

Edgar Remmele, Konrad Wanninger, Bernhard Widmann und Hans Schön, Freising

Qualitätssicherung von Pflanzenölkraftstoffen

Analytik zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in Pflanzenölen

Die Partikelgrößenverteilung stellt neben der Gesamtverschmutzung ein wesentliches Qualitätskriterium für die Charakterisierung der Reinheit eines Pflanzenöles dar. Mit Hilfe der Laserbeugungsspektroskopie lassen sich sehr schnell und mit hoher Reproduzierbarkeit Partikelgrößenanalysen durchführen. Für die Qualitätssicherung von Pflanzenölkraftstoffen wurde hierzu eine spezielle Probenzuführung entwickelt. Erste Ergebnisse zeigen, daß kaltgepreßte, gereinigte Rapsöle im Vergleich zu Rapsölvollraffinaten einen prozentual geringeren Anteil Partikel größer 5 µm aufweisen.

Die Gesamtverschmutzung von Pflanzenölen ist ein wesentliches Qualitätskriterium für deren Verwendung in technischen Bereichen. Bei den Arbeiten zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenöltaugliche Dieselmotoren durch die Bayerische Landesanstalt für Landtechnik in Zusammenarbeit mit der Universität Hohenheim zeigte sich jedoch, daß die Gesamtverschmutzung [1] alleine zur Charakterisierung der Reinheit eines Öles nicht ausreicht. Nicht nur die Menge, sondern auch die Größe der Partikel nehmen Einfluß darauf, wie schnell zum Beispiel Kraftstofffilter verstopfen oder ob Einspritzdüsen durch abrasive Kräfte beschädigt werden.

Bei der Ölsaatenverarbeitung kann durch Kenntnis der Partikelgrößenverteilung im ungereinigten Öl das Verfahren zur Reinigung (Sedimentation, Zentrifugalabscheidung, Filtration) auf das jeweilige Öl angepaßt werden. Die Partikelgrößenverteilung ermöglicht bei der Sedimentation Rückschlüsse auf die Sedimentationsdauer, bei der Zentrifugal-

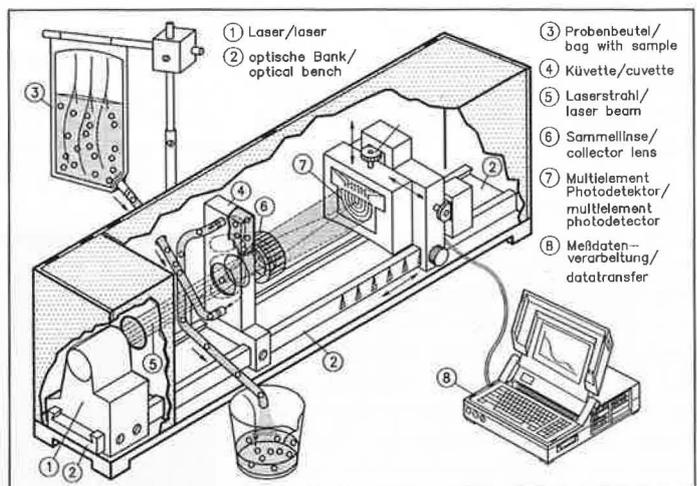
abscheidung auf die Beschleunigungsziffer oder Verweilzeit und bei der Filtration auf die Wahl des Filtermediums, Filtrationshilfsmittels, auf den Zeitpunkt der Brückenbildung und die Filtrationszeit.

Ermittlung der Partikelgrößenverteilung

Zur Partikelgrößenanalyse stehen mehrere genormte Verfahren zur Verfügung, welche auf der Tatsache beruhen, daß disperse Feststoffe in einer Flüssigkeit sich mit unterschiedlicher Sinkgeschwindigkeit bewegen. Die Sedimentationsanalyse kann im Schwerfeld, aber auch im Zentrifugalfeld durchgeführt werden. Bei inkrementalen Verfahren wird in einer bestimmten Meßebeine über dem Boden der Flüssigkeitssäule die augenblickliche Feststoffkonzentration einer dünnen Schicht gemessen. Die Bestimmung der Partikelmenge kann durch Wägung (Pipetteverfahren), Ab-

Bild 1: Partikelgrößenanalyse in Pflanzenölen mit Laserbeugungsspektroskopie

Fig. 1: Particle size analysis in vegetable oils using laser diffraction



sorption elektromagnetischer Strahlung (Photosedimentometer, γ -Strahlen-Sedimentometer) oder durch Dichtemessung erfolgen. Beim kumulativen Verfahren werden die aus einer Meßebeine hinein- oder aus ihr heraus sedimentierenden Mengenanteile am Boden der Flüssigkeitssäule gemessen. Die Ermittlung der Mengenanteile kann durch Wägung (Sedimentationswaage), Druckmessung, Dichtemessung (Aräometer, Tauchkörper) oder Rückstreuung von β -Strahlen erfolgen. Die gemessenen Mengenanteile werden entweder direkt in Abhängigkeit der Sinkgeschwindigkeit oder in Abhängigkeit eines daraus berechneten Äquivalentdurchmessers eines kugelförmigen

Partikels gleicher Sinkgeschwindigkeit und gleicher Dichte dargestellt. Desweiteren werden die Methoden unterschieden nach der Homogenität der Flüssigkeitssäule: Die Partikel können im gesamten Flüssigkeitsvolumen gleichmäßig verteilt sein (Suspensionsverfahren) oder eine partikelfreie Flüssigkeitssäule wird mit einer vergleichsweise niedrigen Suspensionssäule überschichtet (Überschichtungsverfahren) [2].

Die oben genannten Verfahren der Sedimentationsanalyse erscheinen für die Partikelgrößenanalyse in Pflanzenölen wenig geeignet. Zum einen ergeben sich durch die kinematische Viskosität ν der Sedimentationsflüssigkeit Pflanzenöl (Rapsöl: $\nu_{40^\circ\text{C}} = 38 \text{ mm}^2/\text{s}$) und durch den hohen Anteil Partikel kleiner 10 µm lange Sedimentationszeiten. Zum anderen weisen die Partikel unterschiedliche Dichten auf, da Partikel im Öl aus unterschiedlichen Kornbestandteilen (Samenschale, Endosperm, Embryo) oder Agglomeraten derselben bestehen können.

Neuere Verfahren zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung nutzen andere physikalische Eigenschaften der Partikel, wie zum Beispiel elektrische Feldstörung oder Absorption und Streuung von Wellen (Licht, Ultraschall). Ein Verfahren, das auf

dem Prinzip der Beugung von Laserstrahlen an Partikeln beruht, wird im folgenden vorgestellt.

Laserbeugungsspektroskopie

Trifft Licht auf die Grenzfläche zweier optisch unterschiedlicher Materialien, zum Beispiel auf die Oberfläche eines Partikels in einer Suspension, so wird das Licht gestreut oder absorbiert. Die Extinktion beschreibt die Abschwächung des Lichts durch Streuung und Absorption. Unter dem Begriff Streuung sind die Effekte der Reflexion, Brechung und Beugung zusammengefaßt. Den Anteil am Streulicht, der in Vorwärtsrichtung gebeugt wird, beschreibt die Fraun-

Dipl.-Ing. agr. Edgar Remmele ist wissenschaftlicher Mitarbeiter, Konrad Wanninger technischer Angestellter, Dr. Bernhard Widmann ist Leiter der Arbeitsgruppe Pflanzenöle an der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik. Prof. Dr. Dr. h.c. (AE) Hans Schön ist Direktor des Instituts und der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising-Weihenstephan.
Referierter Beitrag der LANDTECHNIK.

hofersche Beugungstheorie. Bild 1 zeigt vereinfacht ein Gerät zur Messung der Partikelgrößenverteilung durch Analyse von Beugungsspektren.

Bei der Laserbeugungsspektroskopie dient als Lichtquelle ein Laser, dessen Strahl aufgeweitet wird. Dieser Strahl durchscheint eine Meßküvette, die von der zu messenden Suspension durchströmt wird. Der Laserstrahl wird an den Partikeln gebeugt und der Anteil Fraunhoferscher Beugungsspektren mit Hilfe einer Sammellinse auf einen Multielement-Photodetektor abgebildet. Der Multielement-Photodetektor ist im Brennpunkt der Linse angeordnet. Durch die vorliegende Partikelgrößenverteilung in der Suspension wird auf dem Detektor eine radialsymmetrische Intensitätsverteilung abgebildet. Die Energiedichte dieses Beugungsbildes nimmt mit der Entfernung vom Zentrum ab und dessen Verlauf wird von der Anzahl und Größe der erfaßten Partikel bestimmt. Der Multielement-Photodetektor ist bei dem verwendeten Gerät aus drei Zentrierungselementen und 31 halbkreisförmigen Ringen aufgebaut. Die Zentrierungselemente dienen unter anderem der Justierung des Detektors; die halbkreisförmigen Ringe zur Aufnahme der Intensitätsverteilung. Die Meßsignale werden mit Hilfe eines mathematischen Algorithmus in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Als Maß für die Partikelgröße gilt der Durchmesser einer Kugel, die den gleichen Laserbeugungseffekt verursacht, wie das gemessene Partikel. Dieser Rückschluß auf einen Äquivalentdurchmesser ist auch bei anderen Verfahren zur Ermittlung von Partikelgrößenverteilungen üblich und notwendig. Der Meßbereich erstreckt sich von 0,5 µm bis zu einer oberen Grenze, die gerätebauartbedingt festgelegt ist. Partikelgrößen zwischen 0,1 und 0,5 µm können nur näherungsweise mit Hilfe der Fraunhofer-Theorie berechnet werden. Eine exakte Berechnung ist mit der Mie-Theorie möglich, sofern die Partikelform und der Brechungsindex bekannt sind [4, 5].

In der ausgewerteten Literatur ist bisher keine Anwendung der Laserbeugungsspektroskopie bei Pflanzenölen beschrieben.

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind die Probenahme, Probenaufbereitung und -zuführung.

Qualitätssicherung für Kraftstoffe aus Pflanzenöl

Soll die Laserbeugungsspektroskopie in der Qualitätssicherung eingesetzt werden, muß gewährleistet sein, daß von der repräsentativen Probenahme bis hin zur Messung, weder Kontaminierung der

Suspension mit Fremdpartikeln stattfindet, noch auf eine andere Art und Weise das Meßergebnis beeinflusst wird.

Bei der Probenahme ist auf die Norm DIN 51750 [3] zu verweisen. Als Probengefäße für Pflanzenöle haben sich fabrikneue Standbodenbeutel mit einem Volumen von 2 l als geeignet erwiesen. Diese sind gut zu befüllen, unzerbrechlich, leicht transportier- und lagerbar und sind direkt für die Probenzuführung bei der Laserbeugungsspektroskopie zu verwenden. Die Standbodenbeutel sind aus Polyethylen (PE) hergestellt und auf der Innenseite mit Polyethylenterephthalat (PETP) beschichtet. Für die Probenzuführung in die Meßküvette ist zu beachten, daß vor der Messung kein Lufteintrag in die Suspension stattfindet, da Gasblasen ebenso als Partikel detektiert würden. In Pflanzenölen steigen aufgrund der im Vergleich zu Wasser höheren Viskosität Gasblasen nur sehr langsam auf, deshalb ist eine Entgasung der Suspension nur mit großem Aufwand möglich. Üblicherweise wird die Suspension aus einem offenen Behälter im Umlauf mit Hilfe einer Schlauchpumpe durch die Küvette gefördert. Dieses Verfahren hat bei Pflanzenölen aber bewirkt, daß vermehrt Gasblasen im Öl aufgetreten sind und diese durch die Pulsation der Schlauchpumpe während der Messung kontrahiert und expandiert wurden. Für die Messung von Pflanzenöl hat es sich daher als günstiger erwiesen, das Öl aus dem Standbodenbeutel allein durch die Schwerkraft durch die Küvette strömen zu lassen.

Beim Entleerungsvorgang zieht sich außerdem der Beutel zusammen, so daß in das System keine Luft eintreten kann. Die Küvette wird von unten nach oben durchströmt, so daß die zu Beginn der Messung in der Küvette befindliche Luft nach oben aus der Küvette gedrückt wird. Nach Ende der Messung wird die Suspension mit Hilfe einer Vakuumpumpe aus der Küvette abgesaugt.

Partikelgrößenverteilung in kaltgepresstem Rapsöl und Rapsölvollraffinat

Partikelgrößenverteilungen, die mit Laserbeugungsspektroskopie ermittelt wurden, lassen sich in ihrer Aussage nicht mit Verteilungen zum Beispiel aus Sedimentation im Schwerfeld bekräftigen, da die Meßprinzipien auf unterschiedlichen physikalischen Gesetzmäßigkeiten beruhen. Der ermittelte maximale Fehler bei Mehrfachmessung mit Laserbeugungsspektroskopie beträgt in allen Partikelgrößenklassen ± 1,0 %.

Erste Ergebnisse zeigen, daß die untersuchten kaltgepressten, gereinigten Rapsöle einen prozentual geringeren Anteil Partikel größer 5 µm aufweisen als handelsübliche Rapsölvollraffinate verschiedener Hersteller.

Bild 2 zeigt die Verteilungssumme eines kaltgepressten Rapsöls im Vergleich zur gemittelten Verteilungssumme dreier Rapsölvollraffinate.

Die Arbeiten im Bereich der Qualitätssicherung von Pflanzenölen¹ werden derzeit in einem Ringversuch an dezentralen Ölgewinnungsanlagen in Bayern und Baden-Württemberg fortgesetzt.

1) Das Projekt „Optimierung der Verfahrenstechnik und der Qualitätssicherung bei der Ölgewinnung und Öltreinigung in dezentralen Anlagen – Untersuchungen an Praxisanlagen“ wird gefördert durch das Bayerische Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten.

Literaturhinweise sind vom Verlag unter LT 97 123 erhältlich.

Schlüsselwörter

Pflanzenöle, Kraftstoff, Qualitätssicherung, Partikelgrößenverteilung, Laserbeugungsspektroskopie

Keywords

Vegetable oils, fuel, quality control, particle size analysis, laser diffraction

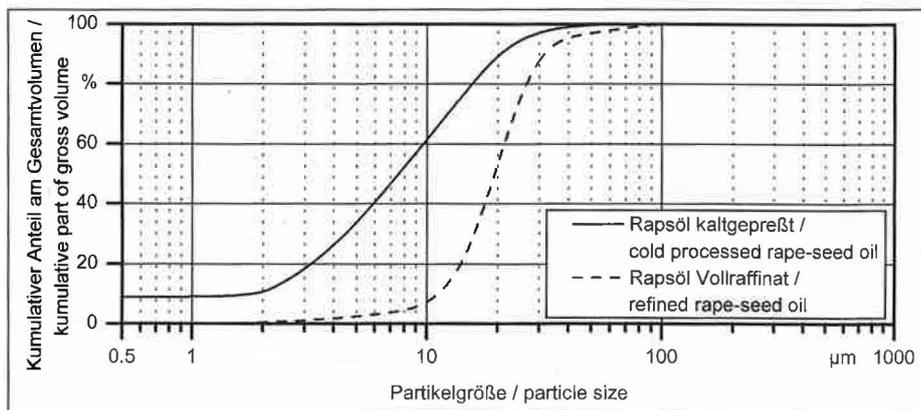


Bild 2: Verteilungssumme der Partikelgrößen in kaltgepresstem Rapsöl und Rapsöl Vollraffinaten

Fig. 2: Cumulative particle size distribution of cold processed rape seed oil and refined rape seed oils