich unterhalb des Grenzwerts nach DIN 51605 liegende Calciumgehalte. Die Gehalte an Magnesium und Phosphor wurden mit allen Adsorbentien deutlich unter die Grenzwerte abgesenkt.

Der Einsatz von Zitronensäureanhydrat in Pulverform verstärkt die Absenkung der Elementgehalte, dies kann jedoch einen verringerten Massenstrom zur Folge haben. Der beim Einsatz wässriger Zitronensäure auftretende Eintrag von Wasser war in den vorliegenden Untersuchungen nicht zu beobachten. Hier ist eine betriebswirtschaftliche Abwägung nötig, um die Zugabe von Zitronensäureanhydrat mit der Erhöhung der Adsorbenskonzentration bei Verzicht auf Zitronensäureanhydrat gegenzurechnen.

Für die Betreiber dezentraler Ölmühlen gilt es, aus der Vielzahl am Markt erhältlicher Zuschlagstoffe die am besten für die jeweilige Anlage geeigneten Zuschlagstoffe auszuwählen. Neben der Auswahl der Zuschlagstoffe ist auch die Entscheidung für oder gegen eine automatische Zudosierung oder gegebenenfalls eine Systemlösung und die Einbindung in das eingesetzte Qualitätssicherungssystem ein Problem, das der Anlagenbetreiber zu lösen hat. Um die Betreiber dahingehend zu unterstützen, werden die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse in Form eines Handbuchs zur adsorptiven Reinigung von Rapsölkraftstoff zusammengefasst. Zudem wurde die am Technologie- und Förderzentrum erstellte Vorlage für ein einzelbetriebliches Qualitätsmanagement für die Herstellung von Rapsölkraftstoff um den Verfahrensschritt „adsorptive Reinigung von Rapsölkraftstoff zur Absenkung der Elementgehalte“ erweitert.

Quellenverzeichnis

- [1] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2006): DIN V 51605: Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren. Berlin: Beuth-Verlag, 12 Seiten
- [2] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2008): DIN EN 12662: Flüssige Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten. Berlin: Beuth-Verlag, 15 Seiten
- [3] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E. V. (DIN) (2010): DIN 51605: Kraftstoffe für pflanzenöltaugliche Motoren – Rapsölkraftstoff. Berlin: Beuth-Verlag, 16 Seiten
- [4] GRUBER, G.; KAISER, T.; DOTZER, A. (2007): Verfahren zur Herstellung eines Kraftstoffes aus Pflanzenöl. Anmelder: Oberhardt, K., Patentanwaltskanzlei, Anmeldedatum: 23.12.2007. Anmeldenummer: 07866263.2. Veröffentlichungs-Nr.: EP 2 106 436 B1 – WO 2008/080600, C11B 3/00; C11B 1/06; C10G 3/00; C10G 31/09; C11B 3/04. Prioritätsdaten: 27.12.2006 DE 102006061604, 10 Seiten
- [5] HAAS, R.; REMMELE, E. (2011): Status quo der dezentralen Ölgewinnung – bundesweite Befragung. Im Auftrag der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen (UFOP). Berichte aus dem TFZ, Nr. 26. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 74 Seiten, ISSN 1614-1008
- [6] HAAS, R.; REMMELE, E. (2013): Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 – eine bundesweite Befragung. Berichte aus dem TFZ, Nr. 34. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 51 Seiten, ISSN 1614-1008
- [7] KLAISSLE, M. (2012): Ablagerungsbildung beim Betrieb eines Dieselmotors mit Rapsölkraftstoff. Ursachen – Auswirkungen – Abhilfemaßnahmen. Dissertation. München: Technische Universität München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt; Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie, 220 Seiten
- [8] REMMELE, E. (2002): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff – Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten. Dissertation. München: Technische Universität München, Lehrstuhl für Landtechnik, Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung, 194 Seiten
- [9] REMMELE, E. (2009): Handbuch Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölgewinnungsanlagen. 2. Aufl. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 88 Seiten, ISBN 978-3-9803927-9-2
- [10] REMMELE, E.; STOTZ, K.; WITZELSPERGER, J.; GASSNER, T. (2007): Qualitätssicherung bei der dezentralen Pflanzenölerzeugung für den Nicht-Nahrungsbereich. Technologische Untersuchungen und Erarbeitung von Qualitätssicherungsmaßnahmen. Berichte aus dem TFZ, Nr. 12. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 260 Seiten, ISSN 1614-1008

- [11] WITZELSPERGER, J.; REMMELE, E. (2009): Prüfung der Eignung von Verfahren zur Reduktion ablagerungs- und aschebildender Elemente in Rapsölkraftstoff. Berichte aus dem TFZ, Nr. 20. Straubing: Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe (TFZ), 270 Seiten, ISSN 1614-1008
- [12] WUNDERLICH, T.; INNERHOFER, S. (2014): Zwischenergebnisse des Projektes „Dieselmotorische AblagerungsBildungsMechanismen (ABM) bei Rapsöl als Kraftstoff“. In: NELLES, M. (Hrsg.): 8. Rostocker Bioenergieforum. Tagungsband. Universität Rostock, 19. und 20. Juni. Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Nr. 45. Rostock: Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Professur Abfall- und Stoffstromwirtschaft, S. 195–204, ISBN 978-3-86009-412-9

Berichte aus dem TFZ

Bisher erschienene Ausgaben der Schriftenreihe des Technologie- und Förderzentrums:

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 Sekundärwärmetauscher
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 pflanzenöлтаuglichen Motoren
8	Wärmegegewinnung 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 Dieselmkraftstoff 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
21	Kleine Biomassefeuerungen – Marktbetrachtungen, Betriebsdaten, Kosten und Wirtschaftlichkeit
22	Partikelemissionen aus Kleinfeuerungen für Holz und Ansätze für Minderungsmaßnahmen
23	Bewertung kostengünstiger Staubabscheider für Einzelfeuerstätten und Zentralheizungskessel
24	Charakterisierung von Holzbriketts
25	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Auswahl der Additive und Überprüfung der Wirksamkeit
26	Status quo der dezentralen Ölgewinnung – bundesweite Befragung
27	Entwicklung einer Siloabdeckung aus nachwachsenden Rohstoffen
28	Sorghumhirse als nachwachsender Rohstoff – Sortenscreening und Anbauszzenarien
29	Sorghum als Energiepflanze – Optimierung der Produktionstechnik
30	Ethanol aus Zuckerhirse – Gesamtkonzept zur nachhaltigen Nutzung von Zuckerhirse als Rohstoff für die Ethanolherstellung
31	Langzeiterfahrungen zum Einsatz von Rapsölkraftstoff in Traktoren der Abgasstufe I und II
32	Pflanzenöлтаugliche Traktoren der Abgasstufe IIIA – Prüfstandsuntersuchungen und Feldeinsatz auf Betrieben der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft
33	Betriebs- und Emissionsverhalten eines pflanzenöлтаuglichen Traktors mit Rapsöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl
34	Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 – eine bundesweite Befragung
35	Additivierung von Rapsölkraftstoff – Projektphase 2: Langzeit- und Prüfstandsuntersuchungen
36	Nutzer- und Brennstoffeinflüsse auf Feinstaubemissionen aus Kleinfeuerungsanlagen

37	Screening und Selektion von Amarantsorten und -linien als spurenelementreiches Biogassubstrat
38	Untersuchung der Praxistauglichkeit eines Elektrofilters für Kleinfeuerungsanlagen
39	Eignung von Buchweizen und Quinoa als späte Zweitfrüchte für die Biogasnutzung
40	Optimale Bereitstellungsverfahren für Holzhackschnitzel

