

Kalttemperatureigenschaften von Fettsäuremethylestern

Cold Temperature Properties of Fatty Acid Methyl Esters

Dipl.-Ing. Josef Rathbauer

Dissertation eingereicht zur Erreichung des akademischen
Grades Dr. rerum naturalium technicarum

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Herbert Weingartmann
Universität für Bodenkultur,  Department für nachhaltige Agrarsysteme

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn. Emmerich Berghofer
Universität für Bodenkultur,  Department für Lebensmittelwissenschaften und
Lebensmitteltechnologie

1. Inhaltsverzeichnis

1.	Inhaltsverzeichnis	2
2.	Kurzfassung / Abstract	4
3.	Abkürzungen / Glossar	6
4.	Einleitung	7
5.	Zielsetzung	8
6.	Kalttemperaturverhalten als wesentlicher Parameter von Kraftstoffen	9
7.	Methoden zur Bestimmung der Kalttemperatureigen-schaften von Kraftstoffen..	9
7.1.	Cold Filter Plugging Point.....	10
7.2.	Cloud Point.....	16
7.3.	Pour Point	17
7.4.	Low Temperature Flow Test (LTFT).....	17
7.5.	Beschreibung des eingesetzten Bestimmungsgerätes.....	18
8.	Grenzwerte für die Kalttemperatureigenschaften in Biodieselnormen.....	19
9.	Biodiesel und Kohlenwasserstoffe.....	25
10.	Additivierung von Fettsäuremethylestern	26
10.1.	FAME-Additivierung – Literaturwerte	26
10.2.	Eigene Untersuchungsergebnisse von Additivierungsversuchen	29
10.3.	Ozonisiertes Pflanzenöl als Pour Point Depressant.....	40
11.	Eigenschaften einzelner reiner Fettsäuremethylester	41
12.	Fettsäuremuster und Kalttemperaturverhalten.....	44
13.	Winterisierung.....	46
13.1.	Eigene Versuche	50
14.	Herkunft bzw. Herstellung der analysierten FME	52
15.	Untersuchungsergebnisse der FME-Proben und Ergebnisse der statistischen Analyse dieser Werte.....	54
15.1.	Regression von MP_{calc} und CFPP, CP und PP	62
15.2.	Multiple Regression: Fettsäuremuster – CFPP, CP, PP	69
16.	Modellüberprüfung	78
17.	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	84
18.	Literatur.....	86
19.	Abbildungsverzeichnis	92
20.	Tabellenverzeichnis	94

21.	Anhänge	95
21.1.	Beilstein Recherche „FAME Melting Points“	96
21.2.	Biodieselnormen	105
21.3.	Österreichisches Patent.....	110
21.4.	Beschreibung der Biodieseladditive.....	119
21.5.	Messwerte versus errechnete Werte von CFPP, CP und PP	127
21.6.	Literaturmesswerte versus errechnete Werte von CFPP, CP und PP ..	129

2. Kurzfassung / Abstract

Schlüsselwörter: Biodiesel, Fettsäuremethylester, FME, Kalttemperatureigenschaften, Cloud Point (CP), Trübungspunkt, Pour Point (PP), Erstarrungspunkt, Cold Filter Plugging Point (CFPP), Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit

Die Kalttemperatureigenschaften von Kraftstoffen sind in den gemäßigten und arktischen Klimagebieten ein wesentlicher Parameter eines Kraftstoffes für den praktischen Fahrzeugeinsatz. Zur Beschreibung des Kalttemperaturverhaltens werden vor allem die Parameter Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP), Trübungspunkt (CP) und Erstarrungspunkt (PP) verwendet. Nach der Beschreibung der Bestimmungsmethoden wird die Historie der Grenzwerte von CFPP, CP und PP in einschlägigen Biodieselnormen dargestellt. Die Zugabe von Kohlenwasserstoffen als Kraftstoffextender oder die Additivierung führen nicht in allen Fällen zu einer Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften. Literaturangaben und eigene Untersuchungen werden verglichen. Eine Zusammenstellung der Schmelzpunktdaten der einzelnen Fettsäuremethylester auf der Basis der Beilstein Datenbank zeigt eine Zunahme des Schmelzpunktes mit zunehmender Kettenlänge und eine Reduktion mit dem Anstieg an Doppelbindungen. Aus dem Fettsäuremuster und den Medianwerten der Schmelzpunkte wurde ein kalkulierter Schmelzpunkt (MP_{calc}) der jeweiligen Biodieselprobe errechnet.

Die Abtrennung von hochschmelzenden Bestandteilen des Ausgangsrohstoffes oder des Fettsäuremethylestergemisches, die so genannte Winterisierung, führt zu einer verbesserten „Winterfraktion“. Der Nachteil ist, dass für die zweite Phase, die „Sommerfraktion“ geeignete und lukrative Absatzkanäle gefunden werden müssen. Mehr als 100 verschiedene Biodieselproben wurden hinsichtlich Fettsäuremuster, CFPP, CP, PP untersucht und anschließend mittels SPSS einer Regressionsanalyse unterzogen. Das Bestimmtheitsmaß zwischen dem kalkulierten Schmelzpunkt und den jeweiligen CFPP-, CP-Werten lag bei 0,16 bis 0,21, bei den PP-Werten bei knapp über 0,50. Die Ergebnisse der multiplen Regression zwischen Fettsäuremuster und CFPP bzw. CP oder PP lagen für das Bestimmtheitsmaß bei 0,72 – CFPP; 0,66 – CP, und 0,89 – PP. Abschließend wurden die mittels der Regressionsgleichungen errechneten Werte den Analysewerten von CFPP, CP und PP von einschlägigen Literaturquellen zur Verifizierung gegenübergestellt.

Abstract

Key words: Biodiesel, Fatty acid methyl ester, FAME, Cold temperature properties, Cloud Point (CP), Pour Point (PP), Cold Filter Plugging Point (CFPP)

The cold temperature properties of fuels are in the moderate and arctic climatic regions an essential parameter for the practical use of vehicles. For determining the cold temperature behaviour the methods of Cold filter plugging point (CFPP), Cloud point (CP) and Pour point (PP) are used. The description of these methods is followed by the history of specific limits for CFPP, CP and PP in Biodieselstandards. The addition of hydrocarbons as fuelextender or of additives does not show in any case an advanced cold temperature behaviour. Literature data and results of own investigations are compared. The compilation of the melting points of individual fatty acid methyl ester based on the Beilstein Database shows that the respective melting point is increasing with increasing carbon chain and decreasing with increasing number of double bonds in the carbon chain. Based on the fatty acid distribution of the Biodiesel samples and the median values of the specific melting points the so called Melting Point calc values (MP_{calc}) have been created.

Through separation of high melting triglycerides of the raw material or high melting fatty acid methyl esters from the Biodiesel, called winterisation, a “winterfraction” with advanced cold temperature behaviour can be produced. The disadvantage of this procedure is that for the second phase, the “summerfraction” suitable and profitable uses have to be found. From more than 100 different Biodiesel samples the fatty acid distribution, CFPP, CP and PP have been analyzed. These data have been used for regression analysis with SPSS. The coefficient of determination (R^2) between the MP_{calc} and the respective CFPP-, CP- and PP-values was in the range from 0,16 to 0,54. The results of the multiple regression between fatty acid distribution and CFPP, CP or PP were for the coefficient of determination (R^2) at 0,72 – CFPP, 0,66 – CP and 0,89 – PP. Finally the based on the regression equations calculated values have been cross checked with the respective literature data of CFPP, CP and PP.

3. Abkürzungen / Glossar

BD	Biodiesel
CFPP	Cold Filter Plugging Point (Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit): Temperatur, bei der eine unter definierten Bedingungen abgekühlte Kraftstoffprobe nicht mehr mit einem Unterdruck von 200 mm Wassersäule durch ein genormtes Testfilter gesaugt werden kann.
CP	Cloud Point (Trübungspunkt): Temperatur einer kontinuierlich abgekühlten Kraftstoffprobe, bei der die kleinsten Trübungen (z.B.: Wachskristalle) beobachtet werden.
FJ-BLT	Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Landtechnik und Lebensmitteltechnologie Francisco Josephinum in Wieselburg; BLT Biomass / Logistics / Technology
FAMAE	Fatty acid mono alkyl ester
FAME	Fatty acid methyl ester
FME	Fettsäuremethylester
FSM	Fettsäuremuster
IZ	Iodzahl; Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren in einem Triglycerid oder einer Fettsäuremethylesterprobe
LTFT	Low temperature flow test
MP _{calc}	Kalkulierter Schmelzpunkt (MP = melting point) des Fettsäuremethylestergemisches einer Biodieselprobe
PÖME	Pflanzenölmethylester, Synonym für Fettsäuremethylester
PP	Pour Point (Erstarrungspunkt, Stockpunkt): Temperatur einer kontinuierlich abgekühlten Kraftstoffprobe bei der das gesamte Probenvolumen erstarrt ist.
PPD	Pour Point Depressant „Stockpunkterniedriger“; Additiv zur Herabsetzung des Stockpunkts
RME	Rapsölmethylester
R ²	Bestimmtheitsmaß
VOME	Vegetable oil methyl ester (Pflanzenölmethylester PÖME)

4. Einleitung

Seit der Energiekrise in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts wird im FJ-BLT der Bereich der biogenen Kraftstoffe untersucht. Die ersten Versuche haben sich mit Mischungen von Pflanzenöl mit Dieselkraftstoff beschäftigt. Der Durchbruch wurde durch die chemische Umwandlung von Triglyceriden in Fettsäuremethylester erreicht. Der Begriff Biodiesel ist für diese Fettsäuremethylester rasch zum Synonym geworden. Die Eigenschaften des Biodiesels sind dem von fossilen Dieselkraftstoff sehr ähnlich, ein Einsatz in Dieselmotoren daher meist ohne große Adaptierungen möglich.

Durch die Festschreibung von konkret zu erreichenden Prozentanteilen – 5,75 % Biokraftstoffe am Gesamtkraftstoffverbrauch bis Ende 2010 in den Mitgliedsländern – in der EU Richtlinie für Biokraftstoffe (2003/30)¹ stieg die Nachfrage nach Produktionskapazitäten und Ausdehnung der Rohstoffbasis stark an.

Im Jahr 2008 wurde auf EU-Ebene eine neue Richtlinie erarbeitet, die Ziele für den Anteil erneuerbarer Energieträger bis zum Jahr 2020 enthält. Die für alle Mitgliedsstaaten verbindlichen Ziele wurden unter dem Schlagwort „20 | 20 | 20“ bekannt. Bis zum Jahr 2020 sollen der Ausstoß der Treibhausgase um 20 % reduziert, der Anteil der erneuerbaren Energieträger im Durchschnitt auf 20 % erhöht und die Energieeffizienz um 20 % verbessert werden. Die Hälfte des Anteils der erneuerbaren Energieträger soll auf erneuerbare Kraftstoffe entfallen. Ausgehend von den derzeitigen Anteilen wurden jeweils spezifische Länderziele festgelegt. Das festgelegte Ziel für Österreich beträgt 34 %. Für die Biokraftstoffe sind darüber hinaus Nachhaltigkeitskriterien (CO₂-Minderungswerte) festgeschrieben, die mittels einer Produktlebenszyklusanalyse nachgewiesen werden müssen.²

¹ EU Richtlinie 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport. [22]

² RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG, 2009. [14]

Die in verschiedenen Projekten gewonnenen Ergebnisse sind wesentlicher Bestandteil von nationalen und internationalen Normen für Fettsäuremethylester.

Im Rahmen des Projekts „Local and Innovative Biodiesel“ wurden verschiedene Rohstoffe für die Erzeugung von Fettsäuremethylestern eingesetzt. Zusätzlich zu diesen Proben wurden weitere Praxisbiodieselp Proben für die Erstellung des Berechnungsmodells herangezogen.³

5. Zielsetzung

Das Fettsäuremuster ist einfach gesprochen ein Steckbrief eines pflanzlichen oder tierischen Triglycerids. Von dieser Zusammensetzung hängt eine Reihe von Eigenschaften ab. In der einschlägigen Literatur gibt es für reine Fettsäuremethylester Zitate für physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen. Daten für Fettsäuremethylestermischungen mit der typischen Zusammensetzung verschiedener pflanzlicher Öle und Fette und tierischer Fetten sind nur in geringem Umfang zu finden.

Von Pflanzenzüchtern wird immer wieder die Frage gestellt, wie das ideale Fettsäuremuster eines Pflanzenöles aus der Sicht von günstigen Kalttemperatureigenschaften aussehen soll.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, auf der Basis von Untersuchungsergebnissen von Praxisproben ein statistisches Modell zu entwickeln, durch das sich auf Basis des Fettsäuremusters die Winter- bzw. Kältetauglichkeit verschiedener Fettsäuremethylester voraussagen lässt.

³ Local and Innovative Biodiesel (LIB), ein seitens der Europäischen Kommission gefördertes Forschungsprojekt (ALTENER CONTRACT No. 4.1030/C/02-022; Laufzeit 1.1.2004 – 28.2.2006). [6]

6. Kalttemperaturverhalten als wesentlicher Parameter von Kraftstoffen

In den Anfängen der Biodieselforschung wurden meist so genannte „operability“-Tests zur Untersuchung der Kalttemperaturverhaltens dieses Biokraftstoffes durchgeführt.

Im Rahmen des Rapsölmethylesterprojekts der Bundesanstalt für Landtechnik (BLT) wurden sieben Traktoren im Winter über Nacht im Freien aufgestellt und dann nach Messung der Umgebungs-, der Kraftstoff- und der Kühlmitteltemperatur Startversuche durchgeführt. Nach dem erfolgreichen Start – bis zu 3 Versuche wurden durchgeführt – wurde anschließend eine Straßenfahrt von zehn bis fünfzehn Minuten vorgenommen. Bis zu minus 5°C gab es keine Probleme bei den Startvorgängen. Unter minus 5°C ist ein guter Batteriezustand Voraussetzung für erfolgreiche Startversuche. Die tiefsten Kraftstofftemperaturen bei denen erfolgreiche Starts möglich waren, lagen bei minus 11°C.⁴

Der positive Start und Betrieb von Dieselmotoren bei tiefen Temperaturen ist eine wesentliche Anforderung an einen Kraftstoff. In der Regel werden für Biokraftstoffe dieselben Grenzwerte wie bei fossilen Kraftstoffen zur Bewertung herangezogen.

7. Methoden zur Bestimmung der Kalttemperatureigenschaften von Kraftstoffen

Zur Bestimmung des Kalttemperaturverhaltens von Kraftstoffen wurden einige Methoden in internationalen Normen festgeschrieben. Die nachfolgend kurz dargestellten Methoden wurden in der Regel für fossile Kraftstoffe erarbeitet.

⁴ Wippl, J.: Untersuchungen über das Kaltstartverhalten von Traktoren beim Betrieb mit Rapsölmethylester; Abschnitt VII in Wörgetter, M. et al.: Pilotprojekt Biodiesel Teil 1, Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Heft 25, Dezember 1991. [55]

7.1. Cold Filter Plugging Point

Der Cold Filter Plugging Point (CFPP) - der Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit – wird bei Dieselkraftstoffen und Heizölen nach der EN 116: 1997-11-01 bestimmt. Bei dieser Analyse wird eine Kraftstoffprobe abgekühlt und bei jedem Grad bei einem Unterdruck von 200 mm Wassersäule durch ein Drahtsieb mit einer Maschenweite von 45 µm gesaugt. Wenn innerhalb einer Minute ein Volumen von 20 ml Kraftstoff nicht mehr durch das genormte Drahtsieb gesaugt werden kann, ist der Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit dieser Probe erreicht.⁵ In Abbildung 1 ist der prinzipielle Untersuchungsaufbau dargestellt, der die oben beschriebene Bestimmung dieses Kraftstoffparameters ermöglicht.

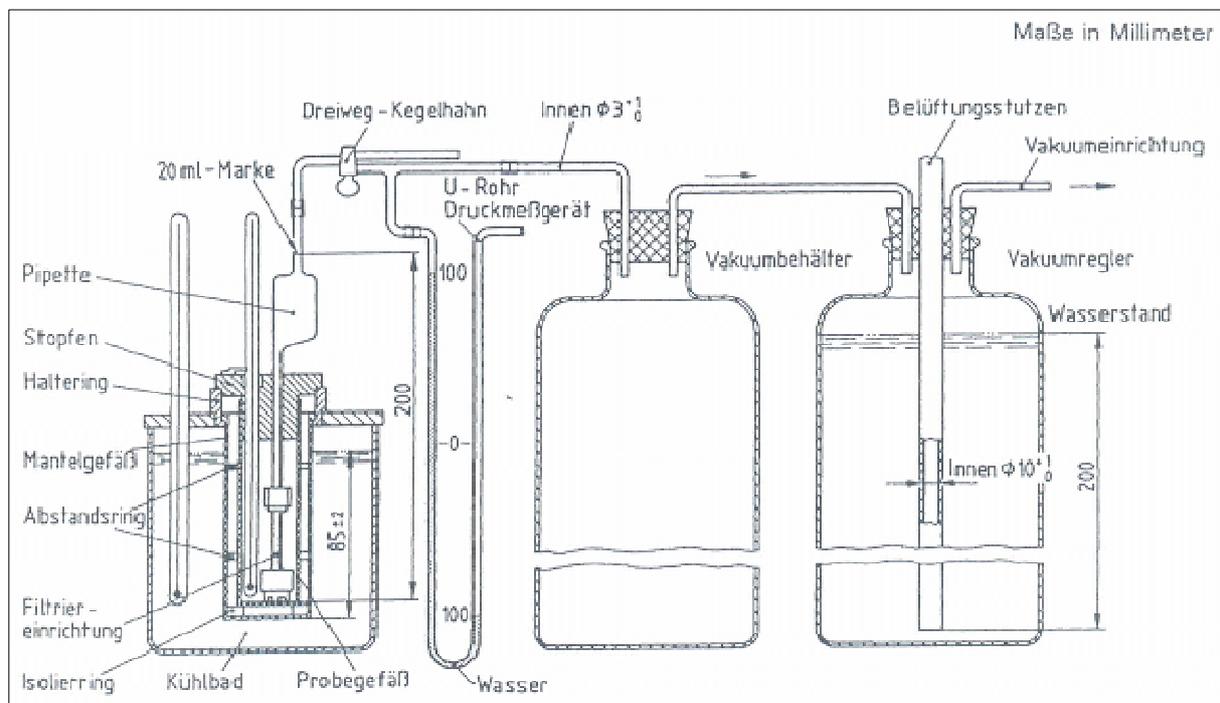


Abbildung 1: Allgemeiner Aufbau der CFPP-Apparatur⁶

In der nachfolgenden Abbildung 2 sind die Werte für die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit bei der CFPP-Bestimmung aufgezeigt. Die geforderte Präzision der Wiederholbarkeit, Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit bei derselben Kraftstoffprobe durch denselben Laboranten mit demselben Gerät, liegt über den gesamten Temperaturbereich von 0 bis -35°C bei 1°C. Die geforderte Präzision der Vergleichbarkeit, Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbar-

⁵ EN 116: 1997-11-01 Dieselkraftstoffe und Haushaltsheizöle – Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit. [71]

⁶ Ebd. Bild 1, Seite 9. [71]

keit bei derselben Kraftstoffprobe durch verschiedene Laboranten mit verschiedenen Geräten, liegt bei 0°C bei 2,5°C und steigt bis zu -35°C auf etwas mehr als 6°C an.

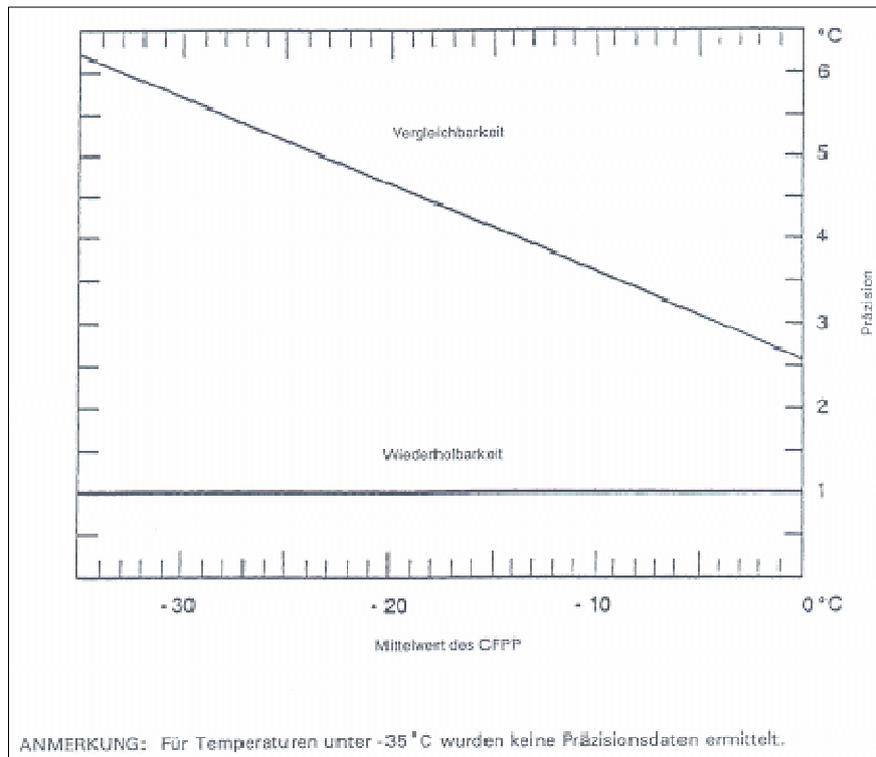


Abbildung 2: Präzision des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit (CFPP)⁷

Die in der Bestimmungsnorm festgelegte Apparatur ist für den Praxiseinsatz in moderne automatisch arbeitende Analysengeräte umgesetzt. Die im Kryostaten erstarrte Kraftstoffprobe wird nach der Untersuchung im Wasserbad wieder geschmolzen. Die noch festen Kraftstoffanteile sind deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 3).

⁷ EN 116: 1997-11-01 Dieselkraftstoffe und Haushaltsheizöle – Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit, Bild 9, Seite 17. [71]

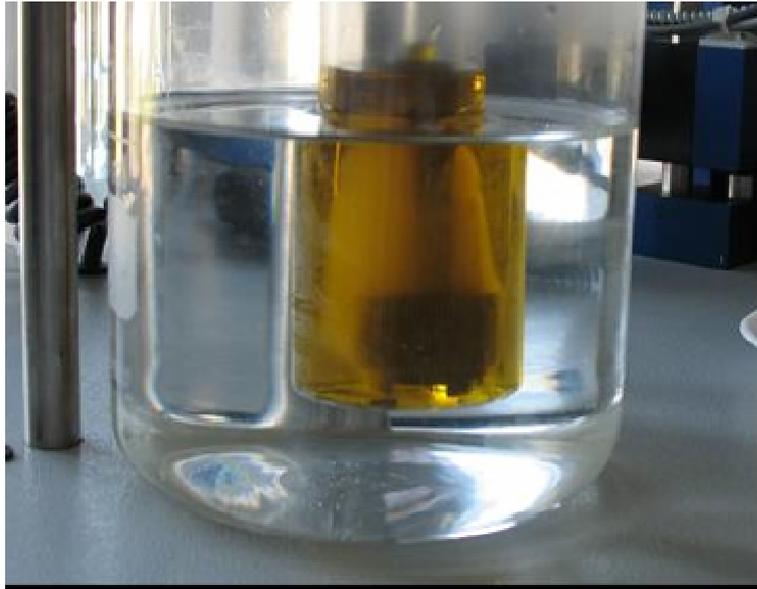
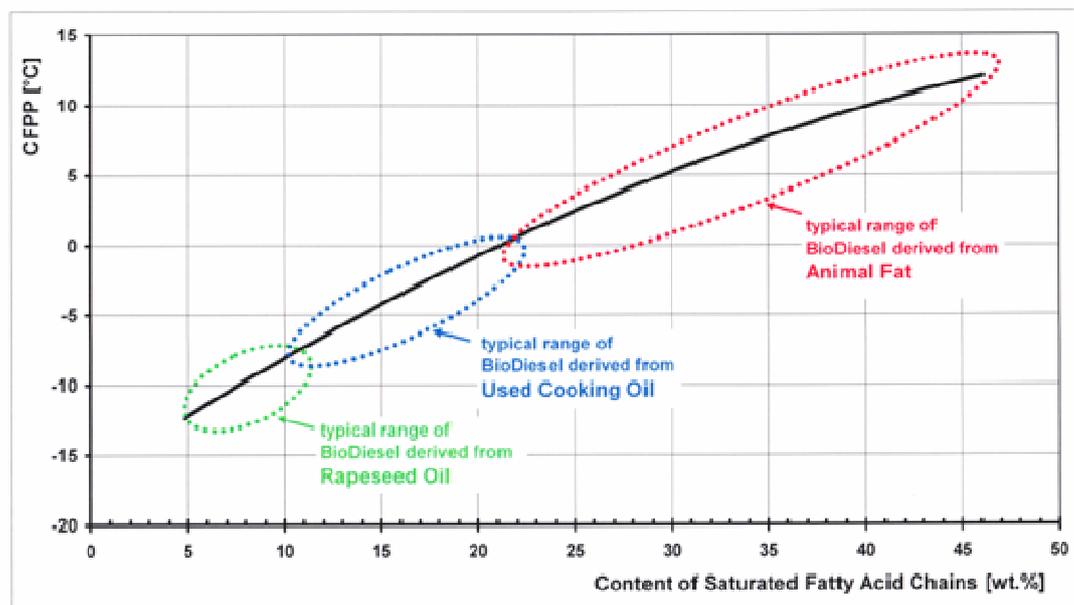


Abbildung 3: Filtereinheit des CFPP-Gerätes beim Anwärmen nach der Bestimmung

In der nachfolgenden Abbildung 4 ist der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an gesättigten Fettsäuren und CFPP dargestellt. Die Fettsäuremethylesterproben wurden in drei typische Bereiche – Rapsölmethylester, Altspeisefettmethylester, Tierfettmethylester - eingeteilt. Der typische CFPP für Rapsölmethylester liegt bei rund minus 10°C. Dieser Wert steigt mit zunehmendem Anteil an gesättigten Fettsäuremethylestern an und liegt bei tierischen Fetten in einem Bereich von 0 bis +12°C.

Kälteverhalten von Biodiesel



Quelle: BDI, 2004



Treibstoffe der Zukunft, 16.11.2004



Abbildung 4: Kälteverhalten von Biodiesel⁸

In der folgenden Abbildung 5 ist der Zusammenhang des CFPP und des Anteils an gesättigten Fettsäuremethylestern aufgezeigt. Bei Rapsölmethylester (RME) mit einem Anteil von rund 7 % gesättigten Fettsäuremethylestern liegt der CFPP-Wert bei minus 11°C. Bei einem Anstieg des Anteils der gesättigten Fettsäuremethylester auf 31 bzw. 44 % bei Altspeisefettmethylester (AME) bzw. Tierfettmethylester (FME) steigen die entsprechenden CFPP-Werte auf 5 respektive 11°C.⁹

⁸ Müller, M.; Pokits, B., Mittelbach, M.: Biodiesel und Rinderwahn, Vortrag beim Workshop "Treibstoffe der Zukunft", 16. November 2004, Graz. [36]

⁹ Linder, H.: Erzeugung und Einsatz von Biodiesel aus tierischen Fetten (FME) – Unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Wirkungen; ISSN 1435-6201, Hamburg 2007. [33]

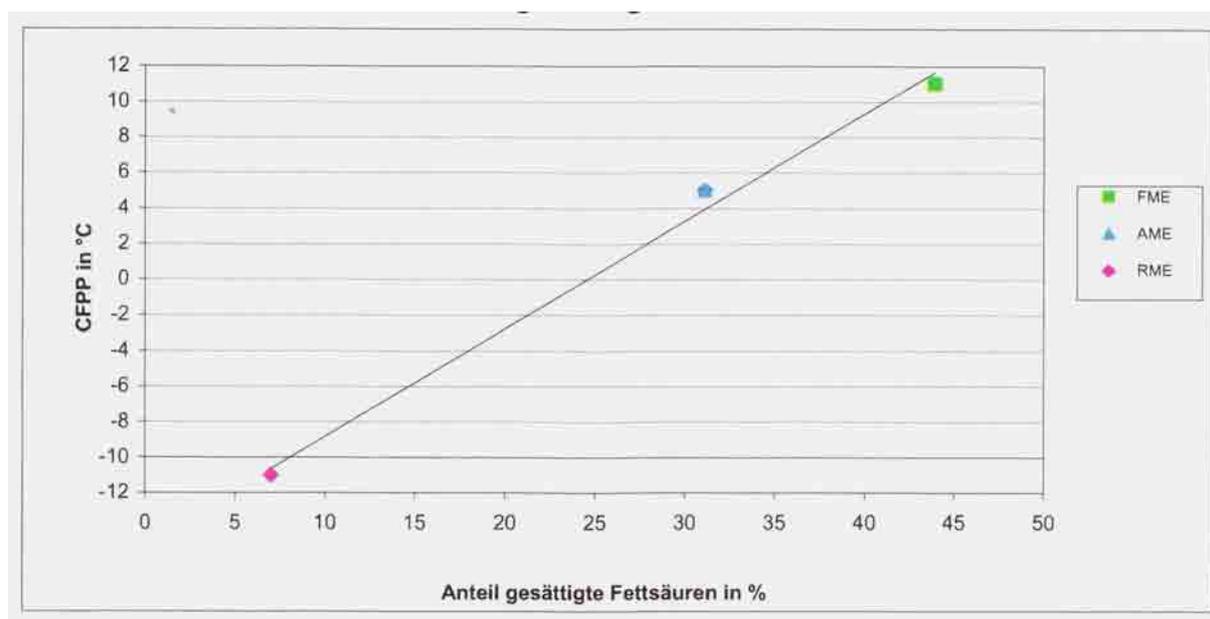


Abbildung 5: CFPP versus Anteil gesättigte Fettsäuremethylester¹⁰

Bei der Abtrennung von hochschmelzenden Fettsäuremethylestern aus einer Altspeisefettmethylesterprobe wurde ein Zusammenhang mit dem Grad an gesättigten FAME abgeleitet.

$$CFPP = 0,99 * (\% \text{ gesättigter FAME}) - 19,0$$

Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden (CFPP versus Anteil an gesättigten FAME) lag bei über 95 %. Die Werte wurden jedoch nur auf der Basis der verschiedenen hergestellten FAME-Fractionen aus einer einzigen FAME-Probe errechnet (vgl. Abbildung 6).¹¹

¹⁰ Linder, H.: Erzeugung und Einsatz von Biodiesel aus tierischen Fetten (FME) – Unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Wirkungen, Seite 65; ISSN 1435-6201, Hamburg 20079. [33]

¹¹ González Gómez, M. E.; Howard-Hildige, R.; Leahy, J. J.; Rice, B.: Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve the cold temperature fuel properties; Fuel 81 (2002), 33-39. [25]

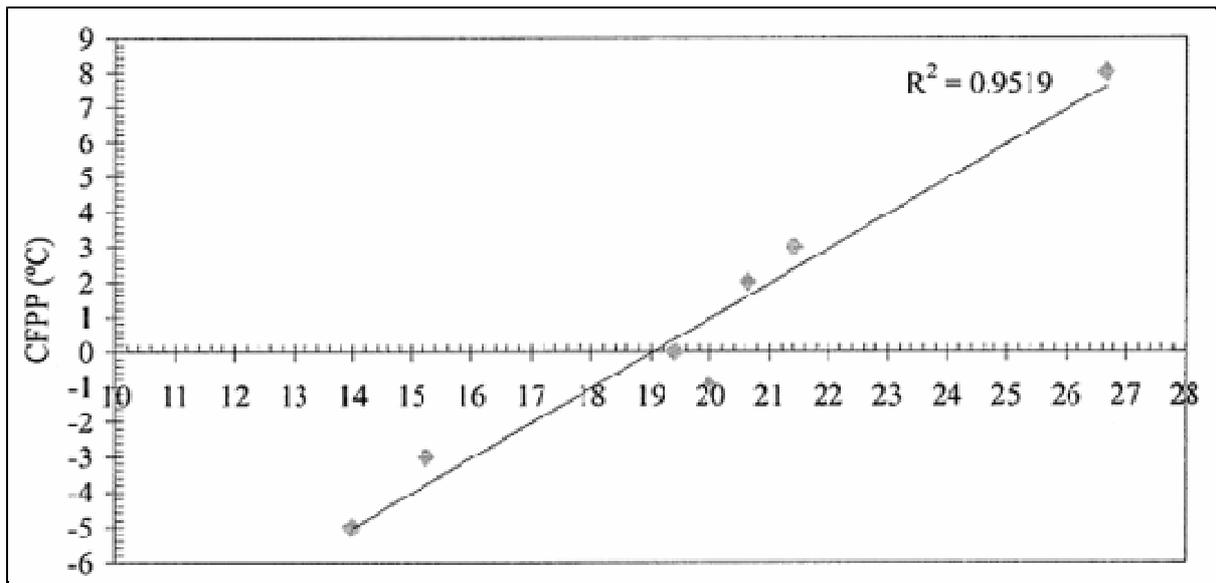
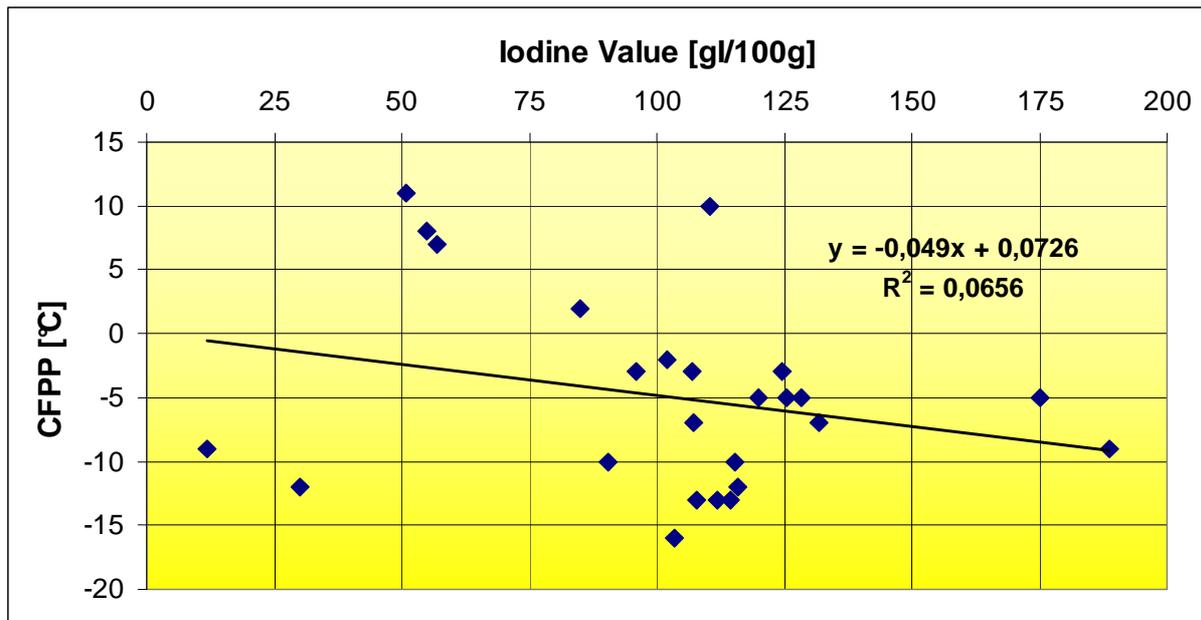


Abbildung 6: CFPP versus Anteil an gesättigten FAME ¹²

Der Zusammenhang zwischen Iodzahl – einem Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren – und CFPP ist bei Einbeziehung von sehr verschiedenen Biodieselrohstoffen nicht so deutlich ausgeprägt wie in den zuvor zitierten Quellen. Mit zunehmender Iodzahl nimmt zwar der CFPP der Proben ab, das Bestimmtheitsmaß der linearen Regressionsgerade liegt jedoch nur bei rund 6,6 % (Abbildung 7).¹³

¹² González Gómez, M. E.; Howard-Hildige, R.; Leahy, J. J.; Rice, B.: Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve the cold temperature fuel properties; Fuel 81 (2002), 33-39. [25]

¹³ Rathbauer, J.; Zeller, R.; Bachler, K.: Local and Innovative Biodiesel – Selected Properties of different FAME; Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007. [45]

Abbildung 7: CFPP versus Iodzahl der FAME¹⁴

7.2. Cloud Point

Der Cloud Point (CP, Trübungspunkt) ist jene Temperatur einer kontinuierlich abgekühlten Kraftstoffprobe bei der die kleinsten Trübungen (z.B.: Wachskristalle) beobachtet werden. In dieser ASTM-Norm ist eine manuelle Durchführung mit visueller Beurteilung beschrieben. Der zu untersuchende Kraftstoff wird auf eine Temperatur von 14°C über dem erwarteten CP erwärmt und anschließend abgekühlt. Der Temperaturmesswert, bei dem die erste Trübung auftritt, wird auf das nächste volle Grad Celsius gerundet angegeben. Um die in dieser Norm geforderte Grenze für die Wiederholbarkeit einzuhalten, darf bei aufeinander folgenden Bestimmungen an derselben Probe der Unterschied lediglich bei jeder 20. Bestimmung mehr als 2°C betragen. Für die Vergleichbarkeit – gleiche Probe, Bestimmung durch verschiedene Laboranten mit verschiedenen Geräten in verschiedenen Labors - liegt die entsprechende Grenze bei 4°C.¹⁵

¹⁴ Rathbauer, J.; Zeller, R.; Bachler, K.: Local and Innovative Biodiesel – Selected Properties of different FAME; Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007. [45]

¹⁵ ASTM D 2500 – 05: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products. [60]

Die oben beschriebene Bestimmungsmethode wurde bereits 1992 als ISO 3015 veröffentlicht.¹⁶ Diese ISO-Norm wurde 1994 von CEN ohne Abänderung auch als EN 23015:1994 herausgegeben.¹⁷

Die CP-Bestimmung wird in der Regel heute mit dafür entwickelten Analysegeräten durchgeführt. Die Trübung wird durch einen optischen Sensor erfasst.

7.3. *Pour Point*

Der Pour Point (PP, Erstarrungs-, Stockpunkt) ist jene Temperatur einer kontinuierlich abgekühlten Kraftstoffprobe bei der das gesamte Probenvolumen erstarrt ist. Die Kraftstoffprobe wird vor der Abkühlung auf mindestens 9°C über dem erwarteten PP angewärmt. Alle drei Grad Probenabkühlung wird das Probengefäß um 90° geschwenkt und somit geprüft, ob noch flüssige Kraftstoffanteile in der Probe vorliegen. Laut Definition in dieser Norm ist der anzugebende Stockpunkt jene Temperatur die um 3°C über der Temperatur liegt, bei der das völlige Erstarren der Probe festgestellt wurde.¹⁸

7.4. *Low Temperature Flow Test (LTFT)*

In Nordamerika wird eine weitere Testmethode zur Beurteilung der Kalttemperatureigenschaften von Kraftstoffen eingesetzt. Die genaue Durchführung ist in ASTM D 4539 geregelt. Bei der LTFT-Methode werden Praxisbedingungen nachempfunden indem eine Kraftstoffprobe mit 1°C/h abgekühlt und wiederholt durch ein Metallsieb gesaugt wird. Das Ende des LTFT ist dann erreicht, wenn ein Kraftstoffvolumen von 180 ml ein Drahtsieb mit einer Maschenweite von 17 µm bei einem Unterdruck von 0,197 atm innerhalb von 60 Sekunden nicht mehr durchströmt.¹⁹ Auf dem Markt werden Analysegeräte für die automatische Bestimmung angeboten, die lange Untersuchungsdauer führt zu nur geringen Probendurchsätzen.

¹⁶ ISO 3015:1992-08-15 Petroleum products - Determination of cloud point [74]

¹⁷ ÖNORM EN 23015:1994-05-01 Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Cloudpoints (ISO 3015:1992) [76]

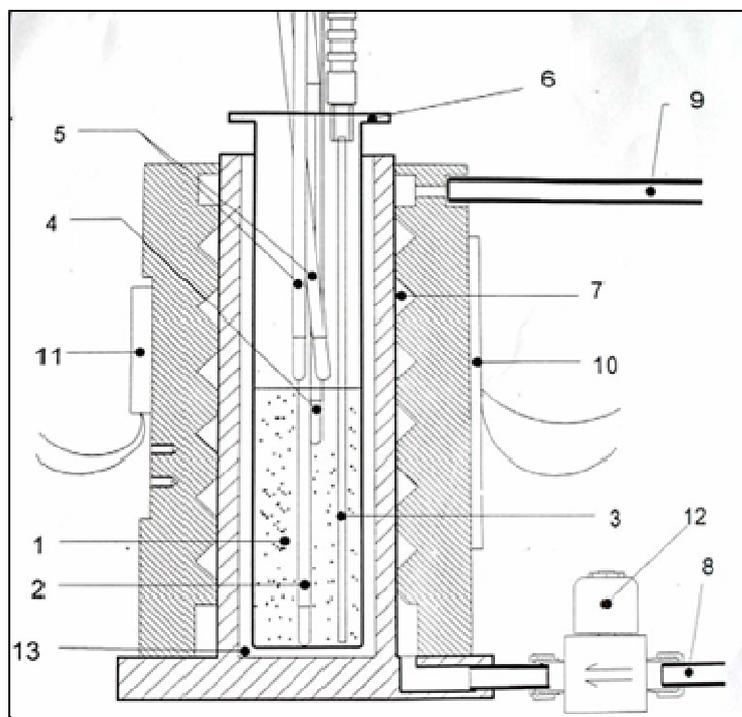
¹⁸ ASTM D 97-04: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. [63]

¹⁹ Dunn, R. O.: Cold Weather Properties and Performance of Biodiesel (Page 83 ff); in Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J.: The Biodiesel Handbook; AOCS Press, (ISBN 1-893997-79-0); 2004. [18]

Bei der Bestimmung der Kalttemperatureigenschaften von Sojaölmethylester mittels LTFT (-2°C) wurden ähnliche Werte wie für den Cloud Point (-1°C) ermittelt. Der Pour Point lag bei derselben Probe bei -6°C.²⁰

7.5. Beschreibung des eingesetzten Bestimmungsgerätes

Für die Bestimmung der Kalttemperatureigenschaften (CFPP, CP, PP) der Biodieselproben wurde ein kombiniertes Analysengerät der Firma Linetronics Technologies SA, Schweiz, verwendet. Dieses Gerät ist mit zwei parallel einsetzbaren Prüfköpfen ausgestattet. Mit dem einen Prüfplatz wird der CFPP bestimmt. Der zweite Untersuchungskopf wird für die Bestimmung von CP und PP eingesetzt. In Abbildung 8 ist die Ausführung der CP / PP - Prüfeinheit dargestellt.



1. Probe	2. PT100 Probe CP-Bestimmung
3. Optischer Sensor CP	4. PT100 Probe PP
5. PT100 Detektion PP	6. Probengefäß
7. Kühlgas	8. Kühlgas Zufuhr
9. Kühlgas Ableitung	10. Heizung
11. PT100 Kühlbad	12. SOLENOID Kühlgasventil
13. Luftraum	

Abbildung 8: Prüfkopf für CP und PP-Bestimmung²¹

²⁰ Chiu, C.-W.; Schumacher, L. G.; Suppes, G. J.: Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend; Biomass and Bioenergy 27 (2004) 485 – 491. [11]

²¹ Linetronic Technologies SA: Bedienungsanleitung, „Newlab 200/1300/2, Cold Filter Plugging Point, Cloud Point – Pour Point, Seite 43, ohne Jahr. [34]

8. Grenzwerte für die Kalttemperatureigenschaften in Biodieselnormen

Die nachfolgenden Tabellen wurden vor allem auf der Basis des Berichts über den Stand der Biodieselnormierung aus dem Jahr 2004²² erstellt und um die letzten Entwicklungen ergänzt. Die Grenzwerte der anderen Parameter sind in vier ausführlichen Tabellen im Anhang zu finden.

In der ersten Anforderungsnorm für Rapsölmethylester – der ÖNORM C 1190²³ – waren für das Kälteverhalten dieses neuen biogenen Kraftstoffes keine Anforderungen oder Grenzwerte sondern nur ein typischer Wert festgelegt. Rapsölmethylester hatte in der Regel einen Cold Filter Plugging Point (CFPP) von rund -10°C. Bis zu dieser Temperatur sollte einem Einsatz in der Praxis nichts im Wege stehen. Diese Norm war die Basis für alle anderen nationalen und internationalen Biodieselnormen.

In den nachfolgenden Tabellen 1 bis 4 sind die Grenzwerte für Kalttemperatureigenschaften in verschiedenen Fettsäuremethylesternormen aufgelistet.

In den Normen, die von 1991 bis 1995 veröffentlicht wurden (Tabelle 1), sind für den CP keine und für den PP (-8°C im Sommer; -20°C im Winter) nur in der Tschechischen Norm CSN 65 6507²⁴ Grenzwerte genannt. Die Grenzwerte für den CFPP sind je nach Jahreszeit unterschiedlich festgelegt. Während des Sommers sind Grenzwerte von 0 bzw. -5°C gefordert; während des Winterhalbjahres von -15 bzw. -20°C.

²² Prankl, H.; Körbitz, W.; Mittelbach, M.; Wörgetter, M.: Review on Biodiesel - Standardization World-wide, Mai 2004. [40]

²³ Vornorm ÖNORM C 1190: 1991-02-01 Kraftstoffe – Dieselmotoren; Rapsölmethylester; Anforderungen. [82]

²⁴ CSN 65 6507: 1994-11 Biopalivo pro vzetnové motory. METHYLESTERY REPKOVÉHO OLEJE: Technické požadavky. [65]

Tabelle 1: Biodieselnormen 1991 – 1995

1991-1995 Norm / Spezifikation		Ein- heit	Öster- reich ON C 1190 ²⁵ 01.02.91	Frankreich Journal Officiel ²⁶ 20.12.93	Frankreich Journal Officiel ²⁷ 09.08.94	Deutschld DIN V 51606 ²⁸ Juni 94	CzechRep CSN 65 6507 ²⁹ Nov. 94	Öster- reich ON C 1190 ³⁰ 01.01.95
Kraftstoff			RME	RME	RME	PÖME	RME	RME
CFPP	Som- mer	°C	≤ -8	---	---	≤ 0	≤ -5	≤ 0
	Inters					≤ -10		
	Winter					≤ -20		
PP	Som- mer	°C	---	---	---	---	≤ -8	---
	Winter						≤ -20	
CP		°C	---	---	---	---	---	---

In den nachfolgenden nationalen Normen bzw. weiterentwickelten Ausgaben der Fettsäuremethylesternormen sind vor allem Grenzwerte für den CFPP zu finden. Die Jahre 1996 und 1997 waren in Europa von einer intensiven Normungsarbeit geprägt. Die Entwicklung weist in der Regel für den Sommer CFPP-Grenzwerte von 0°C und für das Winterhalbjahr -15°C respektive -20°C aus. Für die Übergangszeit sind teilweise -10°C als CFPP-Grenzwert genannt. Grenzwerte für den PP gibt es nur in italienischen und französischen Normen / Dokumenten. Es sind keine Grenzwerte für den CP angeführt, nur indirekt gibt es in den französischen Dokumenten eine ähnliche Anforderung (Tabelle 2).

²⁵ Vornorm ÖNORM C1190: Kraftstoffe - Dieselmotoren; Rapsölmethylester; Anforderungen; Februar 1991. [82]

²⁶ Arrêté du 20 décembre 1993 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile de colza dans le gazole et le gazole grand froid. Journal Officiel de la République Française. NOR: INDH9300899A; (20 December 1993). [2]

²⁷ Arrêté du 9 août 1994 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile de colza dans le fioul domestique. Journal Officiel de la République Française. NOR: INDH9400934A (9 August 1994). [3]

²⁸ DIN V 51606: Dieselkraftstoff aus Pflanzenölmethylester (PME). Mindestanforderungen. Juni 1994. [69]

²⁹ CSN 65 6507: Biopalivo pro vznetové motory. METHYLESTERY REPKOVÉHO OLEJE. Technické požadavky (November 1994). [65]

³⁰ Vornorm ÖNORM C 1190: Kraftstoffe - Dieselmotoren; Rapsölmethylester; Anforderungen, 1. Jänner 1995. [83]

Tabelle 2: Biodieselnormen 1996 – 1997

1996-1997 Norm / Spezifikation		Ein- heit	Schweden SS 155436 ³¹ 27.11.96	Italien UNI 10635 ³² 21.04.97	Öster- reich ON C 1191 ³³ 01.07.97	Deutschld DIN E 51606 ³⁴ Sept. 97	Frank- reich Journal Officiel ³⁵ 28.08.97	Frankreich Journal Officiel ³⁶ 28.08.97
Kraftstoff			PÖME	PÖME	FME	FME	PÖME	PÖME
CFPP	Sommer	°C			≤ 0	≤ 0	---	---
	Inters		≤ -5	---	---	≤ -10		
	Winter				≤ -15	≤ -20		
PP	Sommer	°C	---	≤ 0	---	---	≤ -10	≤ -0
	Winter			≤ -15				
CP		°C	---	---	---	---	a) b)	a) b)
a) klar und blank b) Farbzahl ≤ 12 (ASTM D1544)								

In den Jahren 1998 bis 2001 (Tabelle 3) wurden in der Tschechischen Republik drei nationale Normen herausgegeben. Die erste „CSN 656507“ beschreibt die Qualität für reinen Rapsölmethylester. Die beiden anderen beinhalten als erste nationale Normen Anforderungen für Dieselkraftstoff, der 5 oder 30 % RME enthält. Die CFPP-Grenzwerte für diese Mischkraftstoffe entsprechen denen von Dieselkraftstoff. Neu ist auch die normative Unterscheidung bei der Anwendung von Fettsäuremethylestern als Kraftstoff oder Heizöl in Italien. Für den Einsatz von Fettsäuremethylester als Kraftstoff sind zunächst noch keine Grenzwerte für die drei genannten Parameter ausgewiesen. Für Fettsäuremethylester als Heizöl muss der PP bei maximal 0°C liegen. In den USA ist der Kunde lediglich über den CP des Kraftstoffes zu informieren.

³¹ SS 15 54 36. Motorbränslen – Vegetabiliska fettsyrametylestrar – Krav och provningsmetoder. 1996-11-27. [78]

³² UNI 10635:1997: Esteri metilici di oli vegetabli (biodiesel). Caratteristiche chimico-fisiche. [79]

³³ Vornorm ÖNORM C1191: Kraftstoffe - Dieselmotoren; Fettsäuremethylester; Anforderungen. 1. Juli 1997. [84]

³⁴ DIN E 51606: Flüssige Kraftstoffe - Dieselkraftstoff aus Fettsäuremethylester (FAME); Mindestanforderungen. September 1997. [70]

³⁵ Arrêté du 28 août 1997 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) dans le gazole et le gazole grand froid. Journal Officiel de la République Française. NOR: ECOI9700509A (28 August 1997). [4]

³⁶ Arrêté du 28 août 1997 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) dans le fioul domestique. Journal Officiel de la République Française. NOR: ECOI9700508A (28 August 1997). [5]

Tabelle 3: Biodieselnormen 1998 – 2001

1998-2001 Norm / Spezifikation		Ein- heit	CzechRep CSN 65 6507 ³⁷ Aug. 98	CzechRep CSN 65 6509 ³⁸ Sept. 98	CzechRep CSN 65 6508 ³⁹ Aug. 98	USA PS 121-99 ⁴⁰ Sept. 99	Italien UNI 10946 ⁴¹ 2001	Italien UNI 10947 ⁴² 2001
Kraftstoff			100% RME	DK+5% RME	DK+30% RME	FAMAE	FME automo- tive	FME heating
CFPP	Sommer	°C		≤ 0	≤ 0	---	---	b)
	Inters		≤ -5	≤ -10	≤ -10			
	Winter			≤ -20	≤ -20			
PP	Sommer	°C	---	---	---	---	---	0
	Winter							
CP		°C	---	---	---	a)	---	---

^{a)} Information an den Kunden ^{b)} in Anlehnung UNI 6579

Bei den im Jahr 2004 gültigen Fettsäuremethylesternormen (Tabelle 4) sind bis auf die europäische Norm für FAME als Heizöl (PP 0°C) keine definitiven Grenzwerte festgelegt. Die analysierten Werte zur Beschreibung des Kalttemperaturverhaltens sind entweder nur anzugeben oder haben sich an den entsprechenden Anforderungen für fossilen Dieselkraftstoff zu orientieren.

³⁷ CSN 65 6507: Biopalivo pro vznětové motory. Methylestery řepkového oleje. Technické požadavky (August 1998). [66]

³⁸ CSN 65 6509: Motorová paliva - Palivo pro vznětové motory s obsahem methylesterů řepkového oleje do 5 % - Technické požadavky a metody zkoušení (September 1998). [68]

³⁹ CSN 65 6508: Motorová paliva - Palivo pro vznětové motory s obsahem methylesterů řepkového oleje (August 1998). [67]

⁴⁰ PS 121 – 99: Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels. September 1999. [77]

⁴¹ UNI 10946:2001: Automotive fuels – Fatty acid methyl ester (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods. [80]

⁴² UNI 10947:2001: Heating oils – Fatty acid methyl esters (FAME) – Requirements and test methods. [81]

Tabelle 4: Biodieselnormen im Jahr 2004

BD Normen 2004 Norm / Spezifikation		Ein- heit	USA D6751-02 ⁴³ 2002	EU EN 14213 ⁴⁴ Juli 2003	EU EN 14214 ⁴⁵ Juli 2003	Austra- lia ⁴⁶ Sept. 03	Brasilien ANP 255 ⁴⁷ Sept. 03
Kraftstoff			FME	FME heating	FME automo- tive	FME	FME automotive
CFPP		°C	---	a)	c)	d)	---
PP	Sommer / Winter	°C	---	0 ^{b)}	---	---	---
CP		°C	ausweisen	---	---	---	Wie Diesel
<p>a) nur für FME als reiner Heizölersatz, gleiche nationale Grenzwerte wie für mineralische Heizöle</p> <p>b) frei von Additiven zur Verbesserung des Kälteverhaltens oder CP-Verbesserer; nur wenn als Mischkomponente</p> <p>c) Anforderungen wie bei Dieselmotorkraftstoff</p> <p>d) ist anzugeben</p>							

In Thailand wurde die EN 14214:2003 grundsätzlich als Anforderung für Biodiesel übernommen. Hinsichtlich des Kalttemperaturverhaltens sind keine Grenzwerte festgelegt.⁴⁸

In Indien sind bezüglich des Kalttemperaturverhaltens lediglich Werte für Dieselmotorkraftstoff fixiert. Im Indischen Standard 1460:2005 sind die CFPP Werte während des Sommers mit 18°C und während des Winters mit 6°C limitiert. Die Werte für den PP liegen jeweils 3°C darunter – Sommerdiesel 15°C und Winterdiesel 3°C.⁴⁹ Werden diese im Vergleich zu Europa deutlich höheren Werte für Dieselmotorkraftstoff auch auf Biodiesel umgelegt, ergibt sich eine größere Palette von Rohstoffen.

In den Schlussfolgerungen der Internationalen Konferenz über Biokraftstoffspezifikationen im Februar 2007 in Brüssel wurde festgestellt, dass die größten Unterschiede zwischen den CEN- und ASTM Normen für Fettsäuremethylester bei den Parametern

⁴³ ASTM D 6751 – 02: Standard Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels. February 2002. [61]

⁴⁴ EN 14213: Heating fuels- Fatty acid methyl esters (FAME) – Requirements and test methods. July 2003. [72]

⁴⁵ EN 14214: Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods. July 2003. [73]

⁴⁶ Australian Biodiesel Standard (Sept. 2003)

<http://www.deh.gov.au/atmosphere/biodiesel/index.html>. [64]

⁴⁷ Information provided by L. P. Ramos, Universidade Federal do Paraná: Biodiesel Standardization in Brazil. March 2004. [59]

⁴⁸ Thepkhun, P.: Biofuels Standards & Regulations in Thailand, Präsentation bei der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels. [53]

⁴⁹ Rao, Y. P.: Biofuels Standards and Regulations in India; Präsentation bei der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels. [42]

Kalttemperaturanforderungen und Oxidationsstabilität bestehen. Die Forderung nach Erweiterung der eingesetzten Rohstoffe zur FAME-Erzeugung wird allgemein unterstützt. Einige Rohstoffe werden aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung jedoch regional festgelegte Grenzwerte hinsichtlich der Kalttemperatureigenschaften nicht erfüllen können. Die CEN Biodiesel-Expertengruppe wird daher empfohlen, den Parameter Kalttemperatureigenschaften für FAME, der als Mischkomponente für Diesel eingesetzt wird, zu streichen.⁵⁰ Für reinen Fettsäuremethylester (FAME) werden sich die entsprechenden Grenzwerte (CFPP) weiterhin an den Anforderungen für fossilen Dieselkraftstoff orientieren.

Im Jahr 2008 wurde eine überarbeitete Version der ASTM D 6571 (USA) veröffentlicht. Auch in dieser Ausgabe ist bezüglich Kalttemperatureigenschaft des FAME lediglich der Analysenwert des CP anzugeben. Zusätzlich ist im Annex eine Methode zur Bestimmung der „cold soak filterability“ beschrieben. Die Kraftstoffprobe wird bei 4,4°C über 16 Stunden gelagert und anschließend nach Wiedererreichen der Zimmertemperatur von 20 bis 22°C unter Anlegen eines Vakuums (71,1 – 84,7 kPa) durch ein Glasfaserfilter mit einer Maschenweite von 0,7 µm filtriert. Eine Probenmenge von 300 ml soll unter den beschriebenen Bedingungen in maximal 360 Sekunden das Filter passiert haben. Nach 720 Sekunden wird der Versuch auf jeden Fall abgebrochen. Wenn der zu untersuchende FAME als Mischkomponente für Diesel vorgesehen ist und bis zu einer Kraftstofftemperatur von -12°C eingesetzt werden können soll, wird eine maximale Filtrationszeit von 200 Sekunden empfohlen.⁵¹

Die EN 14214 wurde ebenfalls überarbeitet und im Jahr 2009 veröffentlicht. Die zeitlich gestaffelten CFPP-Grenzwerte für Fettsäuremethylester sind im jeweiligen nationalen Vorspann der Norm ausgewiesen. In Österreich ist folgendes festgelegt:

„Kälteverhalten (CFPP-Klassen):

Sommerware (1. April bis 30. September); höchstens +5°C (Klasse A)

Winterware (1. Oktober bis 28. Februar); höchstens -20°C (Klasse F)

(1. März bis 31. März); höchstens -15°C (Klasse E)

Vom 1. April bis 30. September ist bei der Überprüfung der Wert für Sommerware heranzuziehen. Vom 1. November bis 28. Februar (in einem Schaltjahr bis 29. Februar)

⁵⁰ Costenoble, O.; Cahill, B.; Hernderson, P.: Conclusions of the Biodiesel Workshop; International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels. [15]

⁵¹ ASTM D 6751 – 08: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B 100) for Middle Distillate Fuels. 2008. [62]

bzw. 1. März bis 31. März sind bei der Überprüfung die jeweiligen Werte für Winterware heranzuziehen.

Im Monat Oktober ist mit dem Vorliegen von Übergangware (Mischung von Sommer- und Winterware, wobei der Grenzwert des Vormonats nicht überschritten werden darf) zu rechnen.

Die klimabedingten Anforderungen gelten nicht für FAME zur Verwendung als Blendkomponente in Dieseldieselkraftstoff nach ÖNORM EN 590.⁵²

9. Biodiesel und Kohlenwasserstoffe

In der Literatur wird immer wieder berichtet, dass durch die Zugabe von Kohlenwasserstoffen zu Fettsäuremethylestern auch deren Kalttemperatureigenschaften deutlich verbessert werden können.

In den USA wurde in einem Versuch durch die Zumischung von Dieseldieselkraftstoff (D#1) zu Sojaölmethylester eine deutliche Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften – besonders beim PP - erzielt. In der nachfolgenden Tabelle 5 sind die Untersuchungsergebnisse für reinen Biodiesel und 10 respektive 20 % Masse Dieseldieselkraftstoffanteil dargestellt.⁵³

Tabelle 5: CP, PP, LTFT bei Sojaöl-ME – DK Mischungen⁵⁴

Dieselanteil [%-Masse]	CP [°C]	PP [°C]	LTFT [°C]
0	-1	-6	-2
10	-3	-12	-4
20	-5	-15	-6

⁵² ÖNORM EN 14214: 2009-03-01 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren, Seite 3. [75]

⁵³ Chiu, C.-W.; Schumacher, L. G.; Suppes, G. J.: Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend; Biomass and Bioenergy 27 (2004) 485 – 491. [11]

⁵⁴ Ebda. [11]

Durch die Zumischung von 30% 1-Tetradecen zu Rapsölmethylester wurde der CFPP von -15°C auf -24°C verbessert. In diesem Fall ist aufgrund des hohen Anteils des „Nicht-Fettsäuremethylesters“ von einem Kraftstoffextender zu sprechen.⁵⁵

Im Rahmen des LIB-Projekts wurde eine Mischreihe von Rapsölmethylester mit Kerosin angesetzt. Um die Anforderungen an den CFPP-Grenzwert bei Winterdiesel, maximal -20°C , in Österreich zu erfüllen müsste der Kerosinanteil bei 30 Gewichtsprozent liegen.

Tabelle 6: RME – Kerosinmischungen und CFPP⁵⁶

RME-Gehalt in Gew.-%	Kerosin-Gehalt in Gew.-%	CFPP in $^{\circ}\text{C}$
100	0	-14
95	5	-15
90	10	-16
85	15	-17
70	30	-22
40	60	-27

Die zitierten letzten beiden Quellen zeigen eine gute Übereinstimmung.

10. Additivierung von Fettsäuremethylestern

Im folgenden Abschnitt werden zunächst Literaturwerte über die Auswirkung der Additivierung von FAME auf die Kalttemperatureigenschaften dargestellt. Anschließend werden eigene Versuchsergebnisse präsentiert, die zeigen, dass nicht mit allen Additiven bei FAME die Messwerte von CFPP, CP und PP verbessert werden.

10.1. FAME-Additivierung – Literaturwerte

Um die Kalttemperatureigenschaften von Biodiesel zu verbessern werden in der Praxis verschiedene Additive zugesetzt. In der nachfolgenden Tabelle 7 sind die Verbesserungen der Kalttemperatureigenschaften von Rapsöl-ME durch die Zugabe von zwei untersuchten Additiven – Pour Point Depressants (PPD) - des Herstellers Lubri-

⁵⁵ Eibensteiner, E.: Rapsölmethylester – Untersuchungen zur Verbesserung des Kälteverhaltens und weiterer Eigenschaften; Dissertation, FICHTE, TU Wien, 1995. [21]

⁵⁶ Dr. Markus Hutter, IMU, Projektkommunikation, 17. Oktober 2005. [58]

zol dargestellt. Die Werte zwischen den Pour point und Gefrierpunktergebnissen differieren nur geringfügig. Das Additiv PPD A hat bezüglich der Verbesserung des CFPP von Rapsölmethylester eine geringere Wirkung als das Additiv PPD B, das bei einer Zudosierung von 1 % eine deutliche CFPP-Reduktion auf -23°C bewirkt.⁵⁷

Tabelle 7: Pour point Depressants in RME⁵⁸

	Pour point [°C]	Freeze Point [°C]	CFPP [°C]
RME	-12	-13,6	
RME + 0.25% PPD A	-30	-30,6	-12
RME + 0.50% PPD A	-39	-40,7	-13
RME + 1.00% PPD A	-39	-40,6	
RME + 2.00% PPD A	-39	-41,3	
RME + 0.25% PPD B	-39	-41,2	-14
RME + 0.50% PPD B	-39	-41,1	-16
RME + 1.00% PPD B	-42	-42,9	-23
RME + 2.00% PPD B	-42	-44,2	

In einer umfangreichen Untersuchung wurden zu Sojaölmethylester jeweils 1000 ppm von 12 verschiedenen Additiven zugefügt und der Cloud Point und der Pour Point der Mischung bestimmt (Tabelle 8). Der reine Sojaölmethylester hatte einen CP von 0°C und einen PP von -2°C. Durch die Additivierung veränderte sich der CP nur wenig. Im besten Fall wurde der CP um 2°C verringert, im schlechtesten Fall erhöhte er sich um 6°C. Beim PP verbesserten sich die Untersuchungsergebnisse durch die Additivierung um 1 bis 6°C.⁵⁹

⁵⁷ Landells, R.; Harold, St.; Grill, R.: Fuel Additives for Biodiesel, (Lubrizol), page 191ff, in Proceedings of International Conference on Standardization and Analysis of BIODIESEL, FICHTE (Ed.), ISBN 3 9014 5701 1, Vienna 1996. [32]

⁵⁸ Ebda. [32]

⁵⁹ Dunn, R. O.; Shockley, M. W.; Bagby, M. O.: Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, JAOCS 73, 1719 – 1728 (1996). [20]

Tabelle 8: CP und PP bei additiviertem Sojaöl-ME⁶⁰

Additiv: Bezeichnung (Hersteller)	CP	PP
[1000 ppm]	[°C]	
Ohne Additiv	0	-2
409 Flowmaster (Primerose Oil, Dallas TX)	-1	-3
8500 Winterflow (Starreon Corp., Englewood, CO)	0	-8
Diesel Conditioner AntiGel (R.B. Howes & Co., Coventry, RI)	0	-3
DFI-100 (DuPont, Wilmington, DE)	-2	-6
DFI-200 (DuPont, Wilmington, DE)	-1	-8
Diesel Fuel Supplement (Power Service Products, Weatherford, TX)	0	-4
Diesel XL (Dieseltech, Tempe, AZ)	0	-5
Fuel Power Diesel Fuel Treatment (FPPF Chemical, Buffalo, NY)	0	-4
Hitec 672 (Ethyl Petroleum Additives, Rolling Meadows, IL)	-2	-6
OS 110050 (SVO Enterprises, Eastlake, OH)	1	-7
Paramins (Exxon Chemicals, Abington, Oxfordshire, England)	0	-5
Winter Pow-R Plus (Penray Companies, Inc., Elk Grove Village, IL)	6	-4

Durch die Zugabe von verschiedenen Additiven wurde bei Leindotteröl-ME eine deutliche Verbesserung vor allem bei PP und CFPP erzielt. Der CFPP wurde von -4°C auf bis zu -12°C verbessert, der PP von -8°C auf unter -19°C. Die entsprechenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 9 zusammengestellt.⁶¹

Tabelle 9: Wirkung von Additiven auf das Kalttemperaturverhalten von Camelinaöl-ME⁶²

Additive	Rate of additive (mg/kg)	Cloud point (°C)	Pour point (°C)	CFPP (°C)
No additive		+4	-8	-4
CP7134	250	+3	-16	-5
CP7134	1000	+3	<-19	-12
Lubrizol 7670	2000	+3	<-18	-9

In Deutschland haben sich zur Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften für FAME (hauptsächlich Rapsölmethylester) folgende Additive bewährt:

Fa. CHIMEC: CH 6635

Fa. CLARIANT: Dodiflow 5305

⁶⁰ Dunn, R. O.; Shockley, M. W.; Bagby, M. O.: Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, JAOCS 73, 1719 – 1728 (1996). [20]

⁶¹ Fröhlich, A.; Rice, B.: Evaluation of Camelina sativa oil as feedstock for biodiesel production; Industrial Crops and Products 2 (2005), 25 -31. [23]

⁶² Ebda. [23]

Fa. DEUTSCHE INFINEUM: R423 (es gibt inzwischen ein auf dieser Basis weiterentwickeltes Additiv mit der Bezeichnung R408, Markteinführung 2005/2006).

Als ungeeignet haben sich Additive erwiesen, die auf der Basis von Methacrylaten (Oligomere) aufgebaut sind.⁶³

10.2. Eigene Untersuchungsergebnisse von Additivierungsversuchen

In einer eigenen Untersuchungsserie wurden vier verschiedene Additive mit steigenden Anteilen (0 bis 8000 ppm) zu vier verschiedenen FAME - Rapsölmethylester, Sojaölmethylester, Palmölmethylester und Palmoleinmethylester - zudosiert und anschließend CFPP, CP und PP analysiert. Die vier eingesetzten marktgängigen Additive stammten von den drei bereits oben genannten Herstellern.

Additiv 1: Fa. CHIMEC S.p.A. CH 6830

Dieses Kraftstoffadditiv ist ein Gemisch von Polymerderivaten in aromatischem Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt. Der Siedepunkt liegt bei 180°C, der Stockpunkt bei ca. 0°C. Die Dichte bei 20°C beträgt $0,92 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$, die Viskosität bei 40°C ca. $100 \text{ mm}^2/\text{s}$.⁶⁴

In den firmeneigenen Applikationsempfehlungen wird eine Verbesserung des CFPP von reinem Palmölmethylesters als nicht möglich dargestellt. Ein Anteil von 10 – 20 % Palmölmethylester soll beherrschbar sein, weitere Forschungsaktivitäten werden durchgeführt.⁶⁵

Additiv 2: Fa. CLARIANT: Dodiflow 5305

Das zweite untersuchte Kraftstoffadditiv ist ebenfalls eine Polymermischung in höhersiedenden Kohlenwasserstoffen. Die Dichte bei 20°C liegt bei $0,93 \text{ g/cm}^3$, die Viskosität bei 40°C bei $270 \text{ mm}^2/\text{s}$. Der Stockpunkt dieses Additivs beträgt -6°C, der

⁶³ Dr. Jens Haupt, AGQM, Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V., Emailkommunikation, 14. Juni 2006. [57]

⁶⁴ Chimec S.p.A.: Sicherheitsdatenblatt Chimec 6830, ohne Jahr. [10]

⁶⁵ Fuel Additives Technological Unit: Fuel Additives Applications, Chimec S.p.A., Seite 20, ohne Jahr. [24]

Flammpunkt rund 60°C. Für die Verbesserung des Kalttemperaturverhaltens von Fettsäuremethylestern wird eine Zugabe von 500 bis 2500 ppm empfohlen.⁶⁶

Additiv 3: Fa. CLARIANT: Dodiflow 5603

Das nächste für die Untersuchungen verwendete Kraftstoffadditiv stammt auch vom Hersteller Clariant GmbH. Die Angabe bei der chemischen Zusammensetzung ist „Polymermischung in höhersiedenden Kohlenwasserstoffen“. Die Dichte bei 20°C beträgt 0,92 g/cm³, die Viskosität bei 40°C 100 mm²/s. Der Stockpunkt liegt bei ca. 0°C, der Flammpunkt bei mindestens 62°C. Durch die Zugabe von 500 bis 2500 ppm sollen die für Fettsäuremethylester geforderten Grenzwerte des CFPP und des PP erreicht werden.⁶⁷

Additiv 4: Fa. INFINEUM: R 408

Zur Abrundung der Versuchsreihe wurde das Kraftstoffadditiv Infineum R 408 eingesetzt. Dieser Treibstoffzusatz wird als erdölstämmiger Produktzusatz bezeichnet. Die Dichte bei 15°C wird mit 0,93 g/cm³ angegeben, die Viskosität bei 40°C mit 711 mm²/s. Der Flammpunkt liegt bei über 62°C.⁶⁸

In der nachfolgenden Tabelle 10 sind die Untersuchungsergebnisse des CFPP der Mischungen der 4 Fettsäuremethylester mit den 4 Additiven aufgelistet.

⁶⁶ Clariant GmbH: Sicherheitsdatenblatt Dodiflow 5305, Fließverbesserer für Fettsäuremethylester / Biodiesel, Dezember 2004. [12]

⁶⁷ Clariant GmbH: Sicherheitsdatenblatt Dodiflow 5603, Fließverbesserer für Fettsäuremethylester / Biodiesel, September 2005. [13]

⁶⁸ Infineum R 408, Sicherheitsdatenblatt, 25. Jänner 2006. [29]

Tabelle 10: CFPP von FAME mit verschiedenen Additiven

	Additiv [ppm]	Cold Filter Plugging Point (CFPP)			
		Add.1	Add.2	Add.3	Add.4
Rapsöl-ME	0	-13	-13	-13	-13
Rapsöl-ME	500	-17	-13	-16	-15
Rapsöl-ME	1000	-19	-16	-19	-18
Rapsöl-ME	2000	-21	-18	-21	-18
Rapsöl-ME	4000	-19	-17	-20	-18
Rapsöl-ME	8000	-9	-10	-12	-18
Sojaöl-ME	0	-7	-7	-7	-7
Sojaöl-ME	500	-3	-2	-2	-2
Sojaöl-ME	1000	-3	-2	-2	-2
Sojaöl-ME	2000	-4	-2	-4	-4
Sojaöl-ME	4000	-7	-6	-8	-8
Sojaöl-ME	8000	-6	-6	-7	-8
Palmöl-ME	0	12	12	12	12
Palmöl-ME	500	13	13	13	13
Palmöl-ME	1000	13	12	13	13
Palmöl-ME	2000	13	11	12	12
Palmöl-ME	4000	10	10	11	12
Palmöl-ME	8000	11	10	13	10
Palmolein-ME	0	0	0	0	0
Palmolein-ME	500	3	3	2	3
Palmolein-ME	1000	3	3	3	3
Palmolein-ME	2000	3	4	3	5
Palmolein-ME	4000	5	3	5	5
Palmolein-ME	8000	4	1	4	4

Um die Auswirkungen der steigenden Additivkonzentration leichter erkennen zu können sind diese Daten auch grafisch dargestellt.

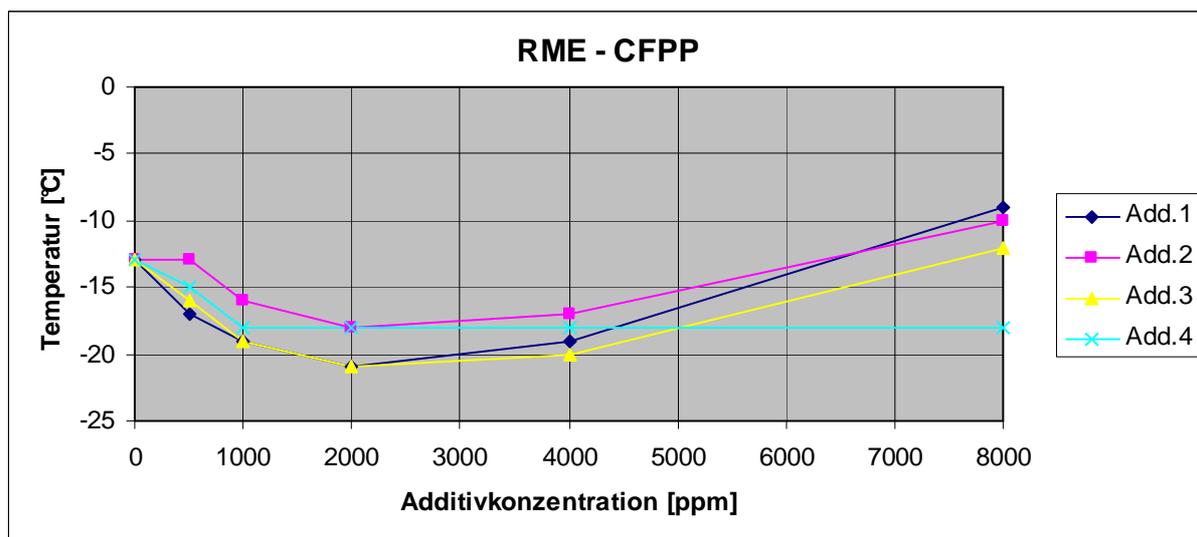


Abbildung 9: CFPP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Mit Additiv 1 und 3 wird bei einer Konzentration von 2000 ppm der tiefste CFPP von minus 21°C erreicht. Das Additiv 4 erreicht seinen besten CFPP-Wert - minus 18°C -

bereits mit 1000 ppm Anteil. Bei Additiv 2 liegt der beste CFPP-Wert ebenfalls bei einer Konzentration von 2000 ppm bei minus 18°C. Mit Konzentrationen von 4000 bzw. 8000 ppm steigen die jeweiligen CFPP-Untersuchungsergebnisse wieder an, bzw. bleiben bei Additiv 4 auf gleich tiefem Niveau (Abbildung 9).

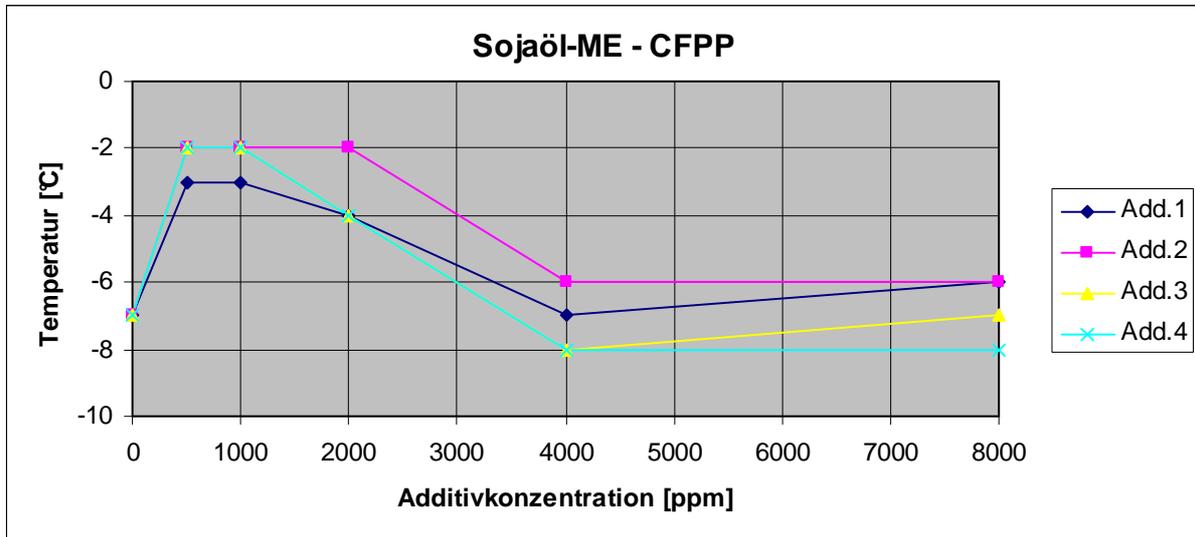


Abbildung 10: CFPP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Die untersuchten Additive führen beim CFPP bei reinem Sojaölmethylester in einer Konzentration bis 2000 ppm zu einer Verschlechterung. Ab einer Konzentration von 4000 ppm wird wieder annähernd der Ausgangswert von reinem Sojaölmethylester von minus 7°C erreicht. Durch eine weitere Verdoppelung der Additivmenge kommt es zu keiner Verbesserung mehr (Abbildung 10).

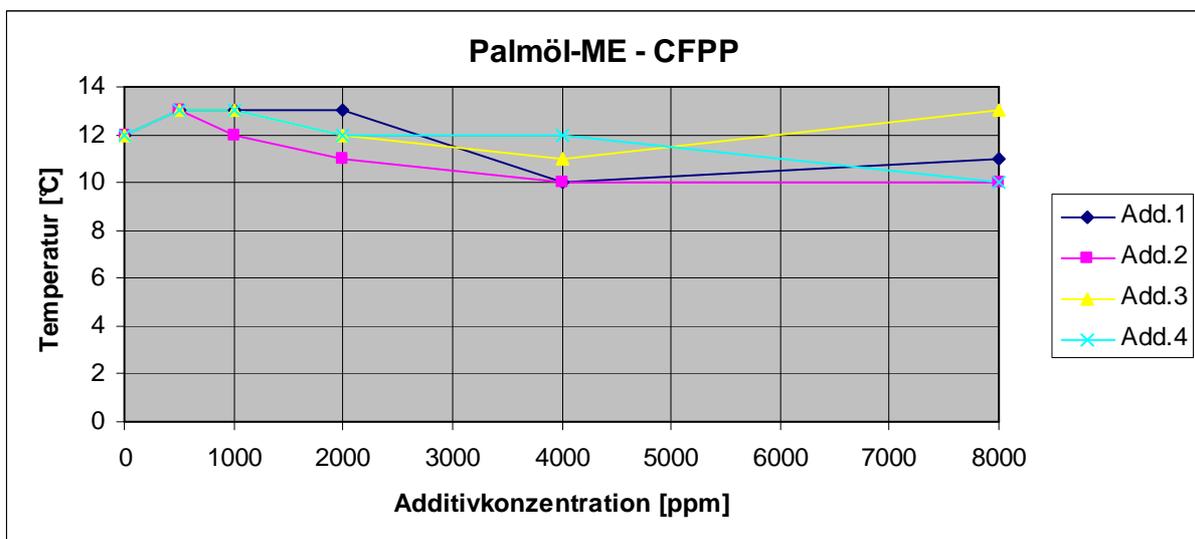


Abbildung 11: CFPP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Die eingesetzten Additive haben bei Palmölmethylester (Abbildung 11) bei allen 5 untersuchten Konzentrationen nahezu keine Auswirkung auf den CFPP. Der Anstieg um ein Grad stellt eine geringe Verschlechterung dar, die jedoch im Toleranzbereich der Bestimmungsnorm liegt. Die besten CFPP-Werte werden mit 10°C mit den Additiven 1 und 2 bei 4000 ppm, bzw. mit Additiv 2 und 4 bei 8000 ppm erreicht.

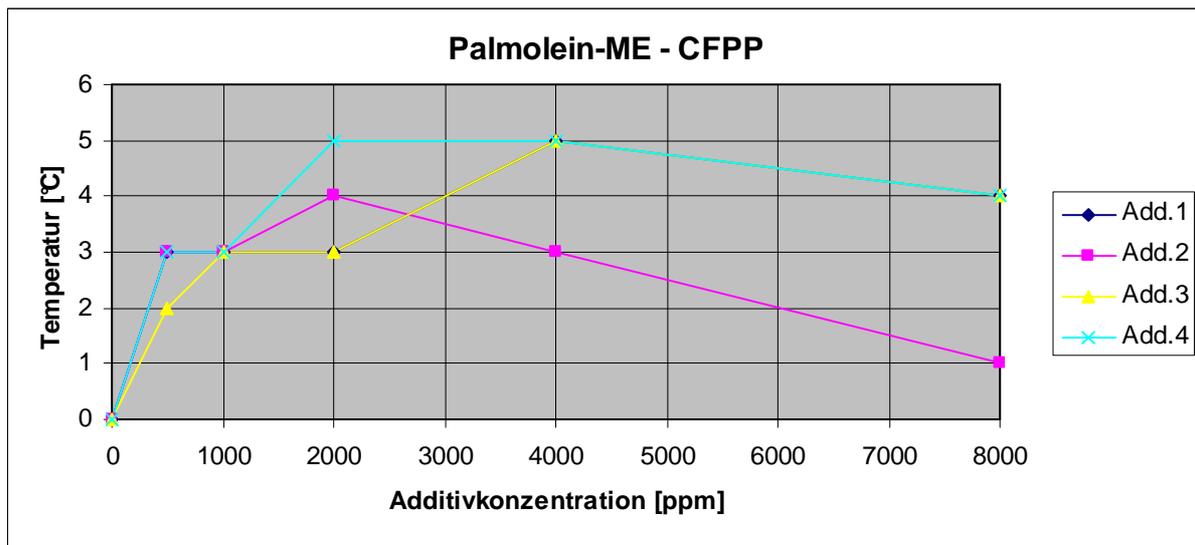


Abbildung 12: CFPP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei den Palmoleinmethylester-Additivmischungen führen alle Varianten zu einer Verschlechterung des analysierten CFPP im Vergleich zum reinen Palmolein-FAME.

Bei den gleichen FAME-Additivmischungen wurden auch die jeweiligen CP-Werte untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 11 und entsprechenden Grafiken (Abbildung 13 bis 16) zusammengefasst und dargestellt.

Tabelle 11: CP von FAME mit verschiedenen Additiven

	Additiv [ppm]	Cloud Point (CP)			
		Add.1	Add.2	Add.3	Add.4
Rapsöl-ME	0	-10	-10	-10	-10
Rapsöl-ME	500	-8	-9	-9	-10
Rapsöl-ME	1000	-8	-9	-9	-10
Rapsöl-ME	2000	-9	-10	-9	-10
Rapsöl-ME	4000	-9	-10	-10	-12
Rapsöl-ME	8000	-11	-12	-11	-14
Sojaöl-ME	0	4	4	4	4
Sojaöl-ME	500	-4	-5	-4	-5
Sojaöl-ME	1000	-4	-6	-5	-5
Sojaöl-ME	2000	-5	-6	-5	-6
Sojaöl-ME	4000	-5	-6	-5	-6
Sojaöl-ME	8000	-6	-6	-6	-7
Palmöl-ME	0	13	13	13	13
Palmöl-ME	500	12	11	11	11
Palmöl-ME	1000	11	11	11	11
Palmöl-ME	2000	11	10	11	11
Palmöl-ME	4000	11	10	11	11
Palmöl-ME	8000	11	10	11	11
Palmolein-ME	0	2	2	2	2
Palmolein-ME	500	1	1	2	2
Palmolein-ME	1000	2	1	2	2
Palmolein-ME	2000	2	1	2	1
Palmolein-ME	4000	1	1	1	1
Palmolein-ME	8000	1	1	1	1

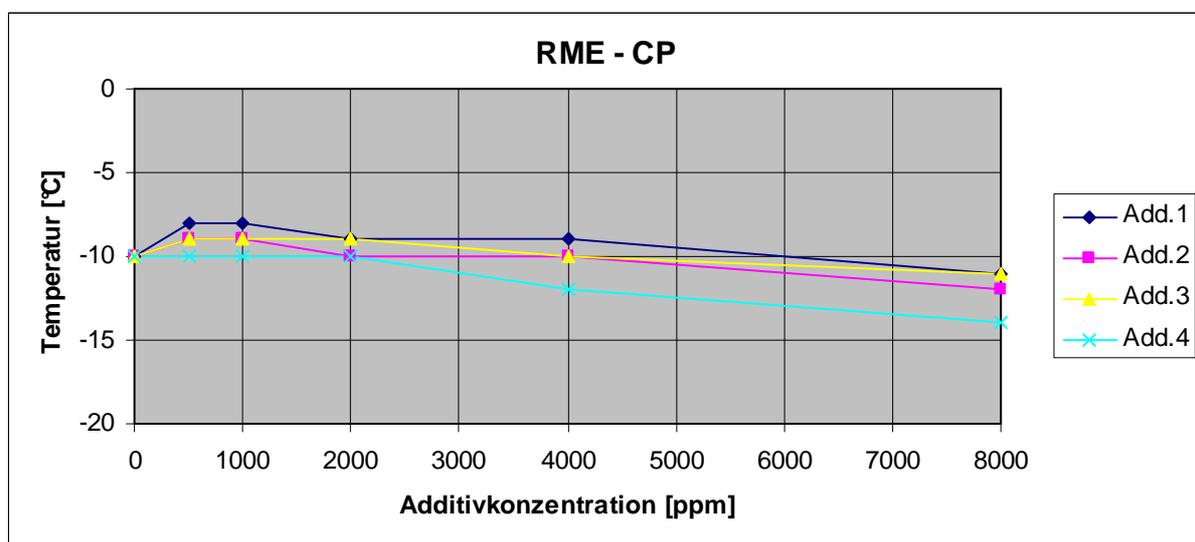


Abbildung 13: CP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Hinsichtlich des CP sind die positiven Auswirkungen der Additive auf die Mischungen mit RME gering, bis zu 2000 ppm Additivzugabe ist zum Teil sogar eine Verschlechterung um bis zu 2°C zu erkennen. Lediglich Additiv 4 zeigt bei der höchsten Additivzugabe von 8000 ppm eine Verbesserung um 4°C (Abbildung 13).

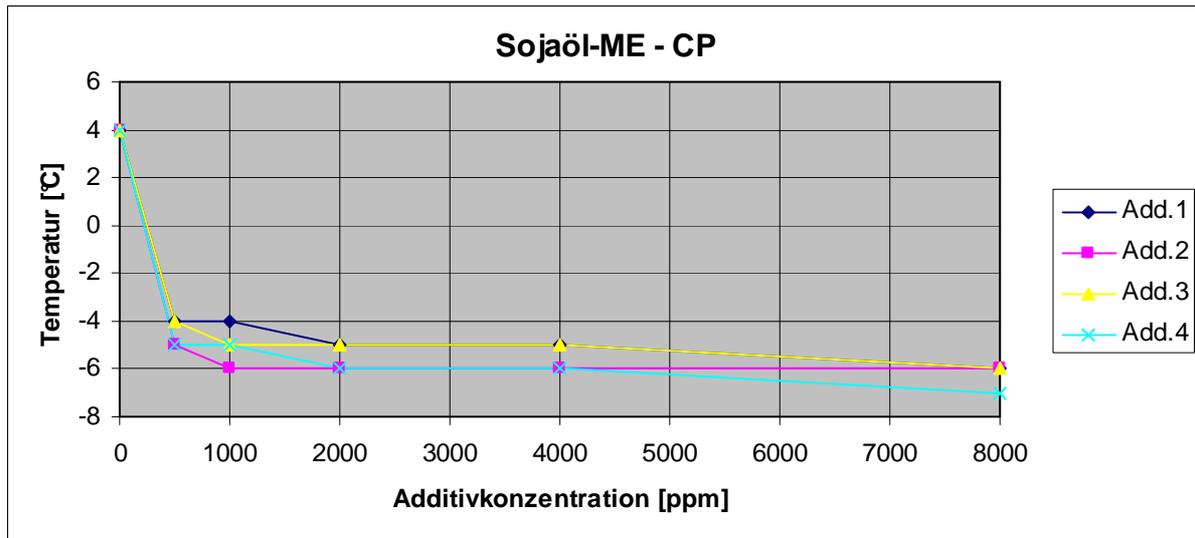


Abbildung 14: CP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Der ohne Additiv bei Sojaöl-ME mit 4°C sehr hohe CP wird durch die Additivzugabe deutlich herab gesetzt. Bereits bei 500 ppm Zugabe wird der CP auf minus 4 bzw. minus 5°C verbessert. Die weitere Steigerung der Additivmenge führt nur mehr zu geringen Verbesserungen. Die besten Resultate – minus 7°C - werden mit Additiv 4 bei einer Konzentration von 8000 ppm erzielt (Abbildung 14).

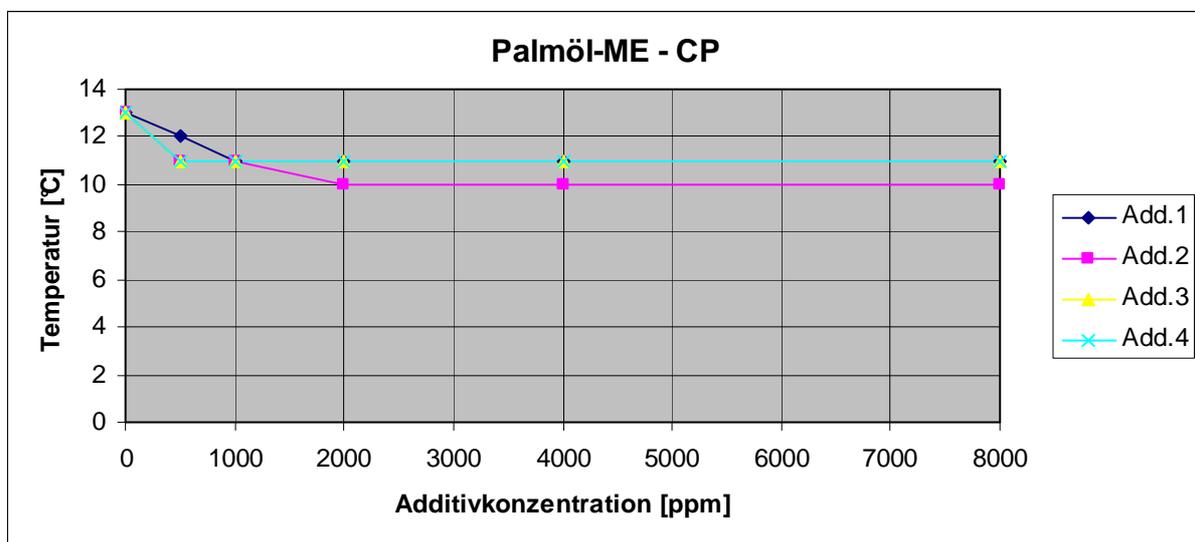


Abbildung 15: CP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei Palmölmethylester führt die steigende Additivzugabe im besten Fall zu einer Verbesserung des CP um 3°C. Diese Verbesserung wird mit Additiv 2 bereits mit 2000 ppm erreicht. Die anderen 3 Additive zeigen eine relativ einheitliche Reduktion

des CP von 13°C auf 11°C mit 1000 ppm. Eine weitere Additivzugabe bringt keine Veränderung mehr.

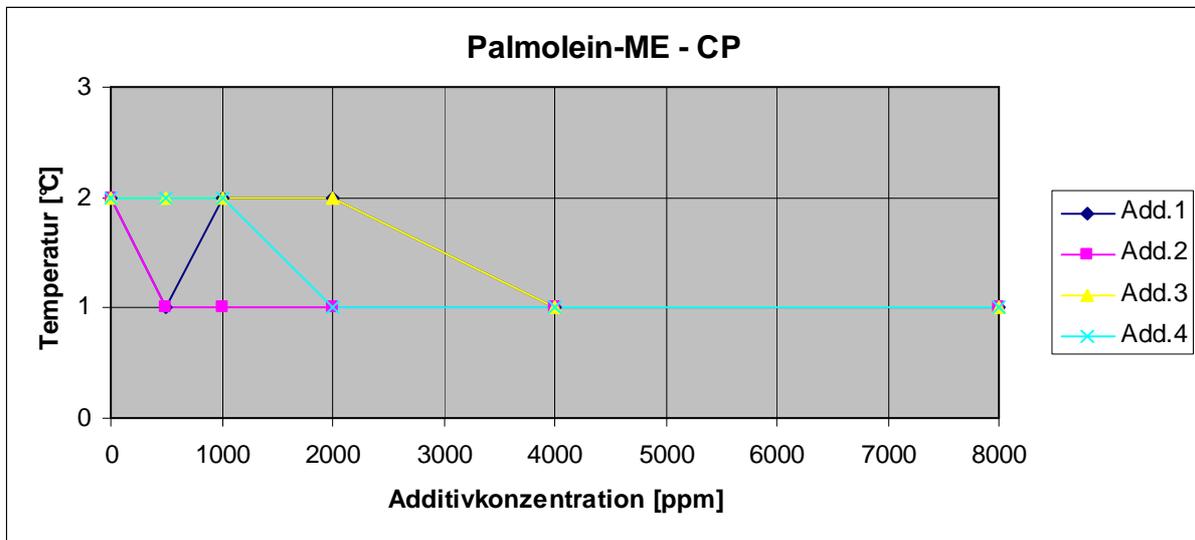


Abbildung 16: CP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei Palmolein-ME sind die Analysenwerte des CP bei allen Varianten sehr einheitlich. Die Ausgangswerte von reinem Palmolein-ME werden im besten Fall um 1°C verbessert (Abbildung 16).

Tabelle 12: PP von FAME mit verschiedenen Additiven

	Additiv [ppm]	Pour Point (PP)			
		Add.1	Add.2	Add.3	Add.4
Rapsöl-ME	0	-13	-13	-13	-13
Rapsöl-ME	500	-36	-36	-39	-36
Rapsöl-ME	1000	-36	-36	-39	-36
Rapsöl-ME	2000	-36	-36	-48	-36
Rapsöl-ME	4000	-36	-36	-36	-36
Rapsöl-ME	8000	-36	-33	-36	-36
Sojaöl-ME	0	-5	-5	-5	-5
Sojaöl-ME	500	-12	-48	-15	-6
Sojaöl-ME	1000	-48	-48	-51	-6
Sojaöl-ME	2000	-51	-17	-51	-13
Sojaöl-ME	4000	-14	-12	-12	-9
Sojaöl-ME	8000	-12	-12	-12	-11
Palmöl-ME	0	12	12	12	12
Palmöl-ME	500	12	12	12	12
Palmöl-ME	1000	12	12	12	13
Palmöl-ME	2000	12	12	13	13
Palmöl-ME	4000	12	12	14	13
Palmöl-ME	8000	12	9	10	8
Palmolein-ME	0	0	0	0	0
Palmolein-ME	500	0	3	3	3
Palmolein-ME	1000	-2	3	-3	3
Palmolein-ME	2000	1	0	0	-6
Palmolein-ME	4000	-3	0	-3	-3
Palmolein-ME	8000	-3	-3	-3	-3

Die zweifelsohne größten Auswirkungen sind durch die Additivzugabe bei den Untersuchungsergebnissen des PP zu sehen. Aufgrund der PP-Bestimmung nach Norm, bei der in 3-Gradschritten der PP geprüft wird, zeigen sich größere Temperatursprünge als bei CFPP und CP.

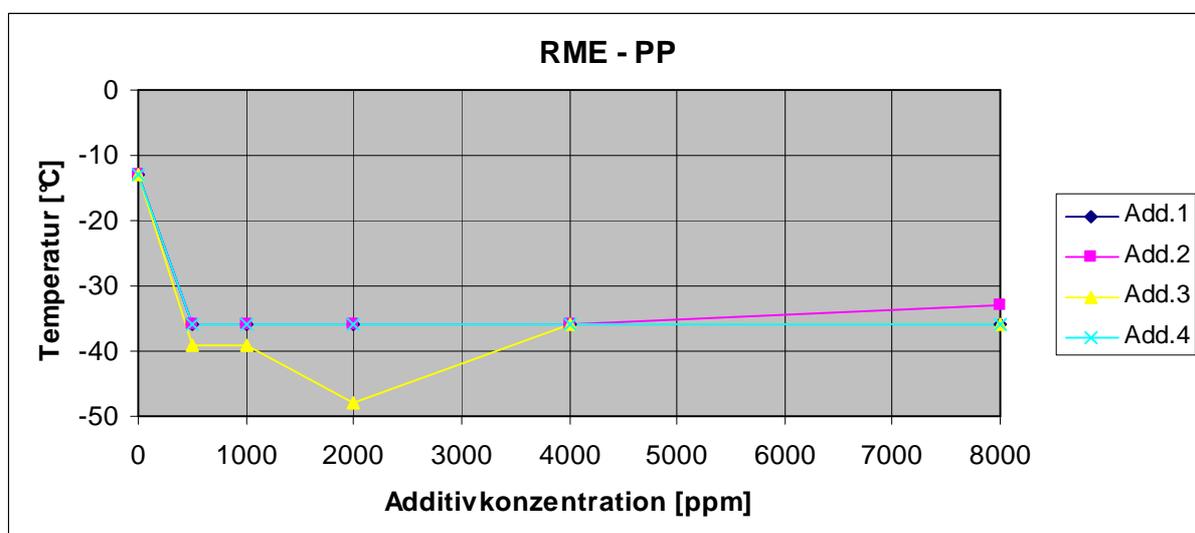


Abbildung 17: PP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei RME wird der PP bereits bei 500 ppm Additivzugabe ziemlich einheitlich von minus 13 auf minus 36°C verbessert (Abbildung 17). Durch eine weitere Konzentrationssteigerung wird lediglich bei Additiv 3 eine weitere Verminderung auf bis zu minus 48°C bei 2000 ppm erreicht. Die Gehaltsstufen von 4000 und 8000 ppm zeigen keine weitere positive Wirkung mehr.

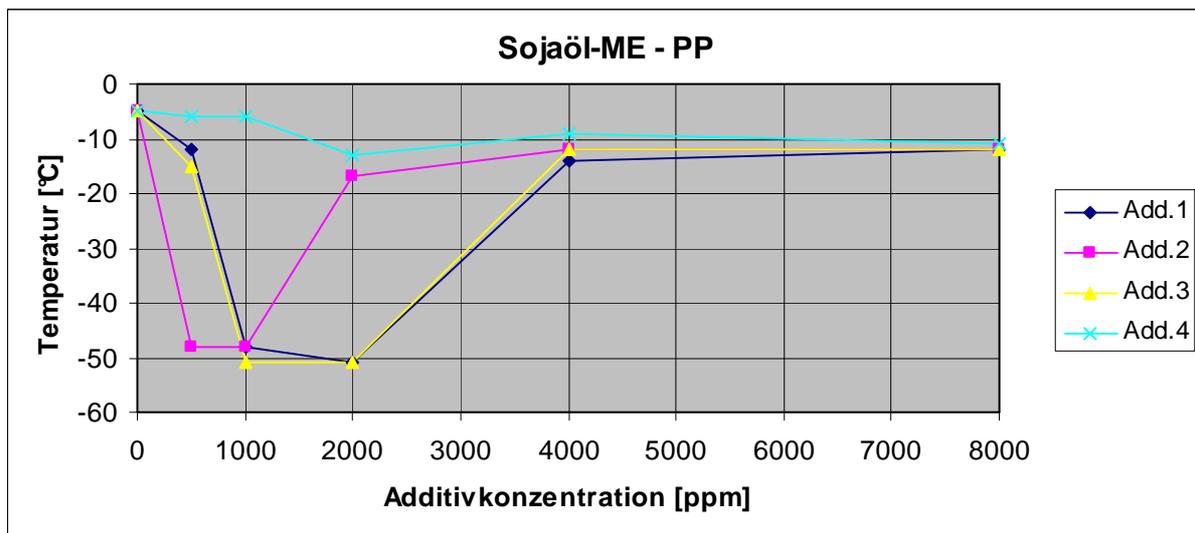


Abbildung 18: PP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei Sojaöl-ME führen die Additive 1, 2 und 3 zu einer sehr deutlichen Verbesserung des PP (Abbildung 18). Bei 1000 ppm Additivgehalt liegen die Spitzenwerte bei minus 48 bis minus 51°C. Die weitere Steigerung – bei Additiv 2 bereits ab 2000 ppm bei den beiden anderen ab 4000 ppm – führt zu einem Anstieg des PP auf minus 12 bis minus 17°C. Additiv 4 verhält sich völlig konträr zu den anderen getesteten Additiven. Die Reduktion des PP fällt bei Sojaöl-ME sehr bescheiden aus. Das beste Ergebnis wird bei 2000 ppm mit minus 13°C erzielt.

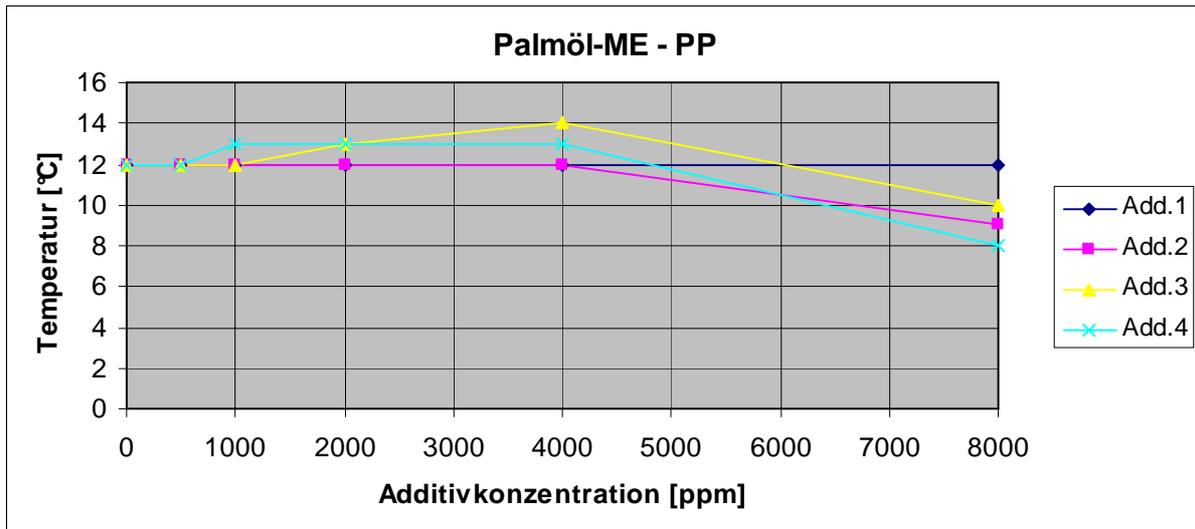


Abbildung 19: PP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Die Wirkung der Additive auf den PP bei Palmölmethylester ist quasi nicht gegeben. Erst bei Additivkonzentrationen von 8000 ppm sind vereinzelt geringe Verbesserungen erkennbar (Abbildung 19).

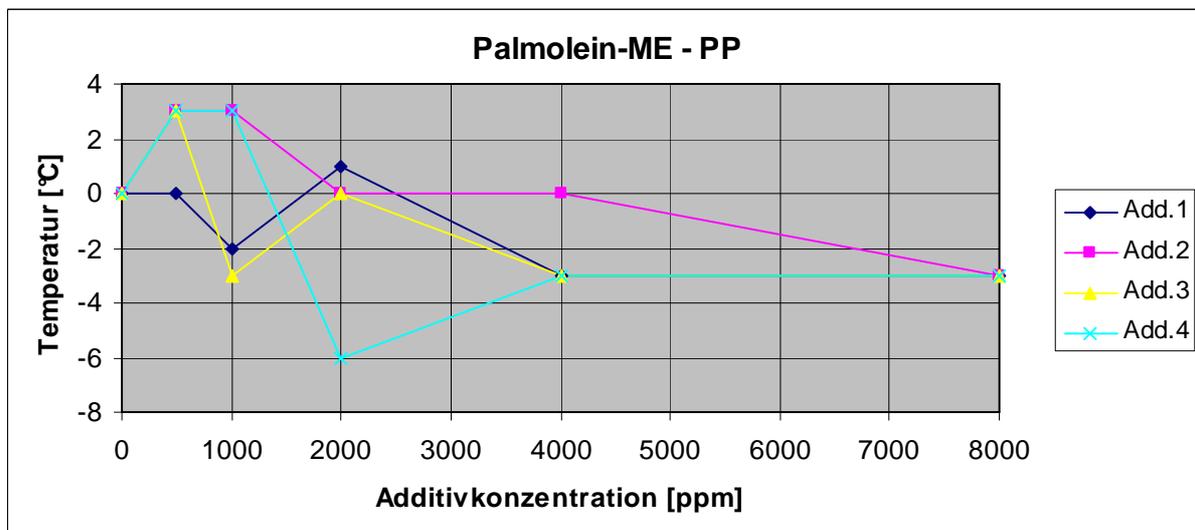


Abbildung 20: PP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen

Bei Palmolein-ME liegen die Untersuchungswerte des PP je nach Variante knapp über bzw. bis zu 6°C unter den Werten des reinen Methylesters. Das beste Ergebnis – eine Verminderung auf minus 6°C - wird mit Additiv 4 bei 2000 ppm erreicht (Abbildung 20).

Die zur Zeit verfügbaren Biodieseladditive führen nur zu einer geringen bis keinen Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften von Palmölmethylester.⁶⁹

10.3. Ozonisiertes Pflanzenöl als Pour Point Depressant

Ein innovativer Ansatz um den Pour Point von Fettsäuremethylestern zu verbessern ist die Zugabe von mit Ozon behandeltem Öl. Die Zugabe von 1 %-Masse dieses ozonisierten Öles führte bei Sojaöl-ME zu einer Reduktion des PP um 8°C, bei Rapsöl-ME zu einer Abnahme des PP um 17°C und bei Sonnenblumenöl-ME zu einer Absenkung des PP um 22°C. In der nachfolgenden Abbildung 21 sind die Auswirkungen der Zugabe der verschiedenen ozonisierten Pflanzenöle auf die untersuchten 4 Fettsäuremethylester – Sonnenblumenöl-ME (SFO), Sojaöl-ME (SBO), Palmöl-ME (PMO) und Rapsöl-ME (RSO) dargestellt. Die dunklen Balken markieren die entsprechenden Werte des CP, die weißen Balken die PP-Analysenwerte.⁷⁰

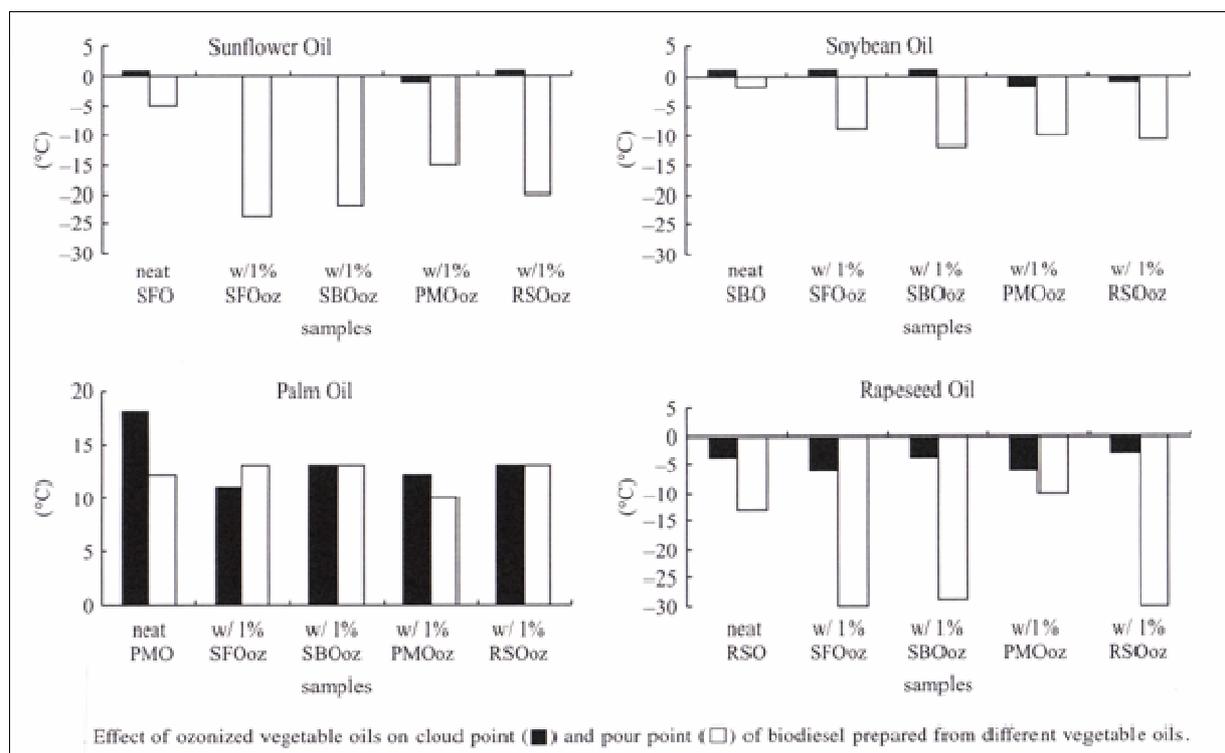


Abbildung 21: Auswirkung von ozonisiertem Öl auf den CP und PP verschiedener FAME⁷¹

⁶⁹ Graham Balfour, Industry Liaison - Fuels, Infineum UK Ltd., Persönliche Mitteilung auf der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels. [56]

⁷⁰ Soriano Jr., N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M.: Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel; Fuel 85 (2006), 25 -31. [48]

⁷¹ Ebda. [48]

Die größten Reduktionen von CP und PP wurden erzielt, wenn das Öl, das einer Ozonbehandlung unterzogen wurde, das gleiche Öl wie der Rohstoff des behandelten FAME war. Die Wirkung der Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften von FAME beruhte darauf, dass die Entstehung von großen Kristallen verzögert und damit ein vorzeitiges Festwerden verhindert wurde.

11. Eigenschaften einzelner reiner Fettsäuremethylester

Im Rahmen der Literaturrecherche wurden die physikalischen Eigenschaften von reinen Fettsäuremethylestern in der Beilstein Datenbank erhoben. Die verschiedenen angeführten einschlägigen Literaturquellen für die Schmelzpunkte sind im Anhang dargestellt.

Für die Beurteilung des Kalttemperaturverhaltens ist vor allem der Schmelzpunkt der reinen Fettsäuremethylester von Bedeutung. Bei den einzelnen Fettsäuremethylestern wurden hinsichtlich dieses Parameters von Null bis 55 verschiedene Einzeleinträge bzw. Quellen gefunden. In der nachfolgenden Tabelle 13 wurden auf Basis dieser Einträge der Mittelwert, der Median und der Minimal- und Maximalwert berechnet und dargestellt. Die größten Differenzen zwischen Minimum und Maximum lagen bei 13,5°C bei den entsprechenden Literaturdaten des C 22:0 Fettsäuremethylesters.

Tabelle 13: Übersicht über die Schmelzpunkte der FAME [°C] (aus Beilstein Datenbank)⁷²

FAME	Werte	Mittelwert	Median	Minimum	Maximum
C 8:0 ME, BRN 1752270 Octanoic acid ME	4	-38,75	-38,75	-40,50	-37,00
C 10:0 ME, BRN 1759170 Decanoic acid ME	5	-13,48	-12,82	-18,00	-10,50
C 12:0 ME, BRN 1767780 Dodecanoic acid ME	10	5,19	5,02	4,50	7,00
C 14:0 ME, BRN 1773739 Tetradecanoic acid ME	14	18,64	18,70	18,00	19,10
C 16:0 ME, BRN 1780973 Hexadecanoic acid ME	36	29,44	29,56	26,00	30,75
C 18:0 ME, BRN 1786213 Octadecanoic acid ME	55	38,55	38,50	34,5	47,5
C 18:1 ME, BRN 1727036 Octadec-9-enoic acid ME	0	---	---	---	---
C 18:1 ME, BRN 1727037 Octadec-9 <i>c</i> -enoic acid ME	7	-19,71	-19,69	-20,4	-18,9
C18:1 ME, BRN 1727038 Octadec-9 <i>t</i> -enoic acid ME	7	10,80	10,29	10	13,25
C 18:2 ME, BRN 1727613 Octadeca-9,12-dienoic acid ME	2	-39,22	-39,23	-41,85	-36,6
C 18:2 ME, BRN 1727614 Octadeca-9 <i>c</i> ,12 <i>c</i> -diensaeure-ME	2	-34,50	-34,50	-34,5	-34,5
C18:2 ME, BRN 1727615 Octadeca-9 <i>t</i> ,12 <i>t</i> -diensaeure-ME	3	3,67	-7,80	-8,8	27,6
C 18:2 ME, BRN 1912635 Octadeca-9,12-dienoic acid ME	0	---	---	---	---
C 18:2 ME, BRN 1912636 Octadeca-9,12-dienoic acid ME	0	---	---	---	---
C 18:3 ME, BRN 1728193 Octadeca-9,12,15-trienoic acid ME	0	---	---	---	---
C 18:3 ME, BRN 1728194 Octadeca-9 <i>c</i> ,12 <i>c</i> ,15 <i>c</i> -triensaeure-ME	2	-49,05	-49,05	-52,1	-46
C 20:0 ME, BRN 1791385 Eicosanoic acid ME	17	47,20	46,33	42	54,5
C 22:0 ME, BRN 1795147 Docosanoic acid ME	22	53,56	52,75	50	63,5
C 22:1 ME, BRN 1728408 Docos-13 <i>c</i> -enoic acid ME	1	-1,18	-1,18	-1,18	-1,18
C 22:1 ME, BRN 1728409 Docos-13 <i>t</i> -enoic acid ME	4	32,71	33,13	30,1	34,5
C 24:0 ME, BRN 1797895 Tetracosanoic acid ME	24	57,67	57,50	55	60

Die Medianwerte der Schmelzpunkte der einzelnen Fettsäuremethylester wurden in einer Grafik der Kohlenstoffkettenlänge gegenübergestellt. In der nachfolgend dargestellten Abbildung 22 ist deutlich erkennbar, dass die Zunahme der Kettenlänge zu

⁷² Beilstein Data: Copyright (c) 1988-2006, Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften licensed to Beilstein GmbH and MDL Information Systems GmbH. All rights reserved. Eigene Berechnungen. [8]

einem degressiv zunehmenden Anstieg der Schmelztemperatur führt. Den tiefsten Wert für den Schmelzpunkt bei den gesättigten Fettsäuremethylestern weist der C 8:0 FME mit beinahe minus 39°C auf. Der höchste Wert wurde für den C 24:0 FME mit knapp 58°C eruiert.

Gegenläufig zur Zunahme der Schmelzpunkte durch die längere Kohlenstoffkette wirken die Doppelbindungen. Besonders deutlich wird das bei den FME mit C 18 Kettenlänge. Der gesättigte C 18:0 FME besitzt einen Schmelzpunkt von 39°C. Der entsprechende Wert für den C 18:3 FME liegt bei unangefochtenen -49°C.

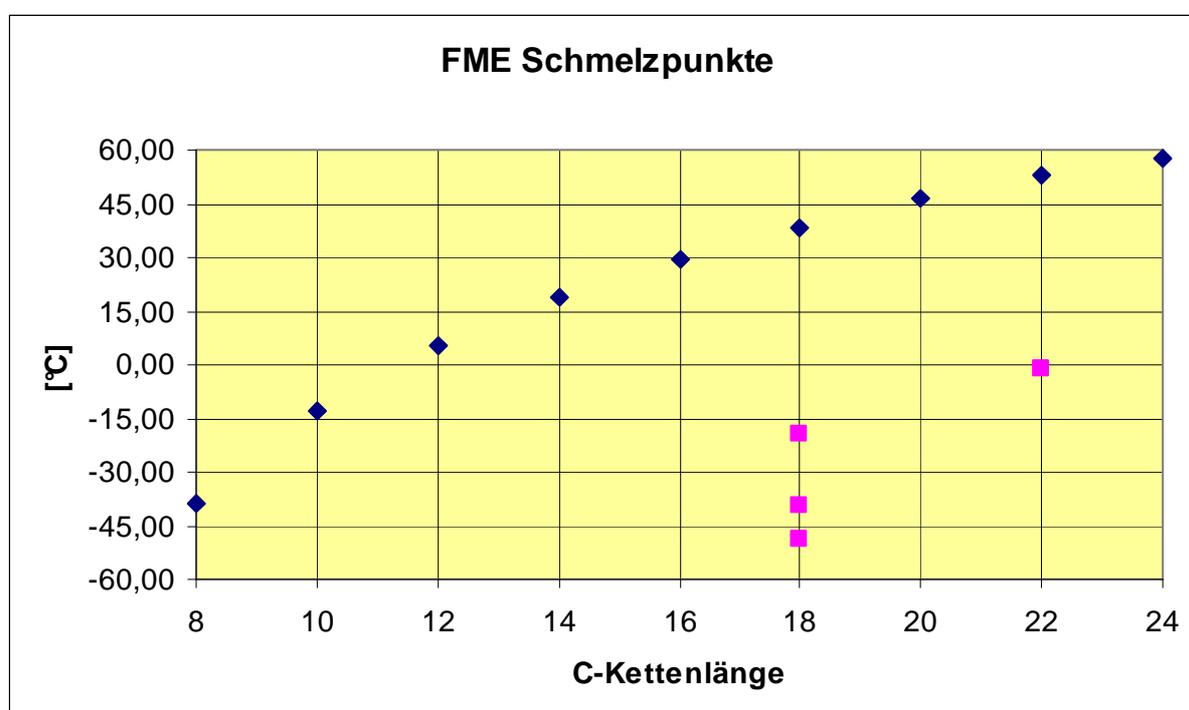


Abbildung 22: Schmelzpunkte verschiedener FME versus ihrer C-Kettenlänge⁷³

⁷³ Eigene Darstellung, basierend auf Beilsteindaten [8]

12. Fettsäuremuster und Kalttemperaturverhalten

Dass zwischen dem Fettsäuremuster und den Kalttemperatureigenschaften einer Biodieselprobe ein Zusammenhang besteht, wurde in der Literatur mehrfach beschrieben.

Bei sieben verschiedenen Biodieselproben wurde eine Reihe physikalischer Eigenschaften untersucht. Die Iodzahl variierte von 54,7 bis 195,0 g Iod/100g Biodiesel. Das Fettsäuremuster der analysierten Proben ist in der nachfolgenden Tabelle 14 dargestellt.⁷⁴

Tabelle 14: Fettsäuremuster und Iodzahl verschiedener Biodieselproben⁷⁵

Fettsäure	[Masse %]						
	RME	HO SME	LME	AME	PME	SME	SoyME
C 8:0 Octansäure	0,04	0,08	0,07	0,43	0,00	0,04	0,00
C 10:0 Decansäure	0,00	0,00	0,00	0,08	0,04	0,00	0,00
C 12:0 Dodecansäure	0,00	0,00	0,00	0,40	0,15	0,00	0,00
C 14:0 Tetradecansäure	0,06	0,00	0,05	0,38	0,59	0,08	0,05
C 16:0 Hexadecansäure	4,38	4,30	4,58	12,45	39,88	5,87	9,48
C 16:1 Hexadecensäure	0,20	0,21	0,05	0,40	0,12	0,20	0,08
C 18:0 Octadecansäure	1,57	4,09	2,86	5,00	4,86	3,71	3,86
C 18:1 Octadecensäure	59,68	66,18	17,06	52,24	43,83	21,88	23,45
C 18:2 Octadecadiensäure	21,51	23,01	15,09	22,04	9,37	66,81	54,50
C 18:3 Octadecatriensäure	8,61	0,21	58,74	2,48	0,21	0,13	7,20
C 20:0 Icosansäure	0,60	0,32	0,11	0,50	0,38	0,25	0,34
C 20:1 Eicosensäure	1,30	0,21	0,27	1,10	0,15	0,14	0,21
C 22:0 Docosansäure	0,46	0,97	0,16	0,75	0,10	0,65	0,44
C 22:1 Docosensäure	0,37	0,00	0,32	0,15	0,00	0,00	0,00
C 24:0 Tetracosansäure	0,20	0,24	0,16	0,15	0,06	0,18	0,14
C 24:1 Tetracosensäure	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00
Iodzahl [g Iod/100g]	112,6	97,7	195,0	90,9	54,7	135,2	133,6

RME = Rapsölmethylester; HO SME = High Oleic Sonnenblumenölmethylester; LME = Leinölmethylester; AME = Altspeiseölmethylester; PME = Palmölmethylester; SME = Sonnenblumenölmethylester; SoyME = Sojaölmethylester

⁷⁴ Rathbauer, J.; Bachler, A.: Physical Properties of Vegetable Oil Methyl Esters; International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel; Proceedings, Page 177 ff; 6./7. November 1995, Wien. [44]

⁷⁵ Ebda Seite 177. [44]

Die kinematische Viskosität wurde in einem Bereich von 0 bis 60°C untersucht. Bei zwei Biodieselproben konnte bei tieferen Temperaturen aufgrund des partiellen Festwerdens des Kraftstoffes die Viskosität mit Kapillarviskosimetern nicht mehr bestimmt werden. Bei den anderen Proben variierten die Viskositätsergebnisse bei 0°C von 10,7 bis 24,7 mm²/s.

Tabelle 15: Kinematische Viskosität von PÖMEs bei verschiedenen Temperaturen⁷⁶

Kinematische Viskosität [mm ² /s]									
Temp.[°C]	RME	HO SME	LME	AME	PME	SME	SoyME	Mittelw.	sd %
0	14,50	24,71	10,65	---	---	18,33	13,29	16,30	29,9
5	11,72	11,95	8,87	16,40	---	10,22	10,43	11,60	20,5
10	9,94	10,15	7,65	13,80	---	8,79	8,78	9,85	19,8
20	7,40	7,51	5,84	9,76	7,69	6,61	6,62	7,35	15,7
40	4,64	4,63	3,78	5,73	4,62	4,22	4,17	4,54	12,5
60	3,16	3,15	2,70	3,78	3,11	2,91	2,91	3,10	10,2

Die kinematische Viskosität konnte bei AME und PME bei tiefen Temperaturen nicht untersucht werden.

Durch verschiedene Züchtungsanstrengungen wurde und wird das Fettsäuremuster von bekannten ölliefernden Pflanzen gentechnisch verändert. Ein hoher Anteil an Ölsäure (C 18:1) verbessert auch die Kalttemperatureigenschaften. In der nachfolgenden Tabelle 16 sind das Fettsäuremuster und die entsprechenden Werte der CP und PP von zwei Sojaölmethylesterproben dargestellt, die bei Emissionstests in einem Dieselmotor eingesetzt wurden.

Tabelle 16: Sojaölmethylester – FSM, CP, PP⁷⁷

Fettsäuremuster [%]	Sojaölmethylester	HO-Sojaölmethylester
C 16:0 - ME	10,81	3,4
C 18:0 - ME	4,54	2,9
C 18:1 - ME	24,96	85,3
C 18:2 - ME	50,66	2,6
Sonstige	8,7	5,8
CP [°C]	1	-5
PP [°C]	0	-9

⁷⁶ Rathbauer, J.; Bachler, A.: Physical Properties of Vegetable Oil Methyl Esters; International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel; Proceedings, Page 179; 6./7. November 1995, Wien. [44]

⁷⁷ Tat, M. E.; Wang, P. S.; Van Gerpen, J. H.; Clemente, T. E.: Exhaust emissions from an engine fueled with Biodiesel from High-Oleic Soybeans; JAOCS (2007), 84: 865 – 869. [52]

13. Winterisierung

Der physikalische Prozess bei dem durch Abkühlen gewisse Anteile auskristallisieren und sich von der Flüssigkeit trennen wird als Winterisierung bezeichnet. Diese Winterisierung ist vor allem bei nativen Pflanzenölen bekannt.

„Die Winterisierung ist eine einfache Form der Fraktionierung. Einfach deshalb, weil es hier nicht um die Trennung zweier Fraktionen geht, die ähnliche Größenordnung haben, sondern darum, kleine Teile eines Öles (hochschmelzende Anteile und /oder Wachse) von der Hauptmenge zu trennen. Der Name Winterisieren stammt von dem früheren Brauch in den USA, Baumwollsaatöl über den Winter in großen Tanks im Freien stehen zu lassen und dann zu dekantieren. Das dekantierte Öl, das „Winter“-Öl wurde in Flaschen abgefüllt und als Salatöl verkauft. Solcherart winterisiertes Öl bleibt auch im Kühlschrank klar.“⁷⁸

Die bei dieser physikalischen Behandlung anfallenden Fraktionen werden als „Stearin“ (weniger lösliche, höher schmelzende Fraktion) und „Olein“ (lösliche, niedrig schmelzende Fraktion) bezeichnet. Manchmal ist nur eine Fraktion besonders auf dem Markt gefragt, eine Verwertung der parallel anfallenden Fraktion schwierig.⁷⁹

Durch Abtrennen der gesättigten Fettsäuremethylester, die in der Regel relativ hohe CFPP-Werte besitzen, wird das Kalttemperaturverhalten der verbliebenen Fraktion stark verbessert. Bereits 1994 wurde dieser Zusammenhang bei der 8. Europäischen Energiekonferenz präsentiert. In Tabelle 17 ist das unterschiedliche Fettsäuremuster des Ausgangsbiodiesels (RME) und der Winterfraktion dargestellt. Die Anteile an gesättigten Fettsäuremethylestern werden stark vermindert jedoch nicht quantitativ entfernt. Erwartungsgemäß erhöhte sich durch diese Abtrennung die Iodzahl von 116 g Iod / 100g Ausgangs-RME auf 125 g Iod / 100g Winterbiodiesel.⁸⁰

⁷⁸ Bockisch, M.: Nahrungsfette und -öle, Eugen Ulmer Verlag, ISBN 3 8001 5817 5; Seite 405;1993. [9]

⁷⁹ Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 1: Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects, A. John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0 471 38552 2, Page 245, 2005. [7]

⁸⁰ Rathbauer, J.: Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as Special Winter Fuel; in Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry; Proceedings of the 8th European Biomass Conference, 3-5 October 1994, Vienna, Page 1174-1177. [43]

Tabelle 17: Fettsäuremuster RME / WinterRME⁸¹

	Nativer RME	Winter RME
Fettsäure	% Masse	% Masse
C 14:0	0,1	---
C 16:0	4,3	0,6
C 16:1	0,3	0,3
C 18:0	1,3	0,1
C 18:1	59,7	60,5
C 18:2	22,1	25,1
C 18:3	9,6	10,6
C 20:0	0,3	---
C 20:1	1,4	1,5
C 22:0	0,1	---
C 22:1	0,2	0,5
CFPP [°C]	-8	< -36

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde das Verfahren weiterentwickelt und als österreichisches Patent angemeldet.⁸² Im Anhang ist der Text des Patents dargestellt. Mit der im Patent beschriebenen Methode wurden mehr als 10.000 Liter Winterbiodiesel erzeugt und in verschiedenen Praxistests in Traktoren, einem Pistengerät, einem Blockheizkraftwerk auf einer Berghütte und Personenkraftwagen erfolgreich eingesetzt.^{83 84}

Die Ergebnisse von Winterisierungsversuchen bei Sojaölmethylester wurden 1996 von Dunn et al. publiziert. Sojaölmethylesterproben wurden in ein 1-Liter-Flaschen in ein Kältebad mit einer Anfangstemperatur von $4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ gegeben. Sobald sich erste Kristalle bildeten, wurden diese abfiltriert. Anschließend wurde die Badtemperatur um $1-2^\circ\text{C}$ erniedrigt und der Abfilterungsprozess mehrmals wiederholt bis ein endgültiges Temperaturniveau von -10°C erreicht und der FAME blank war. Der Winterisierungsprozess zog sich in der Regel über 5 bis 6 Abkühlstufen und eine Dauer von

⁸¹ Rathbauer, J.: Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as Special Winter Fuel; in Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry; Proceedings of the 8th European Biomass Conference, 3-5 October 1994, Vienna, Page 1174-1177. [43]

⁸² Österreichisches Patent Nr. 404137: Verfahren zur Trennung von Fettsäureester gemischen, 25. August 1998. [38]

⁸³ Prankl, H.; Krammer, K.; Rathbauer, J.; Bachler, A.; Eibensteiner, E.; Schindlbauer, H.: Startability and Operability Tests with Special Winter-Biodiesel; International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel; Proceedings, Page 168 ff; 6./7. November 1995, Wien. [39]

⁸⁴ Krammer, K.; Prankl, H.: Untersuchung des Start- und Betriebsverhaltens von Fahrzeugen und Maschinen beim Betrieb mit Winter-Biodiesel, Interner Bericht der BLT, 1996. [31]

rund einer Woche. Die Ausbeute an winterisiertem Sojaölmethylester lag bei rund 25% des Ausgangsmaterials. Durch diese Winterisierung hat sich das Fettsäuremuster der Proben deutlich verändert. Der Anteil von Palmitin- und Stearinsäuremethylester wurde stark reduziert.⁸⁵ In der nachfolgenden Tabelle 18 ist das Fettsäuremuster der Ausgangsprobe und des winterisierten Sojaölmethylesters dargestellt.

Tabelle 18: Fettsäuremuster von Sojaöl-ME und winterisiertem Sojaöl-ME⁸⁶

Sojaöl-ME	unbehandelt	winterisiert
	[%-Masse]	
C 16:0	12,9	4,3
C 18:0	5,2	1,3
C 18:1	23,8	30,3
C 18:2	46,6	49,6
C 18:3	7,8	11,9
Sonstige	3,7	2,6

Die Winterisierung von Altspeisefettmethylester wurde in Irland untersucht. Die Biodieselproben wurden unterschiedlich rasch (0,1 bzw. 0,04°C pro Minute) auf 1, 0, -1, und -2°C abgekühlt und anschließend filtriert. Bei -2°C waren allen Proben gelartig und fest. Die CFPP-Werte der flüssigen abgetrennten Phasen (-5 bis 0°C) lagen fast durchwegs unter dem CFPP-Wert des Ausgangsbiodiesels (-1°C). Erwartungsgemäß waren die CFPP-Ergebnisse der festen Phasen (2 bis 8°C) durchwegs höher als der entsprechende CFPP-Wert des Ausgangs-FAME (-1°C).⁸⁷

Die Anwendung der trockenen Fraktionierung zur Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften wird auch von Technologielieferanten angeboten. In der nachfolgenden Grafik sind die beiden möglichen Wege dargestellt. Eine Möglichkeit ist die Gewinnung der sogenannten Oleinfraktion die anschließend der Umesterung unterzogen wird. In Laborversuchen wurde Hühnerfett in eine Stearinfraktion (21%) und eine Oleinfraktion (79%) aufgetrennt und die Oleinfraktion anschließend umgeestert. Der CP des Olein-FAME lag bei +0,8°C im Vergleich zum unbehandelten Hühnerfett-ME

⁸⁵ Dunn, R. O.; Shockley, M. W.; Bagby, M. O.: Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, JAOCS 73, 1719 – 1728 (1996). [20]

⁸⁶ Ebda. [20]

⁸⁷ González Gómez, M. E.; Howard-Hildige, R.; Leahy, J. J.; Rice, B.: Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve the cold temperature fuel properties; Fuel 81 (2002), 33-39. [25]

mit einem CP von +2,3°C. Die gleiche Behandlung von tierischem Fett brachte eine Verbesserung des CP von +5°C (unbehandelter Rohstoff) auf -0,5°C (60 % Olein- ausbeute) respektive auf -4,5°C (45 % Oleinausbeute). Die zweite Möglichkeit ist, den Rohstoff zuerst umzuestern und anschließend die Fraktionierung beim FAME durchzuführen. Diese Vorgehensweise brachte bei Palmöl-ME mit einem CP von +13°C eine Verbesserung des CP der Olein-FAME-Fraktion auf +2 bis +11°C, bei Ausbeuteanteilen von 50 bis 75 %.⁸⁸

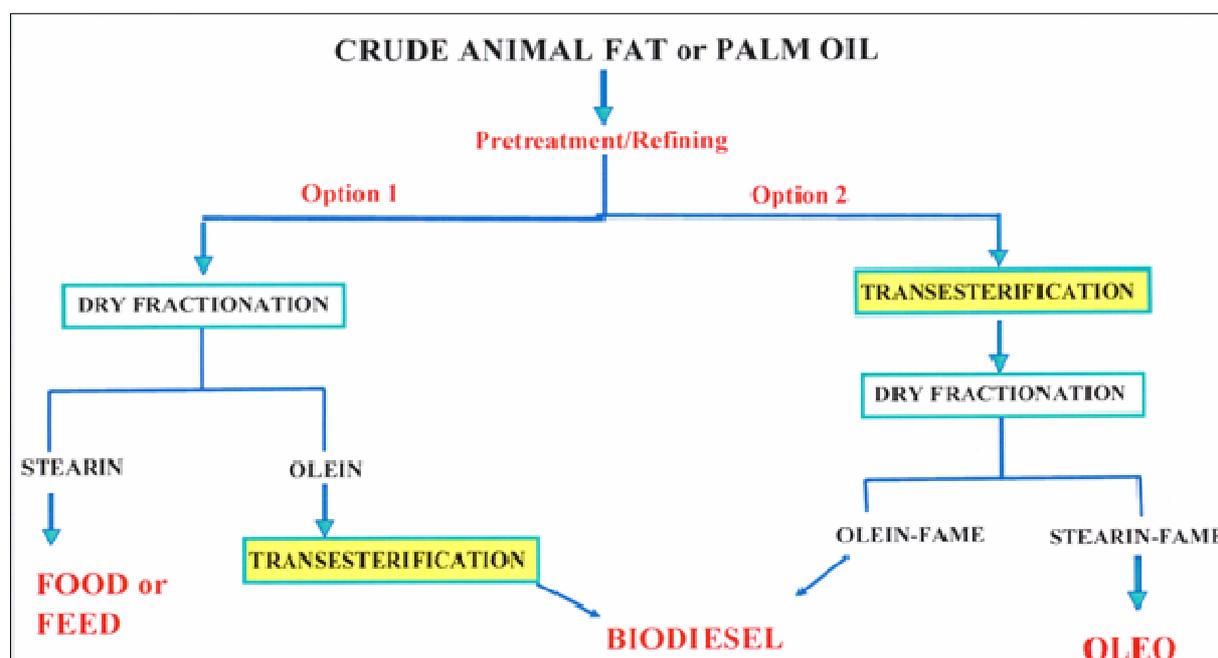


Abbildung 23: Ablaufschema der trockenen Fraktionierung⁸⁹

In einem europäischen Patent wurde eine Abtrennung der hochschmelzenden FAME-Fraktion durch die Vermischung des Ausgangsbiodiesels mit einer wässrigen Harnstofflösung vorgestellt. Die gesättigten FAME bilden mit dem Harnstoff stabile feste Addukte, die von der restlichen Fraktion mit deutlich verbessertem Kalttemperatureigenschaften abgetrennt werden.⁹⁰

⁸⁸ De Greyt, W.; Maes, J.; Soragna, F.; Kellens, M.: Processing Pathways to an improved Yield and Quality of Biodiesel from Vegetable Oils and Animal Fats (De Smet-Ballestra); Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007. [16]

⁸⁹ Ebda. [16]

⁹⁰ Wimmer, T.: Verfahren zur Fraktionierung von Fettsäureestergemischen; European Patent EP 0 619 362 A 2 (1994); zitiert in Mittelbach, M.; Remschmidt, C.: Biodiesel – The Comprehensive Handbook, ISBN 3-200-00249-2; 2004. [54]

Eine neuere Umsetzung dieser Harnstoff-Biodiesel-Winterisierung wurde als „Urea-Biodiesel-Clathration“ von Tao 2007 vorgestellt. Die gesättigten und daher geraden, stäbchenförmigen Fettsäuremethylester lagern sich in die hexagonalen Struktur-tunnels des Harnstoffs ein, die ungesättigten Fettsäuremethylester besitzen aufgrund der Doppelbindung eine etwas abgeknickte Form und verbleiben daher in der Lösung die anschließend abfiltriert wird. Der Harnstoff wird wieder rezykliert. Als Kosten für diese Winterisierungsart werden 5 – 10 US cents / Galone kalkuliert.⁹¹

13.1. Eigene Versuche

Die Biodieselprobe von einer österreichischen Produktionsanlage wurde im Kühlschrank über knapp 70 Stunden auf +1,5°C abgekühlt. Die Probe wurde dann in 2 Fraktionen (Sommerfraktion: rund 240 g; Winterfraktion: rund 260 g) aufgetrennt und analysiert. Bei allen drei Proben wurden das Fettsäuremuster und für die Beurteilung der Kältetauglichkeit der Cold Filter Plugging Point (CFPP), der Cloud Point (CP) und der Pour Point (PP) bestimmt. In Abbildung 24 sind die beiden Fraktionen nach der Auftrennung zu sehen. Die Sommerware besteht aus festen Partikeln, die scheinbar das gesamte Ausgangsvolumen erfüllen. Die flüssige Fraktion war eingeschlossen, konnte jedoch ohne weitere Hilfsmittel (z.B.: Zentrifugation) abgetrennt werden.



Abbildung 24: Winter- und Sommerfraktion nach der Auftrennung

⁹¹Tao, B. Y.: Production of Fractionated Cold Flow Biodiesel by Urea Fractionation; Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007. [51]

Durch die Kälteeinwirkung konnte die Ausgangsware auf zwei annähernd gleiche Teilproben aufgetrennt werden. In der Sommerware sind im Vergleich zur Ausgangsware höhere Gehalte an gesättigten Fettsäuremethylestern zu finden. Dies bewirkt, dass die Iodzahl im Vergleich zur Ausgangsware abnimmt, sich aber auch die Kalttemperatureigenschaften verschlechtern. Bei der Winterware sind spiegelbildlich die Anteile der ungesättigten Fettsäuren im Vergleich zur Ausgangsware höher. Die entsprechenden Werte für die Kalttemperatureigenschaften konnten um 7°C verbessert werden.

Tabelle 19: Fettsäuremuster, Iodzahl und CFPP, CP, PP

Parameter	Einheit	Ausgangsware (BLT 07-0904)	Sommerware (BLT 07-1064)	Winterware (BLT 07-1065)
Fettsäuremuster				
C 14:0	[%]	1,3	1,2	1,5
C 16:0	[%]	24,8	32,4	17,9
C 18:0	[%]	10,4	15,3	5,4
C 18:1	[%]	36,1	29,3	42,1
C 18:2	[%]	25,9	20,5	31,0
C 18:3	[%]	1,6	1,3	2,1
Iodzahl	[g I/100g]	80	64	95
CFPP	[°C]	5	10	-2
CP	[°C]	5	12	-2
PP	[°C]	5	10	-2

Die in der Tabelle 19 dargestellten Ergebnisse der Winterware können bei Optimierung des Verfahrens noch verbessert werden. Eine deutliche Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften der Winterware wird jedoch zu einer ebenso deutlichen Verschlechterung der Sommerware führen für die dann eine sinnvolle Verwertung gefunden werden muss.

14. Herkunft bzw. Herstellung der analysierten FME

Die hinsichtlich des Kalttemperaturverhaltens untersuchten FME stammen zum Teil von industriellen und gewerblichen realen Produktionsbetrieben und zum Teil von Umesterungen im Labormaßstab.

Global gesehen wird der überwiegende Teil der gesamten Pflanzenölproduktion von 6 Pflanzenarten abgedeckt. In der Reihenfolge der jeweiligen Produktionsmengen sind dies: Soja, Ölpalme, Raps, Baumwolle, Erdnuss, Sonnenblume. Die größte absolute Zunahme weist die Ölpalme auf. Insgesamt wurden im Jahr 2007 nach der FAO-Statistik 144,8 Millionen t Pflanzenöle produziert.⁹²

In der Laborausstattung von FJ-BLT gibt es zwei Laborumesterungsanlagen mit einem Bruttovolumen von 1 bzw. 10 Liter. Mittels einer Heizhaube kann der Inhalt erhitzt werden, die Durchmischung erfolgt mit einem Paddelrührwerk. Durch Anlegen eines Vakuums kann die Temperatur beim Abdestillieren von überschüssigem Methanol bzw. enthaltenem Wasser moderat gehalten werden. In der nachfolgenden Abbildung 25 ist die 10-Liter-Anlage zu sehen.

Die Rohstoffe – pflanzliche Öle, tierische Fette oder Altspeisefette – werden unter Methanolüberschuss und der Anwesenheit von KOH als Katalysator bei einer Temperatur von rund 60°C in zwei Stufen zu Fettsäuremethylester (FME) umgeestert. Anschließend wird das überschüssige Methanol abdestilliert, der FME mit Wasser gewaschen und am Ende unter Vakuum getrocknet. Die eingesetzte Rezeptur des Verfahrens wurde von Mitarbeitern von FJ-BLT entwickelt.⁹³

⁹² <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor,090131> [26]

⁹³ Rathbauer, J.; Zeller, R.; Putschögl, A.; Bachler, K.; Hutter, M.: Endbericht Local and Innovative Biodiesel; FAME Production and Lab Analysis; FJ-BLT, März 2006. [46]



Abbildung 25: 10 Liter Laborumesterungsanlage FJ-BLT

15. Untersuchungsergebnisse der FME-Proben und Ergebnisse der statistischen Analyse dieser Werte

Als Grundlage für die statistische Bearbeitung wurden die Untersuchungsergebnisse von 102 verschiedenen Fettsäuremethylesterproben verwendet. Von diesen Proben wurden das Fettsäuremuster und die drei das Kalttemperaturverhalten beschreibenden Parameter – CFPP, CP und PP – bestimmt.

Zur statistischen Analyse der Untersuchungsergebnisse wurde das Standardstatistikprogramm SPSS Version 15.0 eingesetzt.

In der nachfolgenden Tabelle 20 sind die Fettsäuremethylesterproben und die oben angeführten Parameter (CFPP, CP, PP) dargestellt. Darüber hinaus wurde noch die Iodzahl (IZ) und auf Basis der Beilsteindaten für die einzelnen Fettsäuremethylester ein theoretischer Schmelzpunkt (MP_{calc}) für die jeweilige Biodieselprobe errechnet.

Nachfolgend sind die Berechnungsformeln für die IZ und MP_{calc} dargestellt.

$$IZ = (0,86 * C18:1 + 1,732 * C18:2 + 2,616 * C18:3 + 0,723 * C22:1) * 100^{94}$$

$$MP_{calc} = C8:0 * -38,75 + C10:0 * -12,82 + C12:0 * 5,02 + C14:0 * 18,7 + \\ + C16:0 * 29,59 + C18:0 * 38,5 + C20:0 * 46,33 + C22:0 * 52,75 + C24:0 * 57,5 + \\ + C18:1 * -19,69 + C18:2 * -39,225 + C18:3 * -49,05 + C22:1 * -1,18$$

Die Gehaltswerte der einzelnen Fettsäuremethylester sind als Dezimalbruch (z.B.: C 18:0 Gehalt = 7,3 % → 0,073) einzusetzen.

⁹⁴ Berechnung der Iodzahl nach AOCS Methode Cd 1c-85 [1]

Tabelle 20: Biodieselpollen (FSM, IZ, CFPP, CP, PP, MP_{calc}) (Seite 1/3)

Labor-Nr.	FAME	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 24:0	C 18:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	IZ	CFPP	CP	PP	MP _{calc}
04-0260	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0625	0,0233	0,0089	0,0000	0,0000	0,5795	0,0000	0,2223	0,1035	115,4	-14	-12	-15	-22,1
04-0319	Schweineschmalz-ME	0,0000	0,0000	0,0042	0,0225	0,2958	0,2004	0,0000	0,0000	0,0000	0,3316	0,0000	0,1307	0,0147	55,0	12	13	14	4,5
04-0321	Camelinaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0671	0,0296	0,0231	0,0069	0,0000	0,1429	0,0647	0,1818	0,4839	175,1	2	-2	-9	-29,1
04-0358	Nusskernöl-ME	0,0544	0,0453	0,3825	0,0882	0,0817	0,0331	0,0000	0,0000	0,0000	0,2791	0,0000	0,0356	0,0000	30,2	-10	-11	-12	-2,3
05-0078	SBLÖL-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0799	0,0467	0,0000	0,0124	0,0000	0,2887	0,0000	0,5651	0,0071	124,6	0	-3	-6	-23,4
05-0093	HEARÖL-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0433	0,0122	0,0094	0,0098	0,0000	0,1403	0,4716	0,1553	0,1581	114,4	-8	-9	-15	-13,9
05-0102	HO Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0521	0,0415	0,0000	0,0197	0,0000	0,7872	0,0000	0,0995	0,0000	84,9	3	-6	-11	-15,2
05-0107	Tierfett-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0226	0,2977	0,1708	0,0000	0,0000	0,0000	0,3769	0,0000	0,1147	0,0173	56,8	10	10	12	3,0
05-0108	Rapsöl-Sojaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1229	0,0555	0,0000	0,0068	0,0000	0,2207	0,0000	0,5212	0,0728	128,3	-2	-2	-3	-22,2
05-0141	Palmfett-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0129	0,4472	0,0543	0,0054	0,0000	0,0000	0,3719	0,0000	0,1084	0,0000	50,8	13	12	12	4,2
05-0166	Leinöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0608	0,0464	0,0000	0,0000	0,0000	0,1746	0,0000	0,1590	0,5593	188,9	-5	-6	-5	-33,5
05-0178	Mariendistelöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1002	0,0619	0,0411	0,0393	0,0119	0,2269	0,0000	0,5070	0,0118	110,4	12	8	11	-15,6
05-0308	Kokosfett-ME	0,0705	0,0572	0,4240	0,1812	0,1127	0,0423	0,0000	0,0000	0,0000	0,0869	0,0000	0,0253	0,0000	11,8	-7	-5	-6	4,3
05-0314	Sojaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1305	0,0488	0,0053	0,0080	0,0000	0,2389	0,0000	0,4958	0,0728	125,5	-2	-2	-3	-21,3
05-0330	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0690	0,0251	0,0104	0,0078	0,0000	0,5802	0,0000	0,2091	0,0983	111,9	-8	-9	-12	-20,6
05-0333	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0601	0,0239	0,0090	0,0000	0,0000	0,5933	0,0000	0,2862	0,0274	107,8	-10	-11	-15	-21,1
05-0339	Altspeisefett-ME dünnfl.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1426	0,0497	0,0096	0,0118	0,0000	0,4164	0,0079	0,2743	0,0878	106,9	1	-1	-3	-16,1
05-0344	Altspeisefett-ME dickfl.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1652	0,0586	0,0091	0,0115	0,0000	0,4093	0,0000	0,2678	0,0785	102,1	1	1	0	-14,3
05-0348	Rapsölsäure-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0576	0,0231	0,0093	0,0070	0,0000	0,5712	0,0000	0,2269	0,1048	115,9	-11	-11	-15	-21,9
05-0700	Sojaöl-ME regular	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1251	0,0516	0,0000	0,0000	0,0000	0,2235	0,0000	0,5017	0,0983	131,8	-3	-2	-3	-23,2
05-0701	Sojaöl-ME lowlin	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1209	0,0614	0,0050	0,0070	0,0000	0,2419	0,0000	0,5489	0,0148	119,8	-2	-1	0	-20,5
05-0709	Mid-Oleic-Sojaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1113	0,0502	0,0063	0,0092	0,0000	0,4370	0,0000	0,3550	0,0309	107,2	-3	-3	-3	-18,0
05-0710	HO-Sojaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0545	0,0414	0,0000	0,0000	0,0000	0,8128	0,0000	0,0379	0,0534	90,4	-6	-9	-9	-16,9
05-0126	Kokosfett-ME	0,0737	0,0586	0,4321	0,1915	0,1139	0,0371	0,0000	0,0000	0,0000	0,0744	0,0000	0,0187	0,0000	9,6	-6	-6	-6	4,7
07-0337	Jatropha-ME Mischprobe	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1665	0,0714	0,0000	0,0000	0,0000	0,3786	0,0000	0,3771	0,0065	99,6	1	1	0	-14,9
07-0388	FAME-Mischung 01	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1102	0,0453	0,0126	0,0000	0,0000	0,2992	0,0118	0,2740	0,2468	138,6	-4	-3	-6	-23,2
07-0005	Hanföl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0741	0,0312	0,0348	0,0000	0,0000	0,1077	0,0000	0,5401	0,2122	158,3	-5	-5	-6	-28,7
07-0453	RME:Kokosfett-ME 3:1	0,0172	0,0141	0,1161	0,0488	0,0712	0,0260	0,0000	0,0000	0,0000	0,4615	0,0000	0,1679	0,0772	89,0	-11	-9	-14	-15,7
07-0454	RME:Kokosfett-ME 1:1	0,0344	0,0279	0,2282	0,0939	0,0822	0,0302	0,0000	0,0000	0,0000	0,3344	0,0000	0,1174	0,0514	62,5	-10	-8	-9	-8,9
07-0455	RME:Kokosfett-ME 1:3	0,0507	0,0412	0,3332	0,1378	0,0966	0,0344	0,0000	0,0000	0,0000	0,2104	0,0000	0,0687	0,0271	37,1	-8	-6	-9	-2,2
07-0543	RME:Mariendistelöl-ME 1:3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0894	0,0527	0,0307	0,0271	0,0000	0,3082	0,0000	0,4665	0,0255	114,0	10	7	7	-18,1
07-0544	RME:Mariendistelöl-ME 1:1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0791	0,0425	0,0227	0,0198	0,0000	0,3936	0,0000	0,3930	0,0493	114,8	9	5	2	-19,5
07-0545	RME:Mariendistelöl-ME 3:1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0704	0,0334	0,0163	0,0133	0,0000	0,4775	0,0000	0,3125	0,0767	115,3	3	2	-6	-20,6
07-0904	BD Praxisprobe	0,0000	0,0000	0,0000	0,0127	0,2480	0,1035	0,0000	0,0000	0,0000	0,3605	0,0000	0,2588	0,0164	80,1	5	5	5	-6,5
07-0923	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0637	0,0234	0,0077	0,0000	0,0000	0,5656	0,0000	0,2311	0,1085	117,1	-12	-7	-12	-22,4
07-0924	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0618	0,0229	0,0000	0,0000	0,0000	0,5790	0,0000	0,2308	0,1055	117,4	-11	-7	-12	-22,9
07-0925	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0634	0,0220	0,0076	0,0000	0,0000	0,5683	0,0000	0,2300	0,1087	117,2	-11	-7	-12	-22,5
07-0926	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0626	0,0217	0,0076	0,0000	0,0000	0,5726	0,0000	0,2295	0,1059	116,7	-12	-7	-12	-22,4
07-1064	BD Sommerfraktion	0,0000	0,0000	0,0000	0,0120	0,3236	0,1534	0,0000	0,0000	0,0000	0,2926	0,0000	0,2051	0,0133	64,2	10	12	10	1,2
07-1065	BD Winterfraktion	0,0000	0,0000	0,0000	0,0149	0,1793	0,0540	0,0000	0,0000	0,0000	0,4213	0,0000	0,3100	0,0205	95,3	-2	-2	-2	-13,8

Tabelle 20: Biodieselproben (FSM, IZ, CFPP, CP, PP, MP_{calc}) (Fortsetzung, Seite 2/3)

Labor-Nr.	FAME	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 24:0	C 18:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	IZ	CFPP	CP	PP	MP _{calc}
07-1247	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0695	0,0535	0,0000	0,0105	0,0000	0,1733	0,0000	0,6931	0,0000	135,0	-2	-2	-5	-25,9
08-0181	Baumwollsaatöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0087	0,2728	0,0281	0,0000	0,0000	0,0000	0,1636	0,0000	0,5268	0,0000	105,3	4	3	3	-14,6
08-0145	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0419	0,0417	0,0000	0,0140	0,0000	0,8526	0,0000	0,0498	0,0000	82,0	3	2	-10	-15,2
08-0146	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0487	0,0354	0,0000	0,0000	0,0000	0,8286	0,0000	0,0873	0,0000	86,4	2	1	-12	-16,9
08-0147	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0464	0,0292	0,0000	0,0000	0,0000	0,8943	0,0000	0,0302	0,0000	82,1	0	1	-16	-16,3
08-0148	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0428	0,0393	0,0000	0,0000	0,0000	0,8914	0,0000	0,0265	0,0000	81,3	1	1	-11	-15,8
08-0149	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0450	0,0373	0,0000	0,0141	0,0000	0,8641	0,0000	0,0396	0,0000	81,2	-3	1	-12	-15,1
08-0150	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0446	0,0255	0,0000	0,0000	0,0000	0,8924	0,0000	0,0376	0,0000	83,3	-6	-1	-18	-16,8
08-0151	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0457	0,0345	0,0000	0,0154	0,0000	0,8448	0,0000	0,0596	0,0000	83,0	-2	0	-13	-15,5
08-0152	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0447	0,0592	0,0000	0,0216	0,0000	0,7843	0,0000	0,0903	0,0000	83,1	1	2	-5	-14,3
08-0153	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0751	0,0411	0,0000	0,0124	0,0000	0,2704	0,0000	0,6011	0,0000	127,4	-4	-2	-9	-24,5
08-0154	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0453	0,0428	0,0000	0,0179	0,0000	0,7720	0,0000	0,1220	0,0000	87,5	5	2	-10	-16,1
08-0155	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0413	0,0447	0,0000	0,0192	0,0000	0,7690	0,0000	0,1259	0,0000	87,9	1	1	-9	-16,1
08-0156	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0662	0,0398	0,0000	0,0117	0,0000	0,2678	0,0000	0,6145	0,0000	129,5	-3	-3	-10	-25,3
08-0157	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0415	0,0418	0,0000	0,0198	0,0000	0,8254	0,0000	0,0714	0,0000	83,4	4	1	-11	-15,2
08-0158	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0409	0,0504	0,0000	0,0209	0,0000	0,8595	0,0000	0,0283	0,0000	78,8	4	2	-8	-13,8
08-0159	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0427	0,0315	0,0000	0,0190	0,0000	0,8613	0,0000	0,0456	0,0000	82,0	3	-1	-14	-15,3
08-0160	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0646	0,0468	0,0000	0,0149	0,0000	0,3456	0,0000	0,5281	0,0000	121,2	1	-1	-7	-23,0
08-0161	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0459	0,0455	0,0000	0,0179	0,0000	0,7025	0,0000	0,1882	0,0000	93,0	3	-1	-9	-17,2
08-0162	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0478	0,0374	0,0000	0,0189	0,0000	0,8531	0,0000	0,0428	0,0000	80,8	4	1	-13	-14,6
08-0163	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0445	0,0503	0,0000	0,0209	0,0000	0,8241	0,0000	0,0602	0,0000	81,3	4	1	-9	-14,2
08-0164	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0457	0,0449	0,0000	0,0198	0,0000	0,7807	0,0000	0,1088	0,0000	86,0	3	1	-10	-15,5
08-0165	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0404	0,0561	0,0000	0,0213	0,0000	0,7572	0,0000	0,1250	0,0000	86,8	2	1	-6	-15,3
08-0166	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0445	0,0446	0,0000	0,0182	0,0000	0,7963	0,0000	0,0965	0,0000	85,2	1	0	-10	-15,5
08-0167	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0558	0,0515	0,0000	0,0213	0,0000	0,7005	0,0000	0,1710	0,0000	89,9	4	1	-8	-15,8
08-0168	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0526	0,0311	0,0000	0,0139	0,0000	0,6795	0,0000	0,2228	0,0000	97,0	1	-2	-14	-18,6
08-0169	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0557	0,0454	0,0000	0,0164	0,0000	0,5450	0,0000	0,3376	0,0000	105,3	2	-3	-9	-19,7
08-0170	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0573	0,0449	0,0000	0,0164	0,0000	0,5702	0,0000	0,3112	0,0000	102,9	2	-2	-9	-19,2
06-0751	Sojaöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1342	0,0375	0,0000	0,0000	0,0000	0,2343	0,0000	0,5219	0,0722	129,4	-7	4	-5	-23,2
06-0761	Palmöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0123	0,4612	0,0528	0,0000	0,0000	0,0000	0,3736	0,0000	0,1001	0,0000	49,5	7	14	12	4,6
06-0770	Palmolein-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1747	0,0954	0,0000	0,0105	0,0000	0,3455	0,0000	0,3740	0,0000	94,5	0	2	0	-12,1
06-0767	Rapsöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0622	0,0218	0,0083	0,0000	0,0000	0,5582	0,0000	0,2275	0,1220	119,3	-13	-10	-13	-22,8
06-0832	FAME-Mischung 02	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1482	0,0287	0,0069	0,0000	0,0000	0,4674	0,0000	0,2563	0,0926	108,8	-6	-5	-5	-18,0
06-0833	FAME-Mischung 03	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1673	0,0305	0,0065	0,0000	0,0000	0,4477	0,0000	0,2638	0,0842	106,2	-3	-3	-3	-16,9
06-0834	FAME-Mischung 04	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0724	0,0244	0,0074	0,0000	0,0000	0,5085	0,0000	0,2748	0,1124	120,7	-12	-9	-12	-22,9
06-0835	FAME-Mischung 05	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0899	0,0281	0,0063	0,0000	0,0000	0,4257	0,0000	0,3518	0,0982	123,2	-9	-8	-9	-23,0
06-0836	FAME-Mischung 06	0,0000	0,0000	0,0000	0,0052	0,2441	0,0346	0,0068	0,0000	0,0000	0,4652	0,0000	0,1730	0,0711	88,6	2	2	3	-10,5
06-0837	FAME-Mischung 07	0,0000	0,0000	0,0000	0,0050	0,2680	0,0424	0,0000	0,0000	0,0000	0,2825	0,0000	0,3590	0,0431	97,7	3	4	6	-12,1
06-0838	FAME-Mischung 08	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0879	0,0344	0,0068	0,0000	0,0000	0,4762	0,0000	0,2991	0,0956	117,8	-8	-7	-9	-21,6
06-0839	FAME-Mischung 09	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0960	0,0389	0,0065	0,0071	0,0000	0,4474	0,0000	0,3177	0,0864	116,1	-7	-6	-8	-20,5

Tabelle 20: Biodieselproben (FSM, IZ, CFPP, CP, PP, MP_{calc}) (Fortsetzung, Seite 3/3)

Labor-Nr.	FAME	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 24:0	C 18:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	IZ	CFPP	CP	PP	MP _{calc}	
06-0840	FAME-Mischung 10	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1053	0,0505	0,0066	0,0079	0,0000	0,4689	0,0000	0,2841	0,0766	109,6	-5	-4	-6	-18,4	
06-0841	FAME-Mischung 11	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1496	0,0592	0,0000	0,0083	0,0000	0,2714	0,0000	0,4649	0,0467	116,1	-4	-1	-3	-18,7	
06-0842	FAME-Mischung 12	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1347	0,0614	0,0000	0,0084	0,0000	0,3681	0,0000	0,3766	0,0508	110,2	-4	-2	-3	-17,7	
08-0364	FAME-Mischung 13	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0725	0,0380	0,0145	0,0000	0,0000	0,3494	0,0101	0,3020	0,2135	138,9	-3	-1	-5	-24,9	
08-0180	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0577	0,0557	0,0000	0,0109	0,0000	0,3060	0,0000	0,5697	0,0000	125,0	-1	-2	-5	-23,9	
08-0183	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0686	0,0434	0,0000	0,0101	0,0000	0,1947	0,0000	0,6832	0,0000	135,1	-2	-3	-8	-26,4	
08-0185	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0699	0,0421	0,0000	0,0092	0,0000	0,2323	0,0000	0,6465	0,0000	132,0	-3	-3	-7	-25,8	
08-0402	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0746	0,0401	0,0000	0,0109	0,0000	0,2335	0,0000	0,6408	0,0000	131,1	-1	-1	-7	-25,4	
08-0403	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0747	0,0440	0,0000	0,0112	0,0000	0,2265	0,0000	0,6435	0,0000	130,9	0	-1	-6	-25,2	
08-0404	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0753	0,0401	0,0000	0,0106	0,0000	0,2199	0,0000	0,6541	0,0000	132,2	-1	-1	-8	-25,7	
08-0405	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0679	0,0490	0,0000	0,0098	0,0000	0,2206	0,0000	0,6527	0,0000	132,0	2	-1	-5	-25,5	
08-0406	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0590	0,0526	0,0000	0,0110	0,0000	0,2648	0,0000	0,6126	0,0000	128,9	2	-1	-4	-24,9	
08-0407	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0753	0,0412	0,0000	0,0117	0,0000	0,2352	0,0000	0,6365	0,0000	130,5	2	-1	-7	-25,2	
08-0408	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0897	0,0418	0,0000	0,0101	0,0000	0,2101	0,0000	0,6484	0,0000	130,4	-1	-4	-9	-24,8	
08-0409	Sonnenblumenöl-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0726	0,0445	0,0000	0,0114	0,0000	0,2512	0,0000	0,6202	0,0000	129,0	2	-1	-6	-24,8	
08-0410	Altspeisefett-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0592	0,0347	0,0000	0,0125	0,0000	0,6485	0,0000	0,2259	0,0192	99,9	3	0	-11	-18,8	
05-0495	WinterRME -20	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0331	0,0078	0,0000	0,0000	0,0000	0,5813	0,0000	0,2527	0,1251	126,5	-22	-25	-36	-26,2	
05-0008	WinterRME -30	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0184	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,6464	0,0000	0,2273	0,1079	123,2	-33	-38	-36	-26,4	
08-0594	FAME-Mischung 14	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0239	0,0080	0,0000	0,0000	0,0000	0,6581	0,0000	0,2101	0,0999	119,1	-24	-19	-38	-25,1	
08-0577	RME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0557	0,0197	0,0066	0,0000	0,0000	0,5770	0,0000	0,2216	0,1195	119,2	-12	-2	-13	-23,2	
08-0578	FAME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0144	0,2785	0,1005	0,0000	0,0000	0,0000	0,4189	0,0000	0,1644	0,0232	70,6	7	9	8	-3,5	
08-0599	Schweineschmalz-ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0203	0,2825	0,1671	0,0000	0,0000	0,0000	0,4196	0,0000	0,0998	0,0107	56,2	11	12	12	2,5	
Mittelwert		0,0030	0,0024	0,0188	0,0089	0,1023	0,0465	0,0037	0,0077	0,0001	0,4641	0,0056	0,2869	0,0502	103,1	-2	-2	-7	-17,3	
Median		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0708	0,0418	0,0000	0,0074	0,0000	0,4204	0,0000	0,2309	0,0140	108,3	-1	-1	-8	-18,2	
Minimum		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0184	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0744	0,0000	0,0187	0,0000	9,6	-33	-38	-38	-33,5	
Maximum		0,0737	0,0586	0,4321	0,1915	0,4612	0,2004	0,0411	0,0393	0,0119	0,8943	0,4716	0,6931	0,5593	188,9	13	14	14	4,7	
IZ [g Iod / 100 g FAME]		CFPP [°C]			CP [°C]			PP [°C]			MP_{calc} [°C]									

Um die verschiedenen Biodieselmuster im Überblick darzustellen, wurde für jeden spezifischen Fettsäuremethylester ein Boxplot-Diagramm erstellt.

„Ein Boxplot zeigt grafisch die Lage und Verteilung der Werte einer Variablen auf. Die schwarze horizontale Linie innerhalb der hellgrauen Fläche eines Boxplots kennzeichnet die Lage des Medians (50 %-Perzentil). Die untere Grenze der grauen Box kennzeichnet das 25 %-Perzentil und die obere Grenze das 75 %-Perzentil. Als Ausreißer und Extremwerte werden von SPSS im Zusammenhang mit Boxplots solche Werte gekennzeichnet, die um mehr als das 1,5-fache der Höhe der grauen Box über oder unterhalb der Box liegen. Die Entfernung von Ausreißern zur grauen Box beträgt zwischen dem 1,5-fachen und dem Dreifachen der Boxhöhe, Extremwerte liegen dagegen mehr als das Dreifache der Boxhöhe über dem 75 %-Perzentil bzw. unter dem 25 %-Perzentil.“⁹⁵

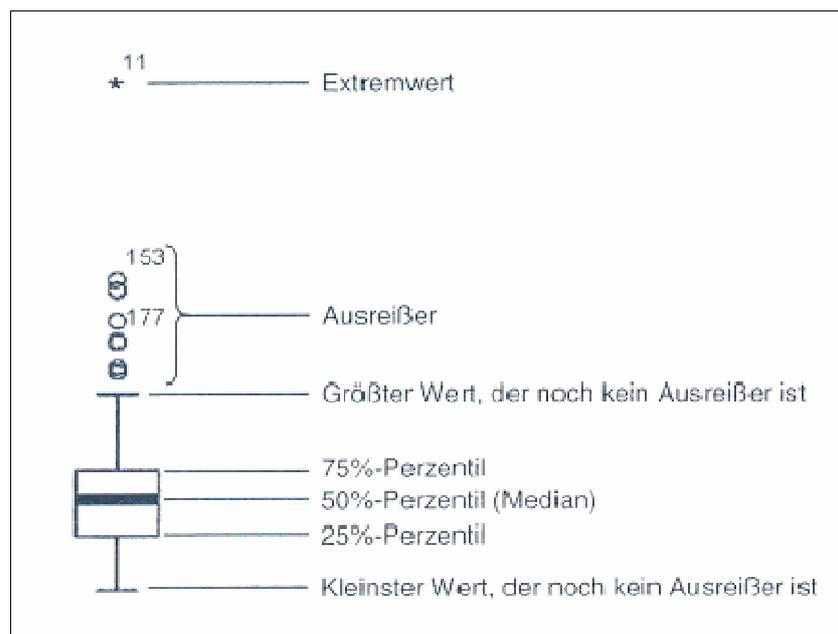


Abbildung 26: Elemente eines Boxplots⁹⁶

Bei den Methylestern von C 8:0, C 10:0, C 12:0, C 14:0, C 24:0 und C 22:1 liegt der Median jeweils auf der Nulllinie. Die wenigen Proben mit detektierten Gehaltswerten werden somit alle als Ausreißer bzw. Extremwerte ausgewiesen. Die Skalierung der Gehaltswerte ist bei den einzelnen FAME unterschiedlich.

⁹⁵ SPSS 14, Das mitp-Standardwerk, ISBN-10: 3-8266-1634-0, S 398, Redline GmbH, Heidelberg, Seite 397, 2006. [49]

⁹⁶ Ebda, Seite 398. [49]

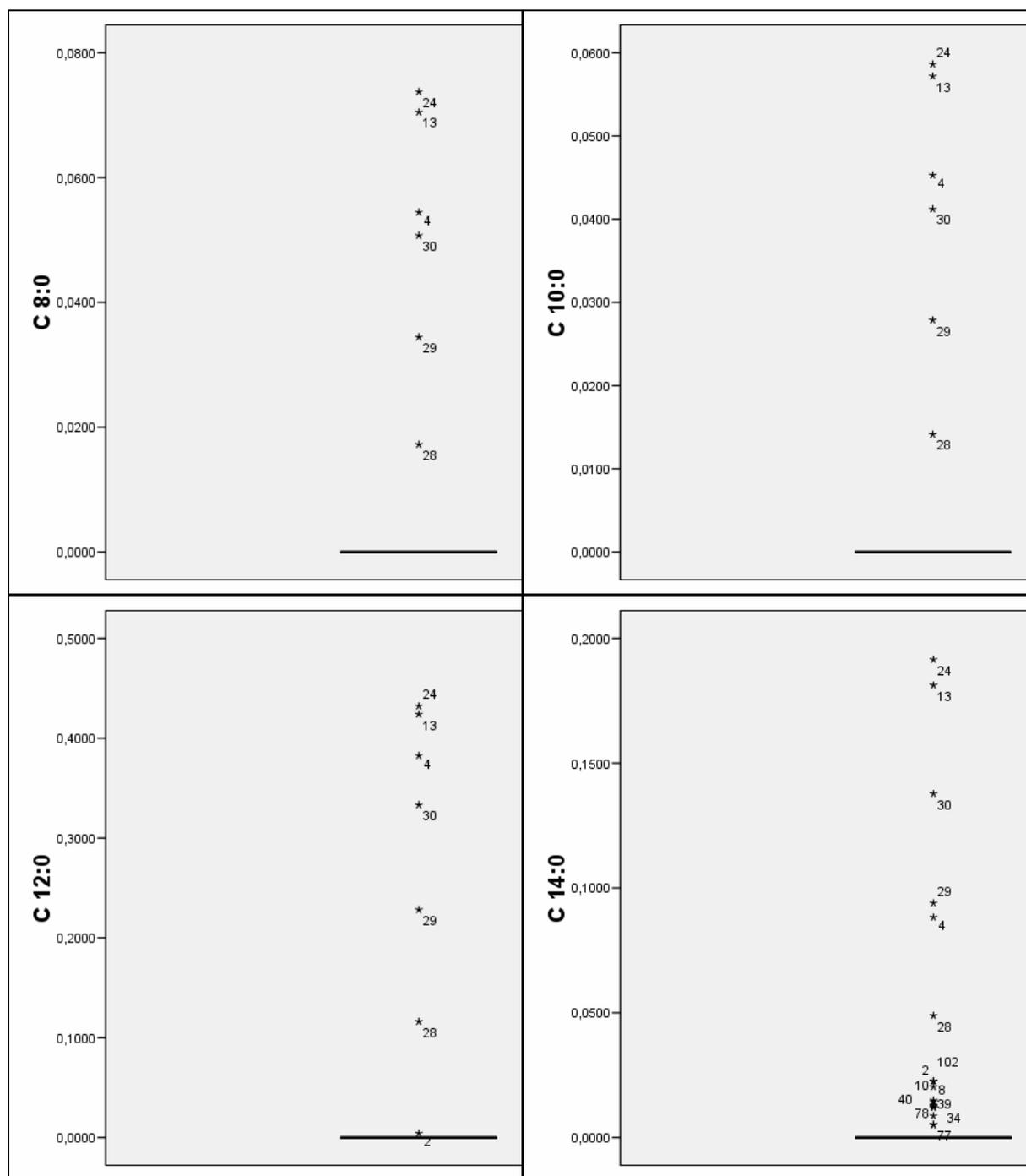


Abbildung 27: Boxplots der einzelnen FAME (1/4)

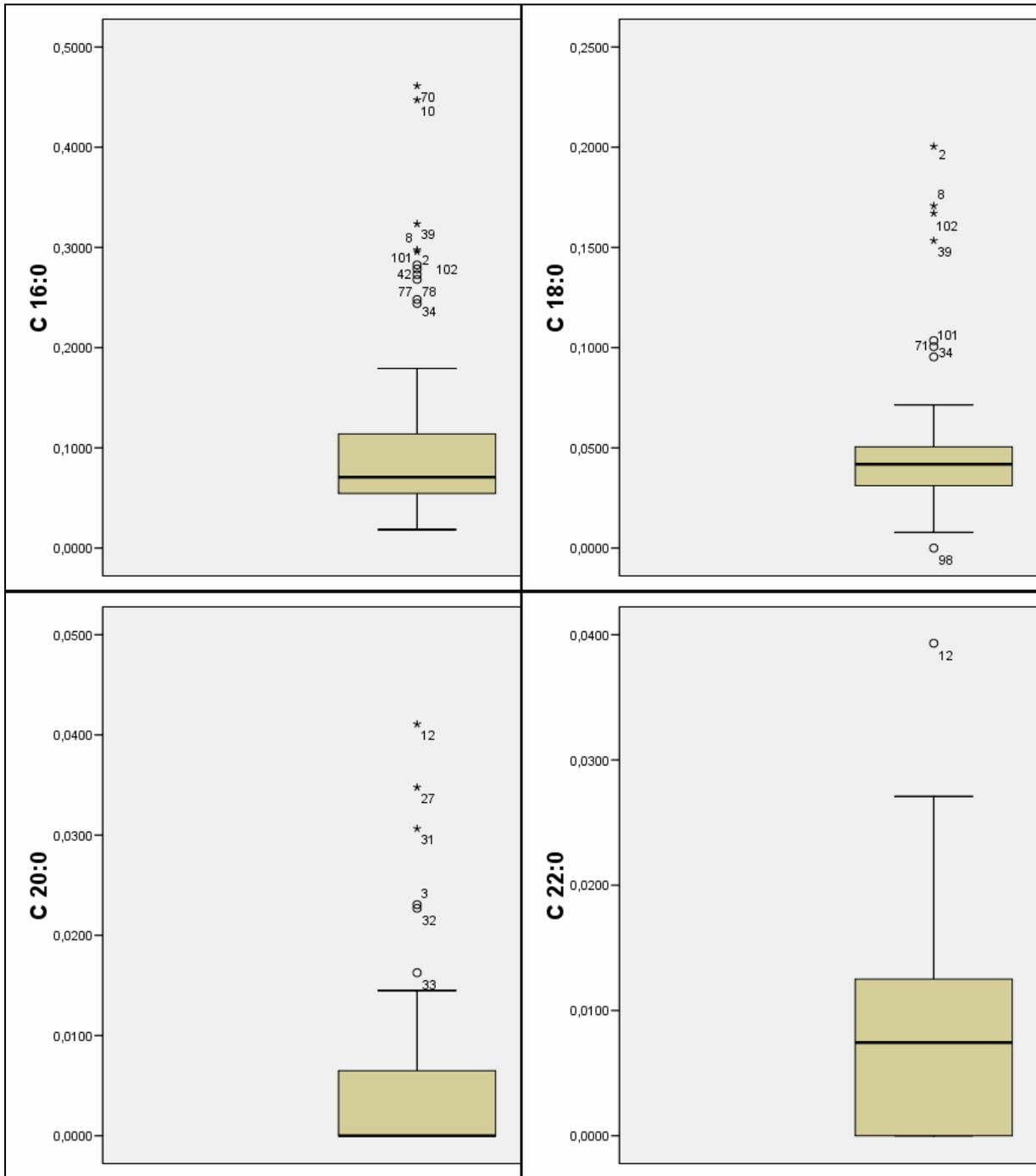


Abbildung 27: Boxplots der einzelnen FAME (2/4)

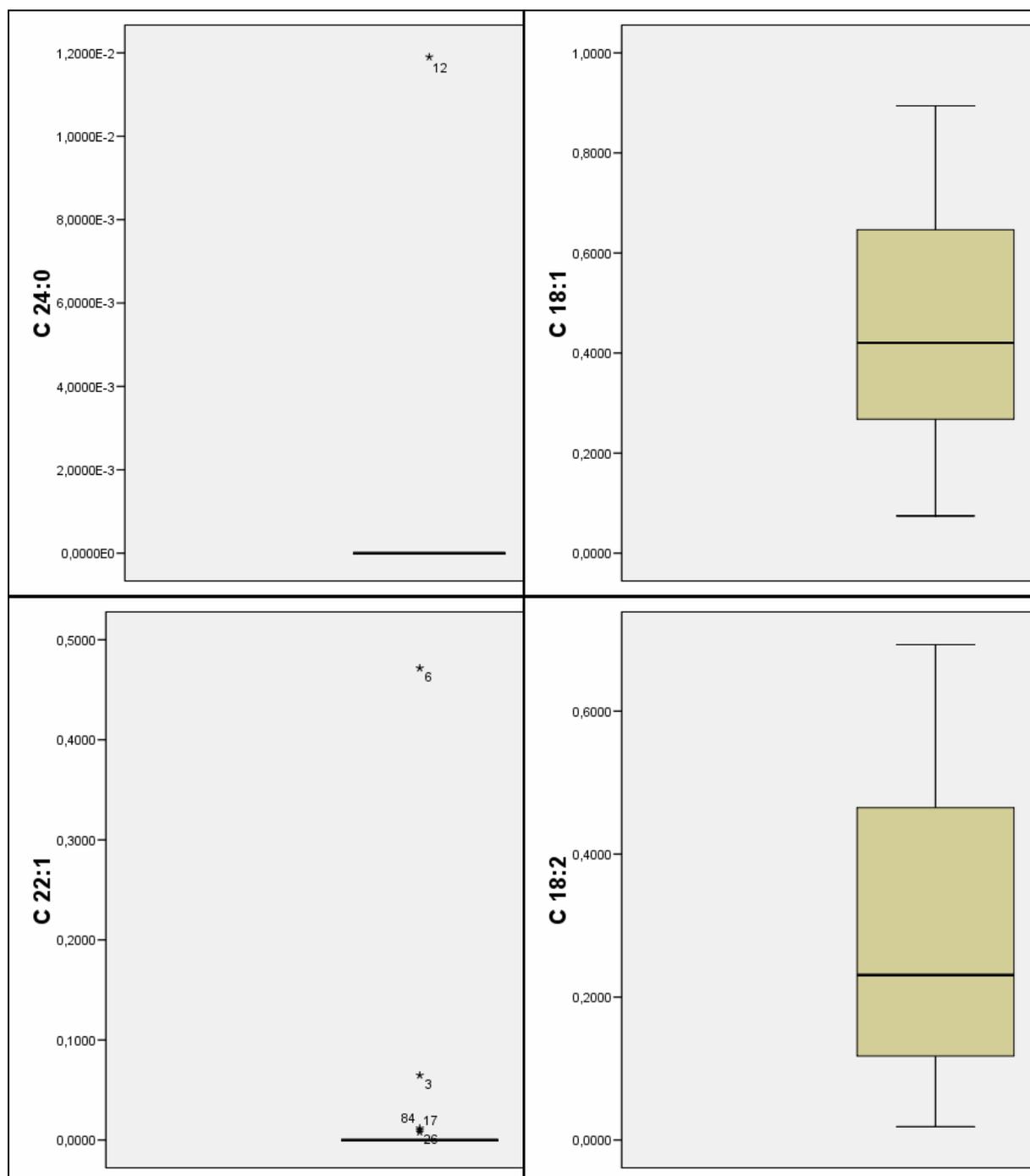


Abbildung 27: Boxplots der einzelnen FAME (3/4)

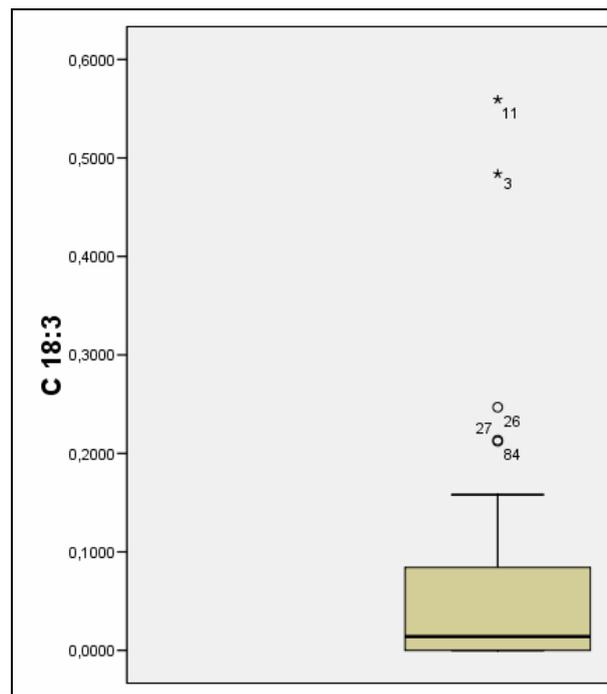


Abbildung 27: Boxplots der einzelnen FAME (4/4)

15.1. Regression von MP_{calc} und CFPP, CP und PP

Für die folgenden Regressionsanalysen wurden die in der Übersichtstabelle angeführten Werte der Parameter CFPP, CP, PP und der berechnete MP_{calc} verwendet.

Das Ziel einer Regressionsanalyse ist, die Zusammenhänge zwischen einer oder mehreren unabhängigen Variablen und der abhängigen Variable darzustellen. Das Ergebnis der Regressionsanalyse ist eine Gleichung, die die Berechnung von bestmöglichen Schätzwerten für die abhängige Variable auf der Basis der unabhängigen Variablen ermöglicht.

In den folgenden Berechnungen wurde MP_{calc} als unabhängige Variable verwendet und CFPP respektive CP und PP als abhängige Variablen.

Tabelle 21: Regression MP_{calc} - CFPP**Modellzusammenfassung (a):****Lineare Regression (MP_{calc} , CFPP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,397	,158	,150	7,108

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	,160	,037	,397	4,351	,000

Modellzusammenfassung (a):**Quadratische Regressionsfunktion (MP_{calc} , CFPP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,429	,184	,168	7,030

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	-,135	,167	-,336	-,807	,421
MP_{calc}^{**2}	-,013	,007	-,751	-1,805	,074

In der nachfolgenden Abbildung 28 sind die lineare und die quadratische Regressionsfunktion MC_{calc} – CFPP grafisch dargestellt. Das geringe Bestimmtheitsmaß (R^2) von 0,158 (Lineare Funktion) bzw. 0,184 (Quadratische Funktion) spiegelt sich wider. Das Streudiagramm der Einzelmesswerte zeigt kaum eine Tendenz.

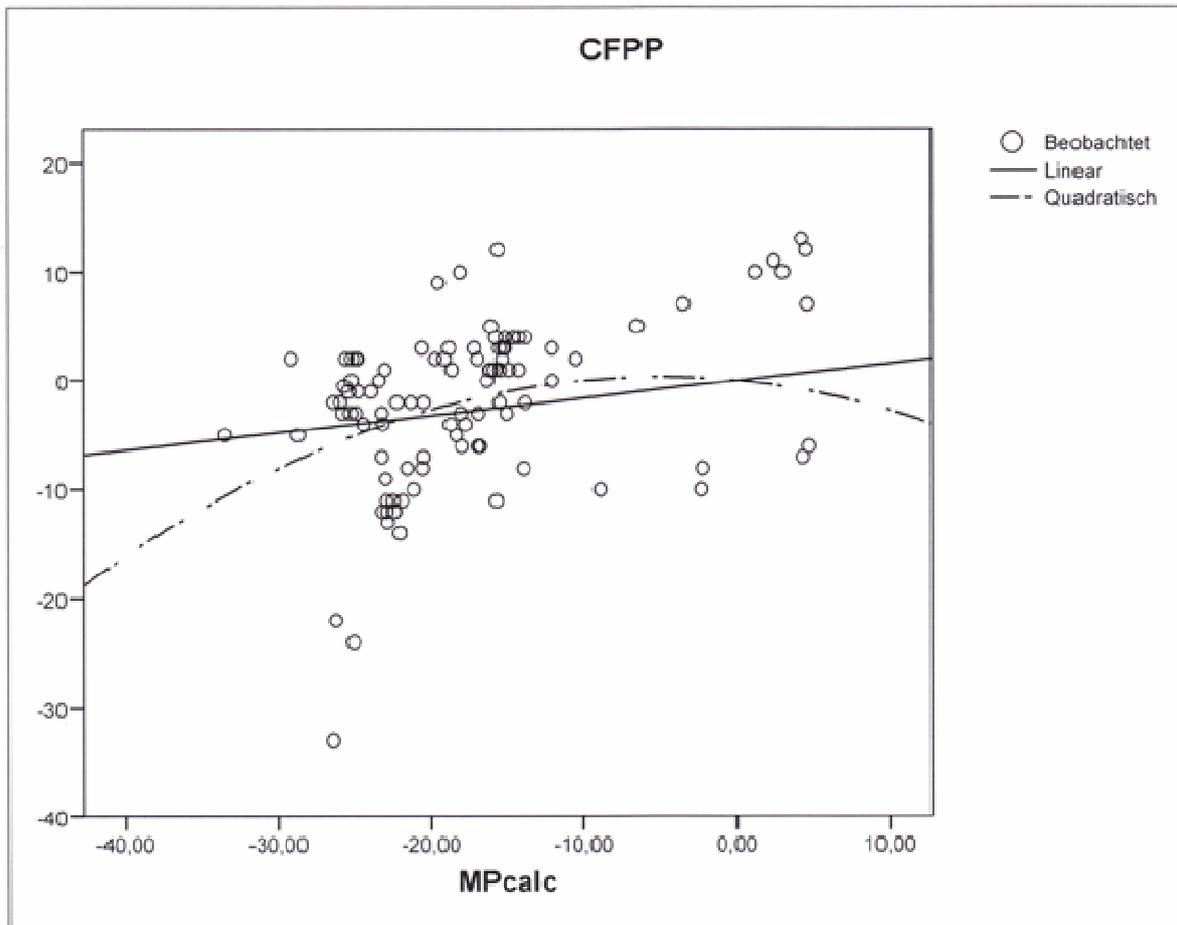


Abbildung 28: Streudiagramm und Regressionsfunktionen MP_{calc} – CFPP [°C]

In der zweiten Regressionsanalyse wurden der Zusammenhang zwischen den Parametern MP_{calc} und CP untersucht. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,197 für die lineare Funktion und bei 0,214 bei der quadratischen Funktion (Tabelle 22 und Abbildung 29).

Tabelle 22: Regression MP_{calc} - CP

**Modellzusammenfassung (a):
Lineare Regression (MP_{calc} , CP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,444	,197	,189	6,575

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	,169	,034	,444	4,974	,000

**Modellzusammenfassung (a):
Quadratische Regressionsfunktion (MP_{calc} , CP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,462	,214	,198	6,538

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	-,054	,155	-,141	-,345	,731
MP_{calc}^{**2}	-,010	,007	-,599	-1,465	,146

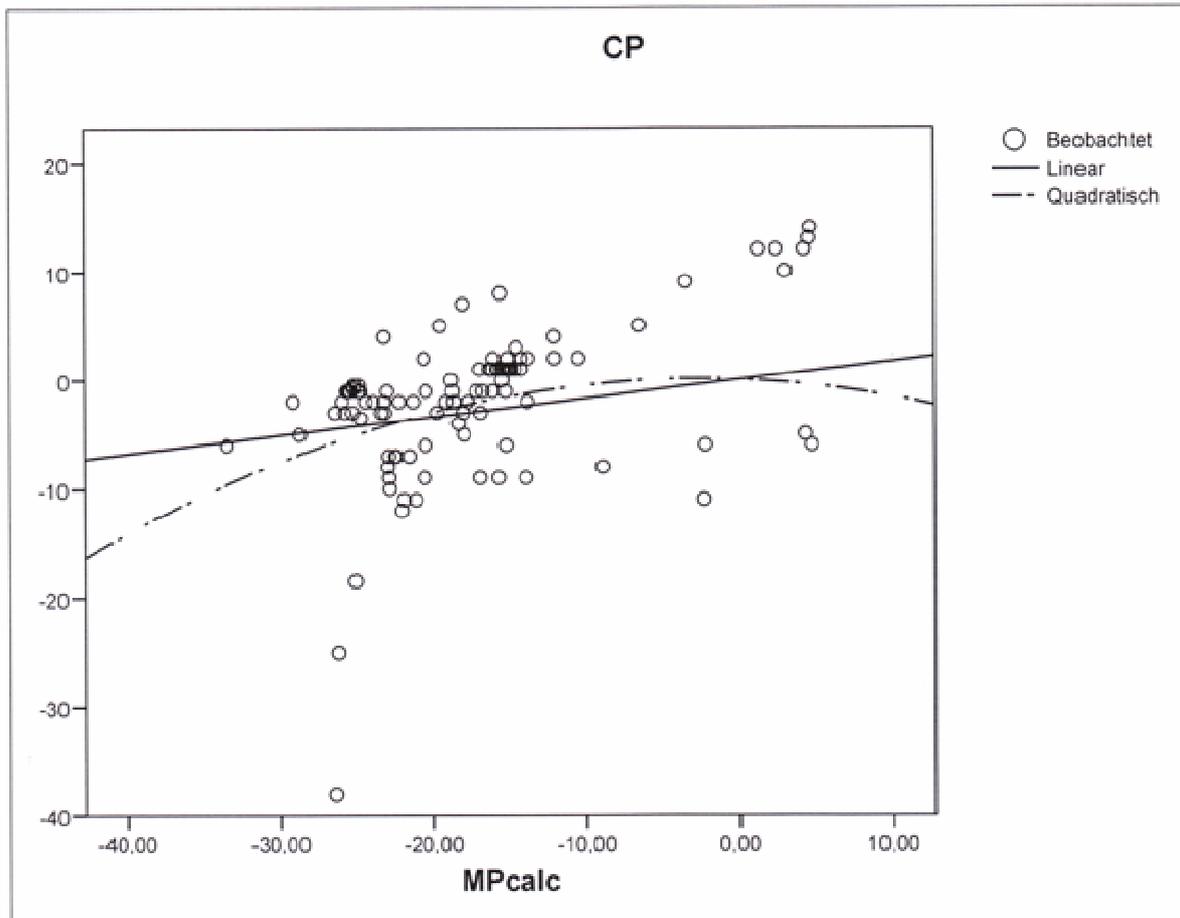


Abbildung 29: Streudiagramm und Regressionsfunktionen $MP_{calc} - CP$ [°C]

Die dritte Berechnung wurde mit den Parametern MP_{calc} und PP durchgeführt. Bei diesen Parametern wurden im Vergleich zu den beiden anderen Kalttemperaturparametern (CFPP und CP) die höchsten Werte für das Bestimmtheitsmaß ermittelt. Für die lineare Regression lag das Bestimmtheitsmaß bei 0,532 und für die quadratische Funktion bei 0,536 (Tabelle 23 und Abbildung 30).

Tabelle 23: Regression $MP_{calc} - PP$ **Modellzusammenfassung (a):****Lineare Regression (MP_{calc} , PP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,730	,532	,528	7,599

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	,420	,039	,730	10,723	,000

Modellzusammenfassung (a):**Quadratische Regressionsfunktion (MP_{calc} , PP)**

R	R-Quadrat	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
,732	,536	,527	7,604

Die unabhängige Variable ist MP_{calc} .

a Die Gleichung wurde ohne den konstanten Term geschätzt.

	Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	t	Sig.
	B	Standardfehler	Beta		
MP_{calc}	,583	,181	1,012	3,223	,002
MP_{calc}^{**2}	,007	,008	,289	,920	,360

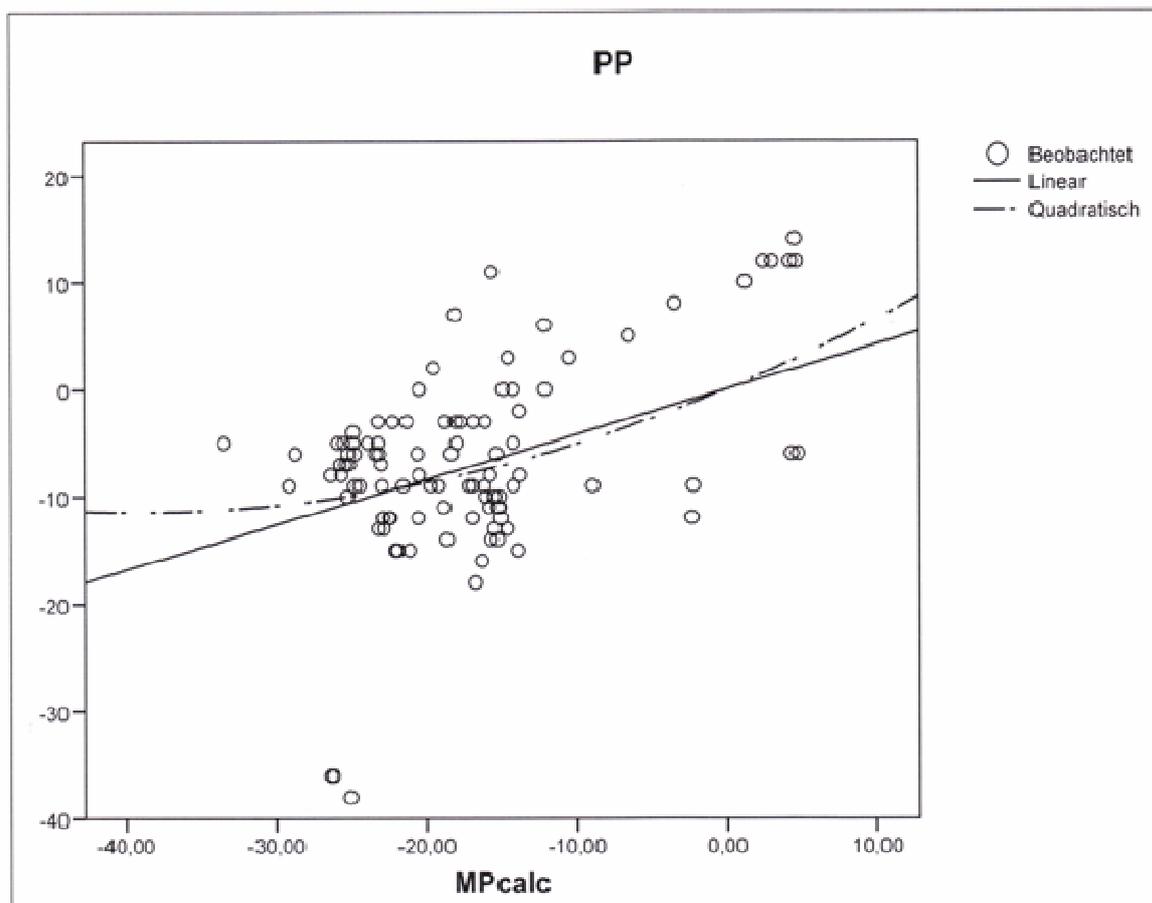


Abbildung 30: Streudiagramm und Regressionsfunktionen $MP_{\text{calc}} - PP$ [°C]

Die Regressionen zwischen den Analysewerten von CFPP, CP und PP und dem jeweiligen kalkulierten Schmelzpunkt (MP_{calc}) der untersuchten Biodieselproben sind speziell bei CFPP und CP sehr schwach ausgeprägt und daher für eine sinnvolle Vorhersage ungeeignet.

15.2. Multiple Regression: Fettsäuremuster – CFPP, CP, PP

Das Fettsäuremuster der verschiedenen Biodieselproben und die analytisch bestimmten Werte der Kalttemperatureigenschaften – CFPP, CP, PP – wurden mittels der SPSS-Software einer multiplen Regressionsanalyse unterzogen. Als unabhängige Variablen wurden die Anteile der einzelnen Fettsäuremethylester definiert, als abhängige Variablen die Analysenwerte von CFPP, CP und PP. Für die einzelnen angeführten Modelle wurde das „schrittweise Vorwärtsverfahren ohne Konstante“ gewählt. Als Kriterium zur Aufnahme eines spezifischen Fettsäuremethylesters in das Modell wurde eine F-Wahrscheinlichkeit von 0,05 festgelegt, für den Ausschluss eine F-Wahrscheinlichkeit von 0,10 fixiert. Bei jedem Modellschritt wurde ein weiterer Fettsäuremethylester aufgenommen.

Nachfolgend sind die Modellzusammenfassungen dargestellt.

Tabelle 24: Multiple Regression: FSM – CFPP

Modellzusammenfassung: FSM - CFPP				
Modell	R	R-Quadrat(a)	Korrigiertes R-Quadrat	Standardfehler des Schätzers
1	,411(b)	,169	,160	7,063
2	,487(c)	,237	,222	6,799
3	,606(d)	,367	,348	6,223
4	,684(e)	,468	,446	5,736
5	,776(f)	,603	,582	4,981
6	,819(g)	,671	,650	4,558
7	,849(h)	,721	,700	4,220

a Bei der Regression durch den Ursprung (Modell ohne konstanten Term) misst das R-Quadrat den Anteil der Variabilität in der abhängigen Variable durch den Ursprung, der durch Regression erklärt werden kann. Dieses Verfahren KANN NICHT mit dem R-Quadrat bei Modellen verglichen werden, die einen konstanten Term enthalten.

b Einflussvariablen: C 18:3

c Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0

d Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0, C 18:1

e Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0, C 18:1, C 22:0

f Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0, C 18:1, C 22:0, C 18:2

g Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0, C 18:1, C 22:0, C 18:2, C 12:0

h Einflussvariablen: C 18:3, C 18:0, C 18:1, C 22:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0

Für die Modellierung des CFPP wurden aufgrund der definierten Bedingungen sieben verschiedene Fettsäuremethylester berücksichtigt. Das Bestimmtheitsmaß beträgt für das Modell CFPP7 0,721, das heißt knapp über 70 % der Größe der errechneten CFPP-Werte lassen sich im Vergleich zu den tatsächlichen CFPP-Werten durch das Modell erklären.

Tabelle 25: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – CFPP)

Koeffizienten(a,b): FSM - CFPP						
Modell		Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	T	Signifikanz
		B	Standardfehler	Beta	B	Standardfehler
1	C 18:3	-31,888	7,047	-,411	-4,525	,000
2	C 18:3	-38,778	7,164	-,499	-5,413	,000
	C 18:0	38,336	12,795	,276	2,996	,003
3	C 18:3	-32,581	6,699	-,419	-4,864	,000
	C 18:0	85,579	15,705	,617	5,449	,000
	C 18:1	-7,732	1,713	-,520	-4,514	,000
4	C 18:3	-27,312	6,294	-,352	-4,339	,000
	C 18:0	74,541	14,701	,537	5,070	,000
	C 18:1	-11,941	1,857	-,803	-6,430	,000
	C 22:0	309,703	71,940	,454	4,305	,000
5	C 18:3	-17,666	5,718	-,227	-3,089	,003
	C 18:0	110,582	14,226	,797	7,773	,000
	C 18:1	-12,773	1,619	-,858	-7,890	,000
	C 22:0	458,102	67,608	,671	6,776	,000
	C 18:2	-12,465	2,171	-,564	-5,741	,000
6	C 18:3	-17,957	5,233	-,231	-3,432	,001
	C 18:0	119,241	13,161	,860	9,060	,000
	C 18:1	-12,553	1,482	-,844	-8,469	,000
	C 22:0	435,723	62,066	,638	7,020	,000
	C 18:2	-12,913	1,989	-,584	-6,491	,000
	C 12:0	-24,916	5,592	-,266	-4,456	,000
7	C 18:3	-17,860	4,846	-,230	-3,686	,000
	C 18:0	66,075	17,755	,476	3,721	,000
	C 18:1	-13,398	1,388	-,900	-9,654	,000
	C 22:0	533,206	62,159	,781	8,578	,000
	C 18:2	-14,958	1,908	-,676	-7,840	,000
	C 12:0	-26,453	5,191	-,282	-5,096	,000
	C 16:0	27,780	6,747	,476	4,118	,000

a Abhängige Variable: CFPP
b Lineare Regression durch den Ursprung

Die Formel zur Berechnung des CFPP ergibt sich aus den im Modell CFPP7 für die angeführten Fettsäuremethylester genannten Faktoren (Tabelle 25). Die Anteile der verschiedenen Fettsäuremethylester in der Biodieselprobe sind als Dezimalbruch einzusetzen.

$$CFPP [^{\circ}C] = C18:3 * -17,860 + C18:0 * 66,075 + C18:1 * -13,398 + C22:0 * 533,206 + C18:2 * -14,958 + C12:0 * -12,453 + C16:0 * 27,78$$

In der nachfolgenden Abbildung 31 sind die mittels Modell CFPP7 errechneten CFPP-Werte den tatsächlich gemessenen CFPP-Werten der jeweiligen Biodieselproben gegenübergestellt. Die Tabelle der einzelnen Datenpunkte ist im Anhang zu finden.

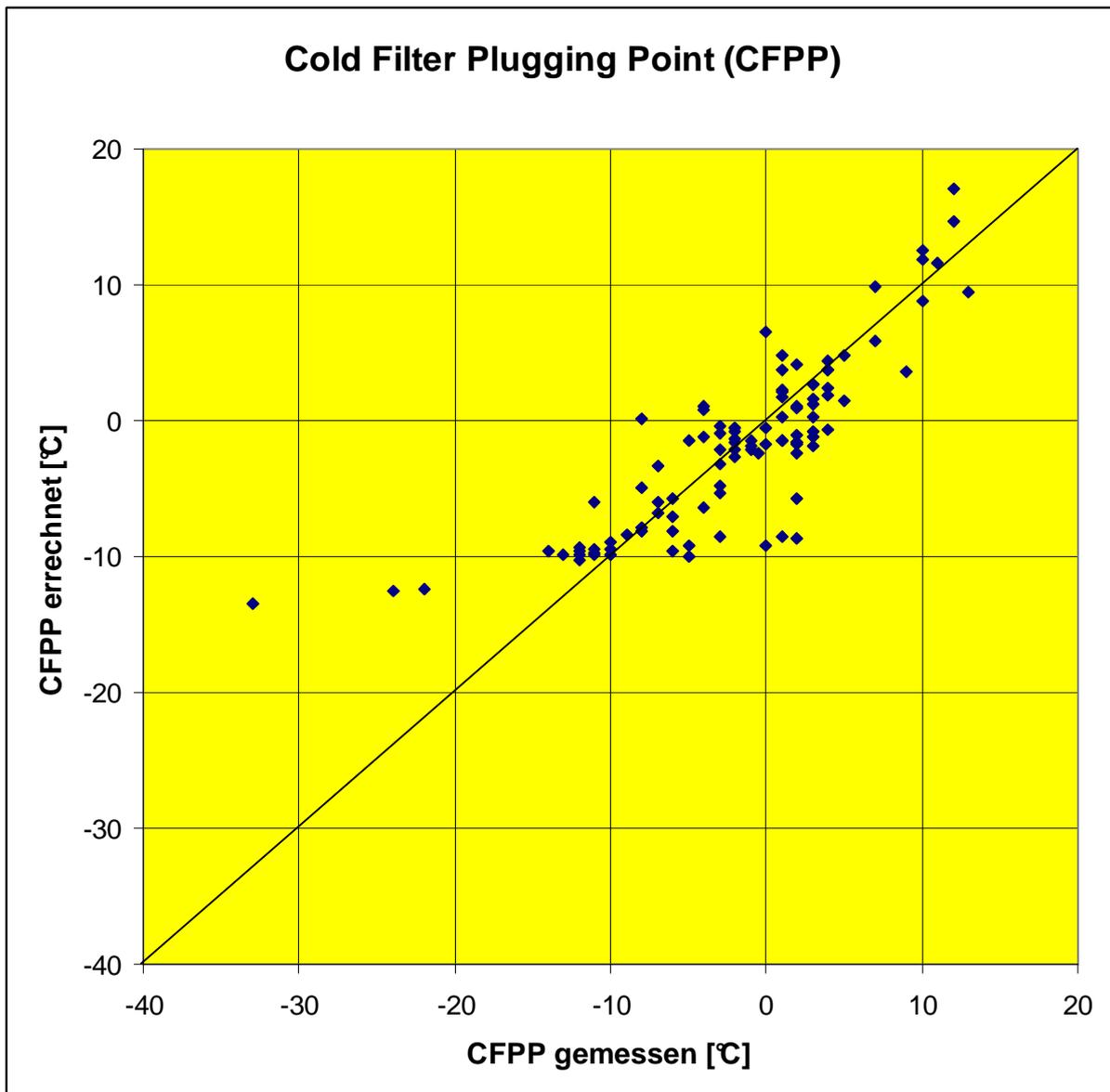


Abbildung 31: $CFPP_{\text{gemessen}}$ versus $CFPP_{\text{errechnet}}$

Würden die errechneten CFPP-Werte genau den gemessenen CFPP-Ergebnissen entsprechen würden sie auf der eingezeichneten Diagonale liegen. Eine Tendenz ist erkennbar. Die Abweichungen von dieser Diagonale sind besonders bei den einzelnen sehr tiefen gemessenen CFPP-Werten deutlich. Diese drei sehr tiefen CFPP-Untersuchungsergebnisse wurden bei mittels dem im Anhang beschriebenen Patentverfahren winterisierten Biodieselpben erzielt.

In der nachfolgenden Tabelle 26 ist die Modellzusammenfassung der Multiplen Regression der abhängigen Variable Cloud Point (CP) und den unabhängigen Variablen, den einzelnen Fettsäuremethylestern, dargestellt.

Tabelle 26: Multiple Regression: FSM – CP

Modellzusammenfassung: FSM - CP				
Modell	R	R- Quadrat(a)	Korrigiertes R- Quadrat	Standard- fehler des Schätzers
1	,396(b)	,156	,148	6,738
2	,488(c)	,239	,223	6,433
3	,601(d)	,361	,342	5,924
4	,657(e)	,432	,409	5,612
5	,697(f)	,486	,460	5,366
6	,792(g)	,627	,604	4,595
7	,816(h)	,666	,642	4,371

a Bei der Regression durch den Ursprung (Modell ohne konstanten Term) misst das R-Quadrat den Anteil der Variabilität in der abhängigen Variable durch den Ursprung, der durch Regression erklärt werden kann. Dieses Verfahren KANN NICHT mit dem R-Quadrat bei Modellen verglichen werden, die einen konstanten Term enthalten.

b Einflussvariablen: C 18:3

c Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0

d Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0, C 18:1

e Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0, C 18:1, C 12:0

f Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0, C 18:1, C 12:0, C 18:2

g Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0, C 18:1, C 12:0, C 18:2, C 22:0

h Einflussvariablen: C 18:3, C 16:0, C 18:1, C 12:0, C 18:2, C 22:0, C 18:0

Sieben einzelne Fettsäuremethylester wurden unter den festgelegten Bedingungen in das Modell aufgenommen. Das Bestimmtheitsmaß liegt bei 0,666, das heißt rund 2/3 des Ausmaßes der errechneten CP-Werte sind im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen CP-Werten durch das Modell erklärbar. Im Modell CP7 sind die gleichen Fettsäuremethylester enthalten wie im Modell CFPP7. Die Reihenfolge der Aufnahme ist jedoch unterschiedlich.

Tabelle 27: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – CP)

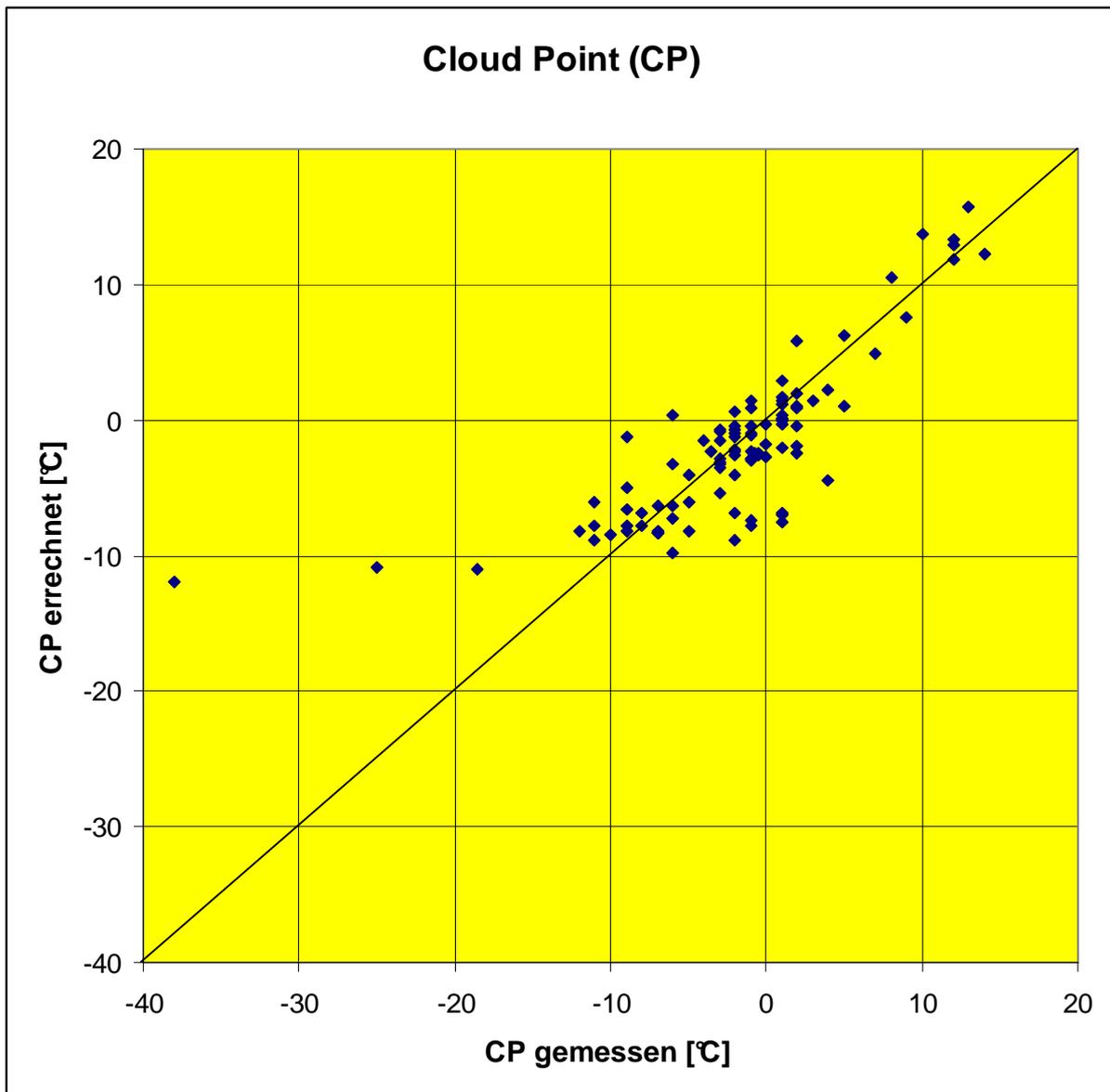
Koeffizienten(a,b): FSM - CP						
Modell		Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	T	Signifikanz
		B	Standardfehler	Beta	B	Standardfehler
1	C 18:3	-29,098	6,723	-,396	-4,328	,000
	C 16:0	16,821	5,121	,304	3,285	,001
3	C 18:3	-30,496	6,428	-,415	-4,744	,000
	C 16:0	29,848	5,585	,540	5,344	,000
	C 18:1	-6,267	1,440	-,445	-4,352	,000
4	C 18:3	-30,914	6,091	-,420	-5,075	,000
	C 16:0	32,653	5,351	,591	6,102	,000
	C 18:1	-6,329	1,364	-,449	-4,639	,000
	C 12:0	-24,063	6,862	-,271	-3,507	,001
5	C 18:3	-27,530	5,920	-,374	-4,651	,000
	C 16:0	40,330	5,653	,729	7,134	,000
	C 18:1	-5,099	1,360	-,362	-3,749	,000
	C 12:0	-25,985	6,589	-,293	-3,944	,000
	C 18:2	-6,742	2,111	-,322	-3,193	,002
6	C 18:3	-18,721	5,275	-,254	-3,549	,001
	C 16:0	48,828	5,042	,883	9,685	,000
	C 18:1	-10,620	1,482	-,754	-7,167	,000
	C 12:0	-24,779	5,645	-,279	-4,390	,000
	C 18:2	-12,765	2,066	-,610	-6,180	,000
	C 22:0	392,689	65,167	,607	6,026	,000
7	C 18:3	-18,578	5,018	-,253	-3,702	,000
	C 16:0	31,909	6,987	,577	4,567	,000
	C 18:1	-11,554	1,437	-,820	-8,039	,000
	C 12:0	-25,653	5,376	-,289	-4,772	,000
	C 18:2	-13,453	1,976	-,642	-6,809	,000
	C 22:0	334,926	64,372	,518	5,203	,000
	C 18:0	61,230	18,388	,466	3,330	,001

a Abhängige Variable: CP
b Lineare Regression durch den Ursprung

Die Formel zur Berechnung des CP ergibt sich aus den im Modell CP7 für die angeführten Fettsäuremethylester genannten Koeffizienten (Tabelle 27). Die Anteile der verschiedenen Fettsäuremethylester in der Biodieselprobe sind als Dezimalbruch einzusetzen.

$$CP[^\circ C] = C18:3 * -18,578 + C16:0 * 31,909 + C18:1 * -11,554 + \\ + C12:0 * -25,653 + C18:2 * -13,453 + C22:0 * -334,926 + C18:0 * 61,230$$

In der nachfolgenden Abbildung 32 sind die mittels Modell CP7 errechneten CP-Werte den tatsächlich gemessenen CP-Werten der jeweiligen Biodieselproben gegenübergestellt.

Abbildung 32: CP_{gemessen} versus $CP_{\text{errechnet}}$

Sowohl die Mehrzahl der gemessenen CP-Ergebnisse wie die errechneten CP-Werte liegen über -10°C . Lediglich die 3 durch die patentierte Winterisierung - trockene Auskristallisierung und anschließende Abtrennung der hochschmelzenden Fettsäuremethylester - hergestellten Biodieselproben zeigen extreme Abweichungen von der Diagonale, die den Werten mit einer vollständigen Übereinstimmung zwischen dem Mess- und errechneten Wert entspricht.

Als letzter Parameter wurden die Pour Point Daten der multiplen Regression unterzogen. Die einzelnen Fettsäuremethylester wurden als unabhängige Variablen und der Pour Point (PP) als abhängige Variable definiert.

Tabelle 28: Multiple Regression: FSM – PP

Modellzusammenfassung: FSM - PP				
Modell	R	R- Quadrat(a)	Korrigiertes R- Quadrat	Standard- fehler des Schätzers
1	,703(b)	,495	,490	7,899
2	,809(c)	,655	,648	6,560
3	,852(d)	,726	,717	5,877
4	,873(e)	,762	,752	5,505
5	,892(f)	,796	,785	5,127
6	,923(g)	,852	,843	4,387
7	,935(h)	,874	,864	4,073
8	,938(i)	,880	,870	3,985
9	,944(j)	,890	,880	3,834

a Bei der Regression durch den Ursprung (Modell ohne konstanten Term) misst das R-Quadrat den Anteil der Variabilität in der abhängigen Variable durch den Ursprung, der durch Regression erklärt werden kann. Dieses Verfahren KANN NICHT mit dem R-Quadrat bei Modellen verglichen werden, die einen konstanten Term enthalten.

b Einflussvariablen: C 18:1

c Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0

d Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2

e Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0

f Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0

g Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0, C 22:0

h Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0, C 22:0, C 22:1

i Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0, C 22:0, C 22:1, C 18:3

j Einflussvariablen: C 18:1, C 18:0, C 18:2, C 12:0, C 16:0, C 22:0, C 22:1, C 18:3, C 20:0

In dieses Modell wurden neun verschiedenen Fettsäuremethylester aufgenommen. Zusätzlich zu den 7 Fettsäuremethylestern bei der multiplen Regression von CFPP und CP wurden die Gehalte an C22:1-Methylester und C20:0-Methylester in das Modell des PP miteinbezogen. Dadurch wurde im Modell PP9 ein Bestimmtheitsmaß von 0,890 erreicht (Tabelle 28).

Tabelle 29: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – PP)

Koeffizienten(a,b): FSM - PP						
Modell		Nicht standardisierte Koeffizienten		Standardisierte Koeffizienten	T	Signifikanz
		B	Standardfehler	Beta	B	Standardfehler
1	C 18:1	-15,012	1,510	-,703	-9,943	,000
2	C 18:1	-23,498	1,767	-1,101	-13,297	,000
	C 18:0	112,284	16,477	,564	6,815	,000
3	C 18:1	-22,035	1,610	-1,032	-13,690	,000
	C 18:0	152,635	16,781	,767	9,096	,000
	C 18:2	-11,708	2,315	-,369	-5,057	,000
4	C 18:1	-22,085	1,508	-1,035	-14,648	,000
	C 18:0	161,756	15,896	,813	10,176	,000
	C 18:2	-12,441	2,177	-,392	-5,715	,000
	C 12:0	-25,932	6,732	-,193	-3,852	,000
5	C 18:1	-21,793	1,406	-1,021	-15,500	,000
	C 18:0	103,928	20,696	,522	5,022	,000
	C 18:2	-13,569	2,047	-,428	-6,629	,000
	C 12:0	-28,398	6,300	-,211	-4,508	,000
	C 16:0	30,128	7,535	,360	3,999	,000
6	C 18:1	-25,917	1,383	-1,214	-18,740	,000
	C 18:0	72,505	18,455	,364	3,929	,000
	C 18:2	-18,044	1,901	-,569	-9,490	,000
	C 12:0	-26,909	5,396	-,200	-4,987	,000
	C 16:0	46,807	7,013	,559	6,675	,000
	C 22:0	376,492	62,307	,384	6,043	,000
7	C 18:1	-26,154	1,285	-1,225	-20,346	,000
	C 18:0	68,824	17,159	,346	4,011	,000
	C 18:2	-18,086	1,765	-,570	-10,244	,000
	C 12:0	-26,877	5,010	-,200	-5,365	,000
	C 16:0	48,529	6,525	,579	7,437	,000
	C 22:0	401,691	58,186	,410	6,904	,000
	C 22:1	-34,847	8,616	-,149	-4,044	,000
8	C 18:1	-25,231	1,321	-1,182	-19,102	,000
	C 18:0	69,060	16,789	,347	4,113	,000
	C 18:2	-16,862	1,808	-,532	-9,326	,000
	C 12:0	-27,023	4,902	-,201	-5,513	,000
	C 16:0	48,186	6,386	,575	7,546	,000
	C 22:0	360,808	59,667	,368	6,047	,000
	C 22:1	-29,386	8,761	-,125	-3,354	,001
	C 18:3	-10,883	4,755	-,098	-2,289	,024
9	C 18:1	-24,374	1,304	-1,142	-18,691	,000
	C 18:0	77,458	16,406	,389	4,721	,000
	C 18:2	-17,014	1,740	-,536	-9,776	,000
	C 12:0	-26,846	4,717	-,200	-5,692	,000
	C 16:0	44,137	6,298	,527	7,008	,000
	C 22:0	283,138	63,250	,289	4,477	,000
	C 22:1	-28,824	8,431	-,123	-3,419	,001
	C 18:3	-19,035	5,357	-,171	-3,553	,001
	C 20:0	184,402	63,048	,137	2,925	,004

a Abhängige Variable: PP
b Lineare Regression durch den Ursprung

Die Formel zur Berechnung des PP ergibt sich aus den im Modell PP9 für die angeführten Fettsäuremethylester genannten Faktoren (Tabelle 29). Die Anteile der ver-

schiedenen Fettsäuremethylester in der Biodieselprobe sind als Dezimalbruch einzusetzen.

$$\begin{aligned} PP[^\circ\text{C}] = & C18 : 1 * -24,374 + C18 : 0 * 77,458 + C18 : 2 * -17,014 + \\ & + C12 : 0 * -26,846 + C16 : 0 * 44,137 + C22 : 0 * 283,138 + \\ & + C22 : 1 * -28,824 + C18 : 3 * -19,035 + C20 : 0 * 184,402 \end{aligned}$$

In Abbildung 33 sind die mittels Modell PP9 errechneten PP-Werte den tatsächlich gemessenen PP-Werten der jeweiligen Biodieselproben gegenübergestellt.

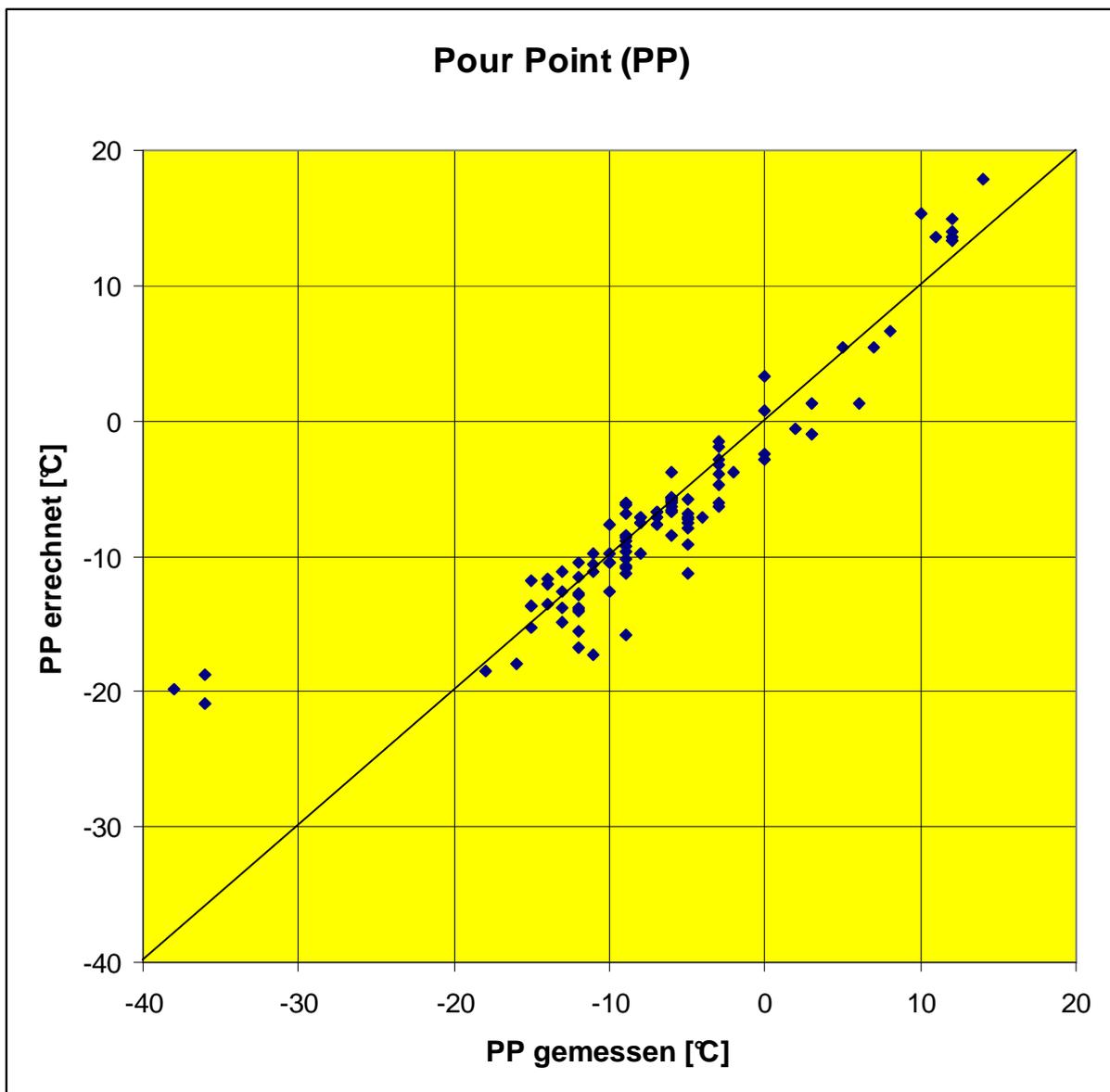


Abbildung 33: PP_{gemessen} versus $PP_{\text{errechnet}}$

Das hohe Bestimmtheitsmaß ist auch in der Grafik gut ersichtlich. Bis auf die Extremwerte der drei winterisierten Biodieselproben sind die Punkte entlang der Diagonale ausgerichtet.

16. Modellüberprüfung

Zur Überprüfung der Ergebnisse der multiplen Regression wurden Daten aus der Literatur – Fettsäuremuster von verschiedenen FAME, zumindest ein untersuchter Parameter, der das Kalttemperaturverhalten beschreibt (CFPP, CP oder PP) - verwendet.

In der nachfolgenden Tabelle 30 sind die in die Überprüfung aufgenommenen Rohdaten (Fettsäuremuster und Kalttemperaturanalysenwerte) aufgelistet.

Insgesamt wurde das Fettsäuremuster und dazugehörige Analysenwerte der Kalttemperatureigenschaften von 42 verschiedenen Fettsäuremethylestern zusammengestellt. Diese Daten entstammen 12 verschiedenen wissenschaftlichen Publikationen.

Für den CFPP lagen lediglich 5 Angaben vor. Die meisten Messwerte – nämlich 36 – gab es vom CP. Beim PP wurden in den zitierten Quellen 20 Messwerte aufgelistet.

Tabelle 30: Literaturwerte – Fettsäuremuster und CFPP, CP bzw. PP Analysenwerte (1/2)^{97 98 99 100 101 102}

Fettsäuremethylester (Absolutwerte)	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 24:0	C 18:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	Sonstige	CP [°C]	PP [°C]	CFPP [°C]	Quelle:	
CME (Canola-ME)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0421	0,0203	0,0000	0,0000	0,0000	0,6233	0,0187	0,1913	0,0918	C20:1	0,0126	1,5	-9,0	Dmytryshyn, S.L. et al.	
GME (greenseed methyl ester)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0438	0,0198	0,0000	0,0000	0,0000	0,6274	0,0131	0,1999	0,0960			2,0	-11,0		
PGME (processed grease methyl ester)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1000	0,0644	0,0000	0,0000	0,0000	0,6598	0,0126	0,1329	0,0303			2,5	-2,5		
UPGME (unprocessed grease methyl ester)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0950	0,0716	0,0000	0,0000	0,0000	0,6915	0,0115	0,1055	0,0251			4,5	0,0		
PO (Palmoil-ME)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0060	0,4720	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000	0,4080	0,0000	0,0820	0,0020			15,0	12,0	Tang, H. et al.	
YG (Yellow-grease-ME)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,1610	0,0400	0,0000	0,0000	0,0000	0,3140	0,0000	0,4610	0,0230			5,0	-3,0		
SBO (Soybeanoil-ME)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1100	0,0420	0,0000	0,0000	0,0000	0,2260	0,0000	0,5500	0,0720			2,0	-3,0		
Rubber seed oil (Hevea Brasiliensis)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1020	0,0870	0,0000	0,0000	0,0000	0,2460	0,0000	0,3960	0,1630			-4,0	-8,0	Ramadhas, A.S. et al.	
Sunfloweroil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0680	0,0326	0,0000	0,0000	0,0000	0,1693	0,0000	0,7373	0,0000						
Rapeseedoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0349	0,0085	0,0000	0,0000	0,0000	0,6440	0,0000	0,2230	0,0823			-4,0	-12,0		
Cottonseedoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1167	0,0089	0,0000	0,0000	0,0000	0,1327	0,0000	0,5751	0,0000				-15,0		
Soybeanoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1175	0,0315	0,0000	0,0000	0,0000	0,2326	0,0000	0,5553	0,0631			-2,0	-3,0		
Camelina sativa ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0540	0,0260	0,0025	0,0140	0,0000	0,1430	0,0290	0,1430	0,3840	C20:1	0,1680	4,0	-8,0	-4,0	Fröhlich, A.; Rice, B.
Jatropha oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1420	0,0690	0,0000	0,0000	0,0000	0,4310	0,0000	0,3440	0,0000	C16:1	0,0140	4,0			Sarin, R. et al.
Pongamia (Karanja) oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0980	0,0620	0,0000	0,0000	0,0000	0,7220	0,0000	0,1180	0,0000			4,0			
Sunfloweroil ME	0,0000	0,0000	0,0050	0,0020	0,0480	0,0570	0,0040	0,0000	0,0000	0,2060	0,0000	0,6620	0,0080	C16:1	0,0080	4,0			
Soybeanoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,1100	0,0400	0,0030	0,0010	0,0000	0,2340	0,0000	0,5320	0,0780	C16:1	0,0010	4,0			
Palmoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4030	0,0310	0,0000	0,0000	0,0000	0,4340	0,0000	0,1320	0,0000			16,0			
Milkweedoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0590	0,0230	0,0020	0,0000	0,0000	0,3480	0,0000	0,4870	0,0120	C16:1	0,0680	-1,0	-6,4		Holser, R.A. et al.
Soybeanoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1290	0,0370	0,0030	0,0000	0,0000	0,2220	0,0000	0,5290	0,0790	C16:1	0,0010	1,5	0,4		

⁹⁷ Dmytryshyn, S.L.; Dalai, A.K.; Chaudhari, S.T.; Mishra, H.K.; Reaney, M.J.: Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation of their diesel additive properties; Bioresource Technology 92 (2004) 55-64. [17]

⁹⁸ Tang, H.; De Guzman, R. C.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S.: Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4°C; JAOCS (2008) 85:1 173-1182. [50]

⁹⁹ Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.: Biodiesel Production from high FFA rubber seed oil; Fuel 84 (2005) 335 - 340. [41]

¹⁰⁰ Fröhlich, A.; Rice, B.: Evaluation of Camelina sativa oil as feedstock for biodiesel production; Industrial crops and products 21 (2005) 25-31. [23]

¹⁰¹ Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R. K.: Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia; Fuel 86 (2007) 1365 - 1371. [47]

¹⁰² Holser, R. A.; Harry-O'Kuru, R.: Transesterified milkweed (Asclepias) seed oil as a biodiesel fuel; Fuel 85 (2006) 2106 - 2110. [27]

Tabelle 30: Literaturwerte – Fettsäuremuster und CFPP, CP bzw. PP Analysenwerte (2/2)^{103 104 105 106 107 108}

Fettsäuremethylester (Absolutwerte)	C 8:0	C 10:0	C 12:0	C 14:0	C 16:0	C 18:0	C 20:0	C 22:0	C 24:0	C 18:1	C 22:1	C 18:2	C 18:3	Sonstige	CP [°C]	PP [°C]	CFPP [°C]	Quelle:
Soybean oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1081	0,0454	0,0000	0,0000	0,0000	0,2496	0,0000	0,5066	0,0000	others	0,0870	1	0	Tat, M.E. et al.
HO Soybean oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,034	0,029	0,0000	0,0000	0,0000	0,8530	0,0000	0,0260	0,0000	others	0,0580	-5	-9	
Linseedoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,067	0,037	0,0000	0,0000	0,0000	0,2170	0,0000	0,1580	0,5210	others	0,0000	-5		Imahara, H. et al.
Saffloweroil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,064	0,022	0,0000	0,0000	0,0000	0,1390	0,0000	0,7600	0,0020	others	0,0130	-6		
Sunfloweroil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,061	0,042	0,0000	0,0000	0,0000	0,2400	0,0000	0,6350	0,0040	others	0,0180	1		
Rapeseedoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,043	0,019	0,0000	0,0000	0,0000	0,6150	0,0000	0,2060	0,0830	others	0,0310	-6		
Soybeanoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,107	0,032	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,0000	0,5330	0,0540	others	0,0250	-1		
Oliveoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,107	0,026	0,0000	0,0000	0,0000	0,7870	0,0000	0,0580	0,0070	others	0,0150	-5		
Palmoil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,395	0,041	0,0000	0,0000	0,0000	0,4320	0,0000	0,1060	0,0020	others	0,0240	10		
Beef Tallow ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,239	0,175	0,0000	0,0000	0,0000	0,4390	0,0000	0,0230	0,0010	others	0,1230	13		
Palm oil ME	0,0000	0,0000	0,003	0,0080	0,443	0,05	0,0000	0,0000	0,0000	0,3910	0,0000	0,1010	0,0000	C16:1	0,0020	9		Obibuzor, J.U. et al.
Jatropha oil ME (solvent extracted)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,158	0,067	0,0000	0,0000	0,0000	0,4210	0,0000	0,3410	0,0020	C16:1,C17:0,C17:1	0,0100	1,9		Makkar, H. et al.
Jatropha oil ME (cold pressed)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0010	0,153	0,068	0,0010	0,0000	0,0000	0,4210	0,0000	0,3450	0,0020	C16:1,C17:0,C17:1	0,0110	2,2		
Jatropha oil ME (non toxic)	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020	0,12	0,064	0,0010	0,0000	0,0000	0,3680	0,0000	0,4360	0,0010	C16:1,C17:0,C17:1	0,0080	0,6		
Soybean oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1039	0,0439	0,0000	0,0000	0,0000	0,2317	0,0000	0,5319	0,0768				-3	Jeong, G.-T. et al.
Rapeseed oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0539	0,019	0,0000	0,0000	0,0000	0,5600	0,0000	0,2396	0,1232				-6	
Palm oil ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,405	0,0529	0,0000	0,0000	0,0000	0,4126	0,0000	0,1088	0,0036				9	
Lard ME	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2652	0,1219	0,0000	0,0000	0,0000	0,4485	0,0000	0,1259	0,0155				8	
Soyoil ME-A	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,112	0,043	0,0000	0,0000	0,0000	0,2260	0,0000	0,5120	0,0990	others	0,0080	-1	-2	Dunn, R.O.
Soyoil ME-B	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,129	0,055	0,0000	0,0000	0,0000	0,2450	0,0000	0,4560	0,0800	others	0,0350	1	-1	
Soyoil ME-C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,117	0,043	0,0000	0,0000	0,0000	0,2480	0,0000	0,5080	0,0840				-2	-4
Soyoil ME-D	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,107	0,036	0,0000	0,0000	0,0000	0,2280	0,0000	0,5550	0,0750				0	-2

¹⁰³ Tat, M.E.; Wang, P.S.; Van Gerpen, J.; Clemente, T.E.: Exhaust Emissions from an Engine fueled with Biodiesel from High-Oleic Soybeans; J.Am.Oil Chem Soc (2007) 84:865 - 869. [52]

¹⁰⁴ Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S.: Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition; Fuel 85 (2006) 1666 - 1670. [28]

¹⁰⁵ Obibuzor, J. U.; Abigor, R. D.; Okiy, D. A.: Recovery of Oil via Acid-Catalyzed Transesterification; JAOCS, Vol. 80, no.1 (2003) page 77-80. [37]

¹⁰⁶ Makkar, H.; Maes, J.; De Greyt, W.; Becker, K.: Removal and Degradation of Phorbol Esters during Pre-treatment and Transesterification of Jatropha curcas Oil; JAOCS, (2009) 86: 173-181. [35]

¹⁰⁷ Jeong, G.-T.; Park, J.-H.; Park, S.-H.; Park, D.-H.: Estimating and Improving Cold Filter Plugging Points by Blending Biodiesel with Different Fatty Acid Contents; Biotechnology and Bioprocess Engineering 2008, 13: 505-510. [30]

¹⁰⁸ Dunn, R. O.: Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel); JAOCS, Vol. 79, no. 9 (2002), 915 – 920. [19]

Die Daten des Fettsäuremusters der einzelnen Biodieselproben wurde für die Errechnung der jeweiligen Werte des CFPP, des CP bzw. PP herangezogen. Anschließend wurden die gemessenen den errechneten Werten gegenübergestellt. Die entsprechenden Grafiken (Abbildung 34 bis 36) sind eingefügt, da man sich so einen raschen Überblick machen kann. Die Tabelle mit den einzelne Werten ist im Anhang angeführt.

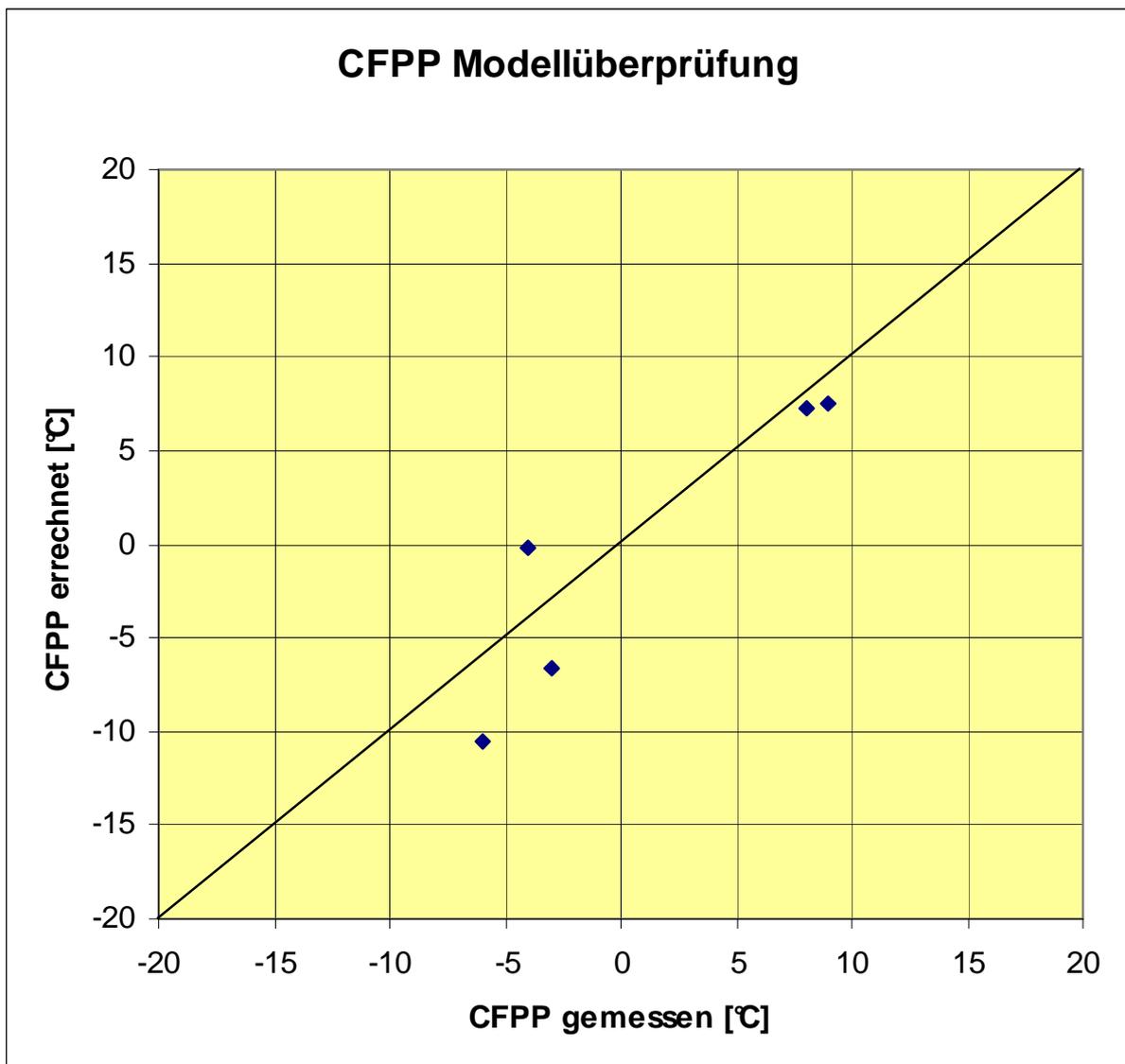


Abbildung 34: Literaturwerte $CFPP_{\text{gemessen}}$ versus $CFPP_{\text{errechnet}}$

Beim CFPP standen nur 5 Literaturwerte zur Verfügung. Der CFPP wird zu Beschreibung der Kalttemperatureigenschaften von Kraftstoffen vor allem in Europa verwendet. Von den Literaturwerten weisen vier höhere Analysenwerte als die errechneten Ergebnisse aus. Die beiden über 0°C liegenden Messwerte stimmen rela-

tiv gut mit den errechneten Werten überein. Im negativen Temperaturbereich sind Unterschiede zwischen den beiden Werten von bis zu 5°C erkennbar.

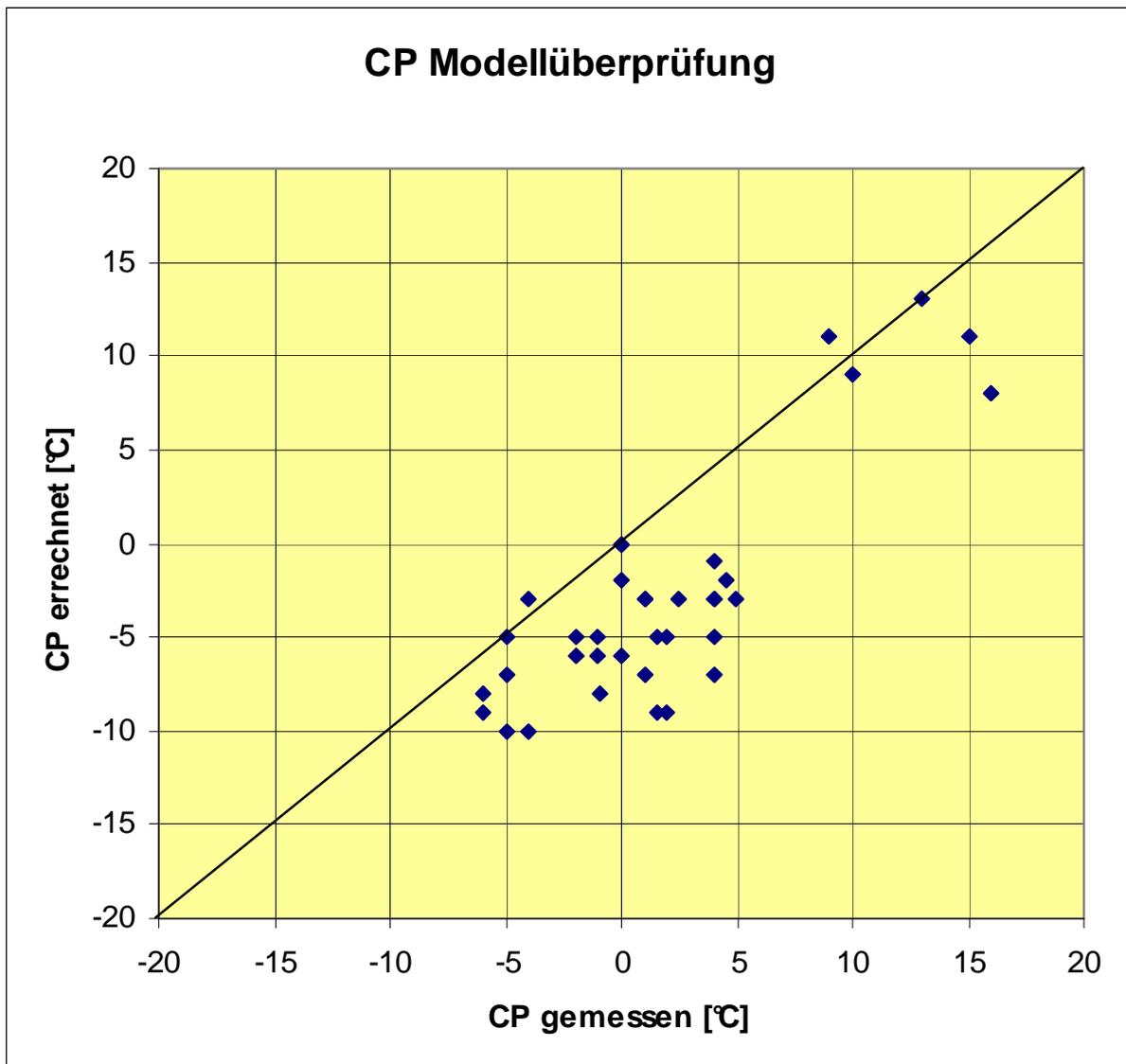


Abbildung 35: Literaturwerte CP_{gemessen} versus $CP_{\text{errechnet}}$

Für den Vergleich der CP Analysenwerte mit den auf der Basis der Regressionsgleichung errechneten CP-Werten standen Daten von 36 verschiedenen Biodieselp Proben zur Verfügung (Abbildung 35). Zwei Datenpunkte weisen höhere Rechenwerte als Analysenwerte auf und drei Werte entsprechen einander. Die restlichen 31 Datenpunkte zeigen höhere Analysenwerte als die errechneten Ergebnisse. Die Abweichungen sind teilweise beträchtlich. Als Grund für diese großen Abweichungen ist die möglicherweise schlecht erkennbare „erste Trübung“ bei den FAME-Proben zu nennen. Weiters kann auch eine schlechte Kraftstoffqualität – viele dieser Biodieselp Proben

ben wurden mit einfachen nicht optimierten Labormethoden hergestellt – Ursache für Kristallisationskeime sein, die zu höheren CP-Messwerten als auf Basis des Fettsäuremusters errechneten CP-Werten führen.

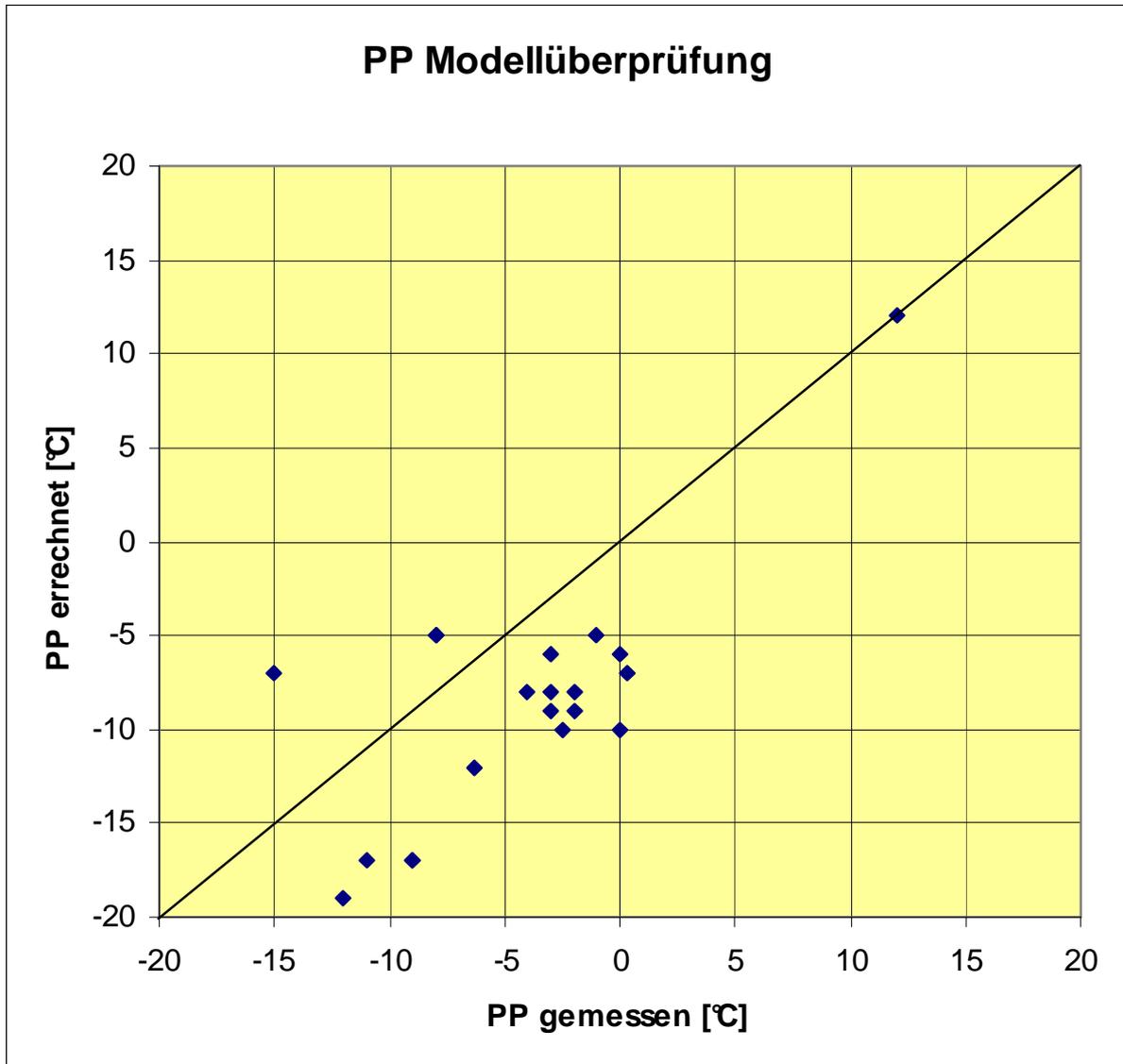


Abbildung 36: Literaturwerte PP_{gemessen} versus $PP_{\text{errechnet}}$

Zwei errechnete PP Werte liegen über den dazugehörigen PP-Analysewerten, einer direkt auf der „Übereinstimmungslinie“. Der Großteil der Analysenwerte zeigt höhere Werte als die mittels des Modells errechneten PP-Werte, wobei eine gewisse Parallelausrichtung feststellbar ist. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Bestimmung des PP nach Norm in 3°Grad –Stufen erfolgt und somit relativ große Sprünge beobachtet werden.

17. Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Das Kalttemperaturverhalten von Kraftstoffen ist ein wesentlicher Parameter zur Beurteilung der Einsatzgrenzen. Die drei am meisten eingesetzten Parameter zur Charakterisierung dieser Eigenschaft sind der Cold Filter Plugging Point, der Cloud Point und der Pour Point. Die in Normen festgelegte Vorgangsweise wurde in am Markt verfügbaren automatisch arbeitenden Analysegeräten umgesetzt. Die Apparatur zur Cloud und Pour Point Bestimmung ist meist in einem Gerät integriert.

In den ersten Biodieselnormen war das Kalttemperaturverhalten meist noch gar nicht genormt, die natürlichen Eigenschaften von Rapsölmethylester mit einem CFPP von rund -10°C wurden als gegeben angenommen. In nachfolgenden nationalen und internationalen Normen sind zum Teil Grenzwerte hinsichtlich des Kalttemperaturverhaltens zu finden. Die Festlegung der entsprechenden Grenzwerte (meist CFPP) erfolgt nicht in der europäischen Biodieselnorm sondern in den nationalen Anforderungen für Kraftstoffe. Die einzuhaltenden Grenzwerte sind als Ergänzung in den nationalen Normen dieses europäischen Standards definiert.

Eine relativ einfache Maßnahme zur Verbesserung der Kalttemperatureigenschaften von FAME stellt die Zumischung von Kohlenwasserstoffen dar. Durch eine Zugabe von bis zu 30 % Kerosin zu Rapsölmethylester werden CFPP Werte von unter -20°C erreicht. Ein anderer Weg ist die Additivierung von FAME. Auf dem Markt verfügbare Additive zeigen speziell bei Palmölmethylester zum Teil nur eine sehr geringe Wirkung. Dies mag auch mit dem geringen Anteil an ungesättigten FAME zusammenhängen.

Aus der Beilsteindatenbank wurden die Schmelzpunkte der reinen FAME erhoben. Aus den zum Teil je FAME sehr umfangreichen Literaturangaben wurden Mittel- und Medianwerte errechnet und dargestellt. Mit zunehmender Kettenlänge steigt der Schmelzpunkt an, mit zunehmender Anzahl an Doppelbindungen nimmt er dramatisch ab. Aus früheren Untersuchungen von sehr unterschiedlichen FAME zeigte sich, dass das Fettsäuremuster einen großen Einfluss auf die Kalttemperatureigenschaften des Kraftstoffes hat.

Das Abkühlen von Pflanzenöl und das anschließende Abtrennen von hochschmelzenden Bestandteilen, die sogenannte Winterisierung, ist ein seit langem bekannter und praktizierter Ölraffinationsschritt. Diese Methode kann auch bei Fettsäuremethylestern angewandt werden. Es kommt zum Auskristallisieren von vor allem gesättigten FAME, die flüssige abgetrennte Fraktion hat ein deutlich verändertes Fettsäuremuster. Aufbauend auf diesen Versuchen wurde ein österreichisches Patent angemeldet und erhalten. Die Winterisierung entweder des Rohstoffes oder des FAME wird auch in neueren Publikationen beschrieben. Der Nachteil ist, dass zur bezüglich Kalttemperaturverhalten verbesserten „Winterfraktion“ eine „Sommerfraktion“ hergestellt wird, für die eine sinnvolle Verwertung und Abnahme gefunden werden muss.

Für die Entwicklung des statistischen Modells wurden in Summe 102 verschiedene Fettsäuremethylester im Labor oder in der Pilotanlage hergestellt oder als Praxisproben den Kalttemperaturuntersuchungen unterzogen. Die dafür eingesetzten Rohstoffe stammen aus verschiedenen Regionen der Welt. Im ersten Schritt wurden auf der Basis der Beilstein-Daten durchschnittliche Schmelzpunkte der Mischungen errechnet und den gemessenen Werten von CFPP, CP und PP gegenübergestellt. Die Regressionen zwischen den Analysewerten von CFPP, CP und PP und dem jeweiligen kalkulierten Schmelzpunkt (MP_{calc}) der untersuchten Biodieselproben sind speziell bei CFPP und CP sehr schwach ausgeprägt und daher für eine sinnvolle Vorhersage ungeeignet.

Anschließend wurden die gesamten Fettsäuremusterwerte einer multiplen Regression unterzogen, um allfällige Zusammenhänge mit den Untersuchungsergebnissen von CFPP, CP und PP zu ermitteln. Das höchste Bestimmtheitsmaß wurde für die multiple Regression zwischen dem Fettsäuremuster und den entsprechenden gemessenen Erstarrungspunkten (PP) erhalten. Die verschiedenen Modelle wurden zum Abschluss mit Literaturwerten überprüft. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Regressionsgleichungen für CFPP, CP und PP ermöglichen eine rasche Abschätzung der Kalttemperatureigenschaften von FAME auf Basis des Fettsäuremusters. Bei extremen Abweichungen des Fettsäuremusters von den in die Untersuchung aufgenommenen FAME leidet die Vorhersagegenauigkeit.

18. Literatur

[1] American Oil Chemists' Society: Official Methods and Recommended Practice; Method Cd 1c-85: Calculation of Iodine value, Fifth Edition, Second Printing, 2003.

[2] Arrêté du 20 décembre 1993 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile de colza dans le gazole et le gazole grand froid. Journal Officiel de la République Française. NOR: INDH9300899A; (20 December 1993).

[3] Arrêté du 9 août 1994 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile de colza dans le fioul domestique. Journal Officiel de la République Française. NOR: INDH9400934A (9 August 1994).

[4] Arrêté du 28 août 1997 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) dans le gazole et le gazole grand froid. Journal Officiel de la République Française. NOR: ECOI9700509A (28 August 1997).

[5] Arrêté du 28 août 1997 relatif aux conditions d'incorporation d'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) dans le fioul domestique. Journal Officiel de la République Française. NOR: ECOI9700508A (28 August 1997).

[6] Bacovsky, D.; Prankl, H.; Rathbauer, J.; Wörgetter, M.: Local and innovative Biodiesel: Final Report, FJ-BLT (ISBN-13: 978-3-902451-02-6) 2006.

[7] Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Volume 1: Edible Oil and Fat Products: Chemistry, Properties, and Health Effects, A. John Wiley & Sons, Inc., ISBN 0 471 38552 2, 2005.

[8] Beilstein Data: Copyright (c) 1988-2006, Beilstein Institut zur Foerderung der Chemischen Wissenschaften licensed to Beilstein GmbH and MDL Information Systems GmbH. All rights reserved.

[9] Bockisch, M.: Nahrungsfette und -öle, Eugen Ulmer Verlag, ISBN 3 8001 5817 5; 1993.

[10] Chimec S.p.A.: Sicherheitsdatenblatt Chimec 6830, ohne Jahr.

[11] Chiu, C.-W.; Schumacher, L. G.; Suppes, G. J.: Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend; Biomass and Bioenergy 27 (2004) 485 – 491.

[12] Clariant GmbH: Sicherheitsdatenblatt Dodiflow 5305, Fließverbesserer für Fettsäuremethylester / Biodiesel, Dezember 2004.

[13] Clariant GmbH: Sicherheitsdatenblatt Dodiflow 5603, Fließverbesserer für Fettsäuremethylester / Biodiesel, September 2005.

[14] RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG, 2009.

- [15] Costenoble, O.; Cahill, B.; Hernderson, P.: Conclusions of the Biodiesel Workshop; International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels.
- [16] De Greyt, W.; Maes, J.; Soragna, F.; Kellens, M.: Processing Pathways to an Improved Yield and Quality of Biodiesel from Vegetable Oils and Animal Fats (De Smet-Ballestra); Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007.
- [17] Dmytryshyn, S.L.; Dalai, A.K.; Chaudhari, S.T.; Mishra, H.K.; Reaney, M.J.: Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation of their diesel additive properties; *Bioresource Technology* 92 (2004) 55 - 64.
- [18] Dunn, R. O.: Cold Weather Properties and Performance of Biodiesel (Page 83ff); in Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J.: *The Biodiesel Handbook*; AOCS Press, (ISBN 1-893997-79-0); 2004.
- [19] Dunn, R.O.: Effect of Oxidation Under Accelerated Conditions on Fuel Properties of Methyl Soyate (biodiesel); *JAOCS*, Vol. 79, no. 9 (2002), 915 - 920.
- [20] Dunn, R. O.; Shockley, M. W.; Bagby, M. O.: Improving the Low-Temperature Properties of Alternative Diesel Fuels: Vegetable Oil-Derived Methyl Esters, *JAOCS* 73, 1719 – 1728 (1996).
- [21] Eibensteiner, E.: Rapsölmethylester – Untersuchungen zur Verbesserung des Kälteverhaltens und weiterer Eigenschaften; Dissertation, FICHTE, TU Wien, 1995.
- [22] EU Directive 2003/30/EC of the European Parliament and of the Council of 8 May 2003 on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.
- [23] Fröhlich, A.; Rice, B.: Evaluation of Camelina sativa oil as feedstock for biodiesel production; *Industrial crops and products* 21 (2005) 25-31.
- [24] Fuel Additives Technological Unit: Fuel Additives Applications, Chimec S.p.A., ohne Jahr.
- [25] González Gómez, M. E.; Howard-Hildige, R.; Leahy, J. J.; Rice, B.: Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve the cold temperature fuel properties; *Fuel* 81 (2002), 33-39.
- [26] <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>, 090131
- [27] Holser, R. A.; Harry-O´Kuru, R.: Transesterified milkweed (Asclepias) seed oil as a biodiesel fuel; *Fuel* 85 (2006) 2106 - 2110.
- [28] Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S.: Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition; *Fuel* 85 (2006) 1666 - 1670.
- [29] Infineum R 408, Sicherheitsdatenblatt, 25. Jänner 2006.

- [30] Jeong, G.-T.; Park, J.-H.; Park, S.-H.; Park, D.-H.: Estimating and Improving Cold Filter Plugging Points by Blending Biodiesel with Different Fatty Acid Contents; *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2008, 13: 505 - 510.
- [31] Krammer, K.; Prankl, H.: Untersuchung des Start- und Betriebsverhaltens von Fahrzeugen und Maschinen beim Betrieb mit Winter-Biodiesel, Interner Bericht der BLT, 1996.
- [32] Landells, R.; Harold, St.; Grill, R.: Fuel Additives for Biodiesel, (Lubrizol), page 191ff, in *Proceedings of International Conference on Standardization and Analysis of BIODIESEL, FICHTE (Ed.)*, ISBN 3 9014 5701 1, Vienna 1996.
- [33] Linder, H.: Erzeugung und Einsatz von Biodiesel aus tierischen Fetten (FME) – Unter besonderer Berücksichtigung der ökologischen Wirkungen; ISSN 1435-6201, Hamburg 2007.
- [34] Linetronic Technologies SA: Bedienungsanleitung, „Newlab 200/1300/2, Cold Filter Plugging Point, Cloud Point – Pour Point, ohne Jahr.
- [35] Makkar, H.; Maes, J.; De Greyt, W.; Becker, K.: Removal and Degradation of Phorbol Esters during Pre-treatment and Transesterification of *Jatropha curcas* Oil; *JAOCS*, (2009) 86: 173 - 181.
- [36] Müller, M.; Pokits, B., Mittelbach, M.: Biodiesel und Rinderwahn, Vortrag beim Workshop „Treibstoffe der Zukunft“, 16. November 2004, Graz.
- [37] Obibuzor, J. U.; Abigor, R. D.; Okiy, D. A.: Recovery of Oil via Acid-Catalyzed Transesterification; *JAOCS*, Vol. 80, no.1 (2003) page 77-80.
- [38] Österreichisches Patent Nr. 404137: Verfahren zur Trennung von Fettsäureesternmischen, 25. August 1998.
- [39] Prankl, H.; Krammer, K.; Rathbauer, J.; Bachler, A.; Eibensteiner, E.; Schindlbauer, H.: Startability and Operability Tests with Special Winter-Biodiesel; *International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel; Proceedings*, Page 168 ff; 6./7. November 1995, Wien.
- [40] Prankl, H.; Körbitz, W.; Mittelbach, M.; Wörgetter, M.: Review on Biodiesel - Standardization World-wide, May 2004.
- [41] Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.: Biodiesel Production from high FFA rubber seed oil; *Fuel* 84 (2005) 335 - 340.
- [42] Rao, Y. P.: Biofuels Standards and Regulations in India; Präsentation bei der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels.
- [43] Rathbauer, J.: Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as Special Winter Fuel; in *Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry; Proceedings of the 8th European Biomass Conference*, 3-5 October 1994, Vienna, Page 1174 - 1177.

- [44] Rathbauer, J.; Bachler, A.: Physical Properties of Vegetable Oil Methyl Esters; International Conference on Standardisation and Analysis of Biodiesel; Proceedings, Page 177 ff; 6./7. November 1995, Wien.
- [45] Rathbauer, J.; Zeller, R.; Bachler, K.: Local and Innovative Biodiesel – Selected Properties of different FAME; Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007.
- [46] Rathbauer, J.; Zeller, R.; Putschögl, A.; Bachler, K.; Hutter, M.: Endbericht Local and Innovative Biodiesel; FAME Production and Lab Analysis; FJ-BLT, März 2006.
- [47] Sarin, R.; Sharma, M.; Sinharay, S.; Malhotra, R. K.: Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia; Fuel 86 (2007) 1365 - 1371.
- [48] Soriano Jr., N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M.: Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel; Fuel 85 (2006), 25 - 31.
- [49] SPSS 14, Das mitp-Standardwerk, ISBN-10: 3-8266-1634-0, S 398, Redline GmbH, Heidelberg, 2006.
- [50] Tang, H.; De Guzman, R. C.; Salley, S. O.; Ng, K. Y. S.: Formation of Insolubles in Palm Oil-, Yellow Grease-, and Soybean Oil-Based Biodiesel Blends After Cold Soaking at 4°C; JAOCS (2008) 85:1173 - 1182.
- [51] Tao, B. Y.: Production of Fractionated Cold Flow Biodiesel by Urea Fractionation; Vortrag beim International Congress on Biodiesel der AOCS, Wien, 5. – 7. November 2007.
- [52] Tat, M. E.; Wang, P. S.; Van Gerpen, J. H.; Clemente, T. E.: Exhaust emissions from an engine fueled with Biodiesel from High-Oleic Soybeans; JAOCS (2007), 84: 865 – 869.
- [53] Thepkhun, P.: Biofuels Standards & Regulations in Thailand, Präsentation bei der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels.
- [54] Wimmer, T.: Verfahren zur Fraktionierung von Fettsäureestergemischen; European Patent EP 0 619 362 A 2 (1994); zitiert in Mittelbach, M.; Renschmidt, C.: Biodiesel – The Comprehensive Handbook, ISBN 3-200-00249-2; 2004.
- [55] Wippl, J.: Untersuchungen über das Kaltstartverhalten von Traktoren beim Betrieb mit Rapsölmethylester; Abschnitt VII in Wörgetter, M. et al.: Pilotprojekt Biodiesel Teil 1, Forschungsberichte der Bundesanstalt für Landtechnik, Heft 25, Dezember 1991.

Direkte Kommunikation:

- [56] Graham Balfour, Industry Liaison - Fuels, Infineum UK Ltd., Persönliche Mitteilung auf der International Conference on Biofuels Specifications, 27th – 28th February 2007, Brussels.

[57] Dr. Jens Haupt, AGQM, Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V., Emailkommunikation, 14. Juni 2006.

[58] Dr. Markus Hutter, IMU, Projektkommunikation, 17. Oktober 2005.

[59] Prof. L. P. Ramos, Universidade Federal do Paraná: Biodiesel Standardization in Brazil. March 2004.

Normen:

[60] ASTM D 2500 – 05: Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products.

[61] ASTM D 6751 – 02: Standard Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels. February 2002.

[62] ASTM D 6751 – 08: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B 100) for Middle Distillate Fuels. 2008.

[63] ASTM D 97-04: Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.

[64] Australian Biodiesel Standard (Sept. 2003)
<http://www.deh.gov.au/atmosphere/biodiesel/index.html>. 040429

[65] CSN 65 6507: Biopalivo pro vznětové motory. METHYLESTERY ŘEPKOVÉHO OLEJE. Technické požadavky (November 1994).

[66] CSN 65 6507: Biopalivo pro vznětové motory. Methylestery řepkového oleje. Technické požadavky (August 1998).

[67] CSN 65 6508: Motorová paliva - Palivo pro vznětové motory s obsahem methylesterů řepkového oleje (August 1998).

[68] CSN 65 6509: Motorová paliva - Palivo pro vznětové motory s obsahem methylesterů řepkového oleje do 5 % - Technické požadavky a metody zkoušení (September 1998).

[69] DIN V 51606: Dieselkraftstoff aus Pflanzenölmethylester (PME). Mindestanforderungen. Juni 1994.

[70] DIN E 51606: Flüssige Kraftstoffe - Dieselkraftstoff aus Fettsäuremethylester (FAME); Mindestanforderungen. September 1997.

[71] EN 116: 1997-11-01 Dieselkraftstoffe und Haushaltsheizöle – Bestimmung des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit.

[72] EN 14213: Heating fuels- Fatty acid methyl esters (FAME) – Requirements and test methods. July 2003.

- [73] EN 14214: Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods. July 2003.
- [74] ISO 3015:1992-08-15 Petroleum products - Determination of cloud point.
- [75] ÖNORM EN 14214: 2009-03-01 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren.
- [76] ÖNORM EN 23015: 1994-05-01 Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Cloud-points (ISO 3015:1992)
- [77] PS 121 – 99: Provisional Specification for Biodiesel Fuel (B 100) Blend Stock for Distillate Fuels. September 1999.
- [78] SS 15 54 36. Motorbränslen – Vegetabiliska fettsyrametylestrar – Krav och provningsmetoder. 1996-11-27.
- [79] UNI 10635: 1997: Esteri metilici di oli vegetabili (biodiesel). Caratteristiche chimico-fisiche.
- [80] UNI 10946: 2001: Automotive fuels – Fatty acid methyl ester (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods.
- [81] UNI 10947:2001: Heating oils – Fatty acid methyl esters (FAME) – Requirements and test methods.
- [82] Vornorm ÖNORM C 1190: 1991-02-01 Kraftstoffe – Dieselmotoren; Rapsölmetylester; Anforderungen.
- [83] Vornorm ÖNORM C 1190: 1995-01-01 Kraftstoffe - Dieselmotoren; Rapsölmetylester; Anforderungen.
- [84] Vornorm ÖNORM C 1191: 1997-07-01 Kraftstoffe - Dieselmotoren; Fettsäuremethylester; Anforderungen.

19. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Allgemeiner Aufbau der CFPP-Apparatur.....	10
Abbildung 2: Präzision des Temperaturgrenzwertes der Filtrierbarkeit (CFPP).....	11
Abbildung 3: Filtereinheit des CFPP-Gerätes beim Anwärmen nach der Bestimmung.....	12
Abbildung 4: Kälteverhalten von Biodiesel	13
Abbildung 5: CFPP versus Anteil gesättigte Fettsäuremethylester.....	14
Abbildung 6: CFPP versus Anteil an gesättigten FAME	15
Abbildung 7: CFPP versus Iodzahl der FAME	16
Abbildung 8: Prüfkopf für CP und PP-Bestimmung	18
Abbildung 9: CFPP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen....	31
Abbildung 10: CFPP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	32
Abbildung 11: CFPP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	32
Abbildung 12: CFPP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	33
Abbildung 13: CP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	34
Abbildung 14: CP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	35
Abbildung 15: CP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	35
Abbildung 16: CP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	36
Abbildung 17: PP von RME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	37
Abbildung 18: PP von Sojaöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	38
Abbildung 19: PP von Palmöl-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	39
Abbildung 20: PP von Palmolein-ME mit verschiedenen Additiven und Konzentrationen	39
Abbildung 21: Auswirkung von ozonisiertem Öl auf den CP und PP verschiedener FAME	40
Abbildung 22: Schmelzpunkte verschiedener FME versus ihrer C-Kettenlänge.....	43
Abbildung 23: Ablaufschema der trockenen Fraktionierung	49
Abbildung 24: Winter- und Sommerfraktion nach der Auftrennung.....	50
Abbildung 25: 10 Liter Laborumesterungsanlage FJ-BLT	53

Abbildung 26: Elemente eines Boxplots	58
Abbildung 27: Boxplots der einzelnen FAME (1/4)	59
Abbildung 28: Streudiagramm und Regressionsfunktionen $MP_{\text{calc}} - CFPP [^{\circ}C]$	64
Abbildung 29: Streudiagramm und Regressionsfunktionen $MP_{\text{calc}} - CP [^{\circ}C]$	66
Abbildung 30: Streudiagramm und Regressionsfunktionen $MP_{\text{calc}} - PP [^{\circ}C]$	68
Abbildung 31: $CFPP_{\text{gemessen}}$ versus $CFPP_{\text{errechnet}}$	71
Abbildung 32: CP_{gemessen} versus $CP_{\text{errechnet}}$	74
Abbildung 33: PP_{gemessen} versus $PP_{\text{errechnet}}$	77
Abbildung 34: Literaturwerte $CFPP_{\text{gemessen}}$ versus $CFPP_{\text{errechnet}}$	81
Abbildung 35: Literaturwerte CP_{gemessen} versus $CP_{\text{errechnet}}$	82
Abbildung 36: Literaturwerte PP_{gemessen} versus $PP_{\text{errechnet}}$	83

20. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Biodieselnormen 1991 – 1995	20
Tabelle 2: Biodieselnormen 1996 – 1997	21
Tabelle 3: Biodieselnormen 1998 – 2001	22
Tabelle 4: Biodieselnormen im Jahr 2004.....	23
Tabelle 5: CP, PP, LTFT bei Sojaöl-ME – DK Mischungen	25
Tabelle 6: RME – Kerosinmischungen und CFPP	26
Tabelle 7: Pour point Depressants in RME.....	27
Tabelle 8: CP und PP bei additiviertem Sojaöl-ME.....	28
Tabelle 9: Wirkung von Additiven auf das Kalttemperaturverhalten von Camelinaöl-ME	28
Tabelle 10: CFPP von FAME mit verschiedenen Additiven	31
Tabelle 11: CP von FAME mit verschiedenen Additiven	34
Tabelle 12: PP von FAME mit verschiedenen Additiven.....	37
Tabelle 13: Übersicht über die Schmelzpunkte der FAME (Beilstein Datenbank) ...	42
Tabelle 14: Fettsäuremuster und Iodzahl verschiedener Biodieselp Proben	44
Tabelle 15: Kinematische Viskosität von PÖMEs bei verschiedenen Temperaturen	45
Tabelle 16: Sojaölmethylester – FSM, CP, PP	45
Tabelle 17: Fettsäuremuster RME / WinterRME.....	47
Tabelle 18: Fettsäuremuster von Sojaöl-ME und winterisiertem Sojaöl-ME	48
Tabelle 19: Fettsäuremuster, Iodzahl und CFPP, CP, PP	51
Tabelle 20: Biodieselp Proben (FSM, IZ, CFPP, CP, PP, MP_{calc})	55
Tabelle 21: Regression MP_{calc} – CFPP	63
Tabelle 22: Regression MP_{calc} – CP	65
Tabelle 23: Regression MP_{calc} – PP	67
Tabelle 24: Multiple Regression: FSM – CFPP	69
Tabelle 25: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – CFPP)	70
Tabelle 26: Multiple Regression: FSM – CP	72
Tabelle 27: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – CP)	73
Tabelle 28: Multiple Regression: FSM – PP	75
Tabelle 29: Multiple Regression: Koeffizienten (FSM – PP)	76
Tabelle 30: Literaturwerte – Fettsäuremuster und CFPP, CP bzw. PP Analysenwerte	79

21. Anhänge

21.1. Beilstein Recherche „FAME Melting Points“

C 8:0 FAME (octanoic acid methyl ester, Octansaeure-methylester)

Melting Point 1-4 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q44 hit 1, BRN 1752270 C 8:0 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
-36.7				3874227; Journal; Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
-36.95				6461627; Journal; Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN; 49; 4; 2004; 1036 - 1042.
-37			Handbook	1185609; Journal; Scott et al.; IECHAD; Ind. Eng. Chem.; 44; 1952; 172,174.
				1115304; Journal; Cahours; Demarcay; BSCFAS; Bull. Soc. Chim. Fr.; <2>34; 1880; 481.
-40 - -41			Handbook	1114938; Journal; Haller; Youssoufian; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 143; 1906; 805.

C 10:0 FAME (decanoic acid methyl ester, Decansaeure-methylester)

Melting Point 1-5 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q16 hit 1, BRN 1759170 C10:0 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
-11 - -10			Handbook	1154785; Journal; Soerensen; Stene; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; 549; 1941; 90.
-12.75				3874227; Journal; Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
-12.82				6461627; Journal; Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN; 49; 4; 2004; 1036 - 1042.
-13.34			Handbook	1185609; Journal; Scott et al.; IECHAD; Ind. Eng. Chem.; 44; 1952; 172,174.
-18			Handbook	1114938; Journal; Haller; Youssoufian; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 143; 1906; 805.

C 12:0 FAME (dodecanoic acid methyl ester, Laurinsaeure-methylester)

Melting Point 1-10 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q17 hit 1, BRN 1767780 C 12:0 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
7				3874539; Journal; Kimura et al.; BCSJA8; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 38; 1965; 602,604.
5.03				6461627; Journal; Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN; 49; 4; 2004; 1036 - 1042.
5.3				5864640; Journal; Gaikwad, B. R.; Subrahmanyam, V. V. R.; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN; 62; 7; 1985; 513-515.
5.06				3874227; Journal; Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
4.8				4540002; Journal; Allegra et al.; JCSPAC; J. Chem. Soc. B; 1967; 1020,1021.
4.5				4188139; Journal; Komori et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 37; 1960; 468.
5			Handbook	1114938; Journal; Haller; Youssoufian; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 143; 1906; 805.
4.8			Handbook	1153006; Journal; Ford-Moore; Phillips; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 53; 1934; 855.
4.7 - 5.1				3874601; Journal; Davies; Kybett; TFSOA4; Trans. Faraday Soc.; 61; 1965; 1893,1896.
5 - 6				3874446; Journal; Klykow et al.; JOCYA9; J. Org. Chem. USSR (Encl. Transl.); 2; 1966; 1751; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1782.

C 14:0 FAME (tetradecanoic acid methyl ester, Myristinsäure-methylester)

Melting Point 1-14 (Beilstein PlusReactions (2006/04):Substances:Q21 hit 1, BRN 1773739 C 14:0 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
			Decomp.at:>205 degreeC. Handbook	<u>1152897; Journal: Althouse; Triebold; IENAAD; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.; 16; 1944; 606.</u> <u>1152895; Journal: Bonhorst; Althouse; Triebold; IECHAD; Ind. Eng. Chem.; 40; 1948; 2381.</u>
19.1				<u>3874227; Journal: Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.</u>
19	ethanol		Handbook	<u>1115937; Journal: Bull; CHBEAM; Chem. Ber.; 39; 1906; 3573.</u>
18.99				<u>6461627; Journal: Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN; 49; 4; 2004; 1036 - 1042.</u>
18.7				<u>5864640; Journal: Gaikwad, B. R.; Subrahmanyam, V. V. R.; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN; 62; 7; 1985; 513-515.</u>
18			Handbook	<u>1114938; Journal: Haller; Youssoufian; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 143; 1906; 805.</u>
18.6			Handbook	<u>1134365; Journal: Verkade; Coops; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 46; 1927; 530.</u>
18.35			Handbook	<u>1134650; Journal: Garner; Rushbrooke; JCSEA9; J. Chem. Soc.; 1927; 1357.</u>
18.8			Handbook	<u>1135237; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.</u>
18.4 - 19.2				<u>4265804; Journal: Sackmann; Doerfler; ZPCLAH; Z.Phys.Chem.(Leipzig); 251; 1972; 303,304,306.</u>
18.8 - 19.1				<u>75661; Journal: Marosi,L.; Schlenk,W.; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; GE; 1973; 584-598.</u>
18.3 - 18.5				<u>3874601; Journal: Davies; Kybett; TFSOA4; Trans. Faraday Soc.; 61; 1965; 1893,1896.</u>
17.5 - 18.5				<u>3874446; Journal: Klykow et al.; JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 2; 1966; 1751; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1782.</u>
18.5 - 18.7			Handbook	<u>1155089; Journal: Jantzen; Rheinheimer; Asche; FTSEAK; Fette Seifen; 45; 1938; 388; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE; 110; II; 1939; 558.</u>

C 16:0 FAME (hexadecanoic acid methyl ester, Palmitinsäure-methylester)

Melting Point 1-36 (Beilstein PlusReactions (2006/04):Substances:Q22 hit 1, BRN 1780973 C 16:0 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
29.56				6461627; Journal: Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN: 49; 4; 2004; 1036
29.9				5864640; Journal: Gaikwad, B. R.; Subrahmanyam, V. V. R.; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN: 62; 7; 1985; 513-515.
30.5				5798798; Journal: Saroja, M.; Kaimal, T. N. B.; SYNCAV; Synth. Commun.; EN: 16; 1986; 1423-1430.
30				2510502; Patent: Togashi; Yamada; GB 1154921; 1966; Chem.Abstr.; EN: 71; 101337m; 1969. 4290640; Journal: Dinh-Nguyen et al.; CSRPB9; Chem. Scr.; 2; 1972; 171,173. 4480316; Journal: Graff et al.; LPDSAP; Lipids; 5; 1970; 786,788, 789, 790, 791.
29.76				3988648; Journal: Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.
29.5 ethanol			Handbook	1115937; Journal: Bull. CHBEAM; Chem. Ber.; 39; 1906; 3573.
30.5			Handbook	1115936; Journal: Fanto; Stritar; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; 351; 1907; 335 Anm..
29.5			Handbook	1134768; Journal: Fear; Menzies; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1926; 938.
29.55			Handbook	1920080; Journal: Guy; Smith; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1939; 615,617.
29.05			Handbook	1156745; Journal: King; Garner; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1936; 1373.
29.3			Melting point;β-Form. Handbook	1135237; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.
30.55			γ-Form. Handbook	1135237; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.
30.5 - 31				3874446; Journal: Klykow et al.; JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 2; 1966; 1751; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1782.
29.1 - 29.4				5249279; Journal: Aleby; Fischmeister; AMNGAX; Ark. Mineral. Geol.; 31; 1969; 283,284,286.
29.8 - 30.1				5249279; Journal: Aleby; Fischmeister; AMNGAX; Ark. Mineral. Geol.; 31; 1969; 283,284,286.
29.4 - 30.5				5249166; Journal: Ivascenko et al.; JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 3; 1967; 1527; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 3; 1967; 1571.
29.8 - 30.1				4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
29.1 - 29.4				4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
30 - 30.6				4065420; Journal: Smith; Stirton; JAOC7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 44; 1967; 405.
30.4 - 30.7				3874601; Journal: Davies; Kybett; TFSOA4; Trans. Faraday Soc.; 61; 1965; 1893,1896.
29.5 - 30.5				3874445; Journal: Mitrofanowa et al.; JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 2; 1966; 1748; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1778.
29.9 - 30.5				3874227; Journal: Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
30 - 30.3				75661; Journal: Marosi, L.; Schlenk, W.; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; GE; 1973; 584-598.
29.5 - 30			Handbook	1134769; Journal: Adam; PRLAAZ; Proc. R. Soc. London A; 101; 1922; 471.
29.8 - 30.1			Modifikation β ₁ . Handbook	4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
29.1 - 29.4			Modifikation β ₂ . Handbook	4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
27				3441711; Journal: Miller et al.; PYTCAS; Phytochemistry; 10; 1971; 1931,1933.
28			Handbook	1127440; Journal: Ryan; Dillon; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE; 84; II; 1913; 2049.
29			Handbook	1127437; Journal: Simon; MOCMB7; Monatsh. Chem.; 32; 1911; 103.
28 - 30				6424188; Journal: Vandevoorde, Severine; Tsuboi, Kazuhito; Ueda, Natsuo; Jonsson, Kent-Olov; Fowler, Christopher J.; Lambert, Didier M; JMCMA9; J. Med. Chem.; EN: 46; 21; 2003; 4373 - 4376.
29 - 30				5895566; Journal: Seki, Katsura; Tomihari, Toshiya; Haga, Kazuo; Kaneko, Ryohei; PYTCAS; Phytochemistry; EN: 36; 2; 1994; 425-432.
29 - 29.2				4265804; Journal: Sackmann; Doerfler; ZPCLAH; Z.Phys.Chem.(Leipzig); 251; 1972; 303,304,306.
29 - 29.3			Handbook	1155802; Journal: Whitmore et al.; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 69; 1947; 236.
28 - 29				3874607; Journal: Swern et al.; BIPRAP; Biochem. Prep.; 7; 1960; 84,85; Chem.Abstr.; 7540; 1960.
27 - 28			Handbook	1127411; Journal: Lipp; Casimir; JPCEAO; J. Prakt. Chem.; <2>99; 1919; 265.
26			Melting point;Modifikation β ₁ . Handbook	4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.

C 18:0 FAME (octadecanoic acid methyl ester, Stearinsäure-methylester)

Melting Point 1 - 55 (Beilstein PlusReactions 2006/04):Substances:Q23 hit 1, BRN 1786213 C 18:0 ME)

VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
				1187202; Journal: Aleby; v.Sydow; ACCRA9; Acta Crystallogr.; 13; 1960; 487,491.
46.7 - 48.3	hexane, CH2Cl2			6264740; Journal: Stamatov, Stephan D.; Stawinski, Jacek; TETRAB; Tetrahedron; EN; 56; 49; 2000; 9697 - 9704.
39				5864640; Journal: Gaikwad, B. R.; Subrahmanyam, V. V. R.; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN; 62; 7; 1985; 513-515.
39.15				5190336; Journal: Sullivan; JNBAAR; J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A; 78; 1974; 129,136.
39				4540002; Journal: Allegra et al.; JCSPAC; J. Chem. Soc. B; 1967; 1020,1021.
40				155088; Journal: Cowie, J.S. et al.; JCPRB4; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1; EN; 1972; 2197-2201.
39.2		Handbook		1134483; Journal: van Loon; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 46; 1927; 496.
39.2 - 39.6				5249279; Journal: Aleby; Fischmeister; AMNGAX; Ark. Mineral. Geol.; 31; 1969; 283,284,286.
39 - 39.6				4312855; Journal: Jart; ASCMA4; Acta Polytech. Scand. Chem. Incl. Metall. Ser.; 121; 1974; 32,83.
39.2 - 39.6				4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
39.5 - 39.8				3874601; Journal: Davies; Kybett; TFSOA4; Trans. Faraday Soc.; 61; 1965; 1893,1896.
40 - 41				183836; Journal: Pereira, W. et al.; JOCEAH; J. Org. Chem.; EN; 34; 1969; 2032-2034.
39.7 - 40		Handbook		1127492; Journal: Wagner; Muesmann; Lampart; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE; 85; II; 1914; 1458.
39.2 - 39.6		Modifikation β ₁ .		4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
		Handbook		
38.69				6461627; Journal: Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN; 49; 4; 2004; 1036 - 1042.
38				4065414; Journal: Ault et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 44; 1967; 506.
38.24				3988648; Journal: Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.
38		Handbook		1114938; Journal: Haller; Youssoufian; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 143; 1906; 805.
				1116083; Journal: Hanhart; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 47; 1858; 230; JCVWAE; Jahresber. Fortsch. Chem. Verw. Theile Anderer Wiss.;
38		Handbook		1127440; Journal: Ryan; Dillon; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE; 84; II; 1913; 2049.
38.5 diethyl ether		Handbook		1134952; Journal: Sigmund; Haas; MOCMB7; Monatsh. Chem.; 50; 1928; 364.
38.5 acetone		Handbook		1134952; Journal: Sigmund; Haas; MOCMB7; Monatsh. Chem.; 50; 1928; 364.
38.7		Handbook		1134965; Journal: Verkade; Coops; BIZEA2; Biochem. Z.; 206; 1929; 477.
38.8		Handbook		559501; Journal: Whitby; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1926; 1460.
37.78		Handbook		1156745; Journal: King; Garner; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1936; 1373.
38 - 39				5941078; Journal: Villemin, Didier; Letulle, Marguerite; SYNCAV; Synth. Commun.; EN; 19; 16; 1989; 2833-2840.
38 - 39				5895566; Journal: Seki, Katsura; Tomihari, Toshiya; Haga, Kazuo; Kaneko, Ryohei; PYTCAS; Phytochemistry; EN; 36; 2; 1994; 425-432.
38.5 - 39.4				5249166; Journal: Ivascenko et al.; JOCYA9; J. Org. Chem. USSR (Encl. Transl.); 3; 1967; 1527; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 3; 1967; 1571.
37.85 - 39.45				5190336; Journal: Sullivan; JNBAAR; J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A; 78; 1974; 129,136.
38.5 - 39				4290640; Journal: Dinh-Nguyen et al.; CSRPB9; Chem. Scr.; 2; 1972; 171,173.
38 - 39				4121002; Journal: Mikolajczak et al.; BIJOAK; Biochem. J.; 105; 1967; 1245,1247.
				3635540; Journal: Gupta et al.; CUSCAM; Curr. Sci.; 45; 1976; 44.
38.8 - 39.9				4065420; Journal: Smith; Stirton; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 44; 1967; 405.
38.5 - 39 petroleum ether				3874609; Journal: Dinh-Nguyen; ARKEAD; Ark. Kemi; 15; 1960; 433,434.
38 - 39				3874607; Journal: Swern et al.; BIPRAP; Biochem. Prep.; 7; 1960; 84,85; Chem. Abstr.; 7540; 1960.
38.35 - 39.4				3874227; Journal: Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
38 - 39				3874541; Journal: Hirabayashi et al.; BCSJA8; Bull. Chem. Soc. Jpn.; 38; 1965; 320.
38.5 - 39				3874446; Journal: Klykov et al.; JOCYA9; J. Org. Chem. USSR (Encl. Transl.); 2; 1966; 1751; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1782.
38.5 - 39.5				3874445; Journal: Mitrofanowa et al.; JOCYA9; J. Org. Chem. USSR (Encl. Transl.); 2; 1966; 1748; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2; 1966; 1778.
38 - 39				163630; Journal: Hopkins, C.Y.; Chisholm, M.J.; JCSOA9; J. Chem. Soc.; EN; 1965; 907-910.

Melting Point 1 - 55 (Beilstein PlusReactions 2006/04):Substances:Q23 hit 1, BRN 1786213 C 18:0 ME)				
FORTSETZUNG				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
38 - 39	acetone			160200; Journal: Oliver,T.; JCSOA9; J. Chem. Soc.; EN; 1961; 2353-2356.
38.7 - 39.5				129257; Journal: Mayer,B.; Asselineau,J.; CHDCAQ; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C; FR; 262; 1966; 668-671.
38.5 - 39.5			Handbook	1127677; Journal: Levene; Taylor; JBCHA3; J. Biol. Chem.; 59; 1924; 921.
38 - 38.4				5249279; Journal: Aleby; Fischmeister; AMNGAX; Ark. Mineral. Geol.; 31; 1969; 283,284,286.
37.65 - 38.25	neat (no solvent)			5190336; Journal: Sullivan; JNBAAR; J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A; 78; 1974; 129,136.
37.5 - 38.2				4265804; Journal: Sackmann; Doerfler; ZPCLAH; Z.Phys.Chem.(Leipzig); 251; 1972; 303,304,306.
38 - 38.4				4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
38 - 38.5				4200452; Journal: Sinsheimer et al.; JPMSAE; J. Pharm. Sci.; 59; 1970; 622,624.
37.7 - 37.8	ethanol			3874428; Journal: Dinh-Nguyen; ARKEAD; Ark. Kemi; 22; 1964; 151,163.
38.2 - 38.8	petroleum ether			3874609; Journal: Dinh-Nguyen; ARKEAD; Ark. Kemi; 15; 1960; 433,434.
38 - 38.4			Modifikation β'_2 - Handbook	4243594; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
35				5818523; Journal: Ahmad, Mohammad Shamim; Ahmad, Moghis U.; Osman, S. M.; PYTCAS; Phytochemistry; EN; 19; 1980; 2137-2140.
36.2				4346797; Journal: Malook et al.; JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 7; 1971; 933,935; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 7; 1971; 917.
36 - 37				3319235; Journal: Schwab et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 49; 1972; 75,78.
35 - 36				3874417; Journal: Breton et al.; ANQUBU; An. Quim.; 66; 1970; 293,299.
				3999442; Journal: Satoh et al.; CPBTAL; Chem. Pharm. Bull.; 19; 1971; 817.
				4142316; Journal: Kriwoschtschekowa; Schamschurin; ZVKOA6; Zh. Vses. Khim. O'va im. D. I. Mendeleeva; 10; 1965; 701.
35.5 - 36.5				179837; Journal: Bagby,M.O. et al.; JOCEAH; J. Org. Chem.; EN; 30; 1965; 4227-4229.
34 - 35				201851; Journal: Tabacik,C.; Bard,M.; PYTCAS; Phytochemistry; FR; 10; 1971; 3093-3106.

C 18:1 FAME (octadec-9c-enoic acid methyl ester, oleic acid methyl ester)

Melting Point 1-7 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q30 hit 1, BRN 1727037 C 18:1 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
-18.9				6545325; Journal: Candy, Laure; Vaca-Garcia, Carlos; Borredon, Elisabeth; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; EN; 82; 4; 2005; 271 - 277.
-19.58			Handbook	1190282; Journal: Jantzen; Andreas; CHBEAM; Chem. Ber.; 92; 1959; 1427,1430.
-19.66				3988648; Journal: Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.
-19.69				4216591; Journal: Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 16; 1971; 473,474, 475.
-19.9 - -19.6			Handbook	1162259; Journal: Wheeler; Riemenschneider; OISPA7; Oil Soap (Chicago); 16; 1939; 209.
-20.2 - -19.8				3959180; Journal: Khan; PJBAAV; Pak. J. Biol. Agric. Sci.; 8; 1965; 214; Chem.Abstr.; 64; 9586c; 1966.
-20.4			Handbook	1161601; Journal: Appel et al.; HSZPAZ; Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.; 282; 1947; 225.

C 18:1 FAME (octadec-9t-enoic acid methyl ester, elaidic acid methyl ester)

Melting Point 1-7 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q31 hit 1, BRN 1727038 C 18:1 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
13 - 13.5			Handbook	1190013; Journal; Sinclair et al.; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 74; 1952; 2578,2582.
10				5715547; Journal; Krupickova, Jana; Vcelak, Jaroslav; Hetflejš, Jiri; CCCCAK; Collect. Czech. Chem. Commun.; EN; 57; 12; 1992; 2583-2
10.27				3988648; Journal; Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.
				4216591; Journal; Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 16; 1971; 473,474, 475.
10.3				3888641; Journal; Koman; Kovac; Komanova; CHZVAN; Chem. Zvesti; 15; 1961; 441; Chem.Abstr.; 23047; 1961.
10.2			Handbook	1161601; Journal; Appel et al.; HSZPAZ; Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.; 282; 1947; 225.
10.75			Handbook	1190282; Journal; Jantzen; Andreas; CHBEAM; Chem. Ber.; 92; 1959; 1427,1430.
-19.8				4214548; Journal; White et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 54; 1977; 335.

C 18:2 FAME (octadeca-9,12-dienoic acid methyl ester, Octadeca-9,12-diensaeure-methylester)

Melting Point 1-2 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q26 hit 1, BRN 1727613 C 18:2 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
-36.6				3988648; Journal; Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.
-41.85				3988648; Journal; Bailey et al.; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; 15; 1970; 583,584,585.

C 18:2 FAME (Octadeca-9c,12c-diensaeure-methylester)

Melting Point 1-2 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q34 hit 1, BRN 1727614 C 18:2 ME)					
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References	References
			Decomp.at:208 degreeC.unter 11 mm Druck	1152897; Journal; Althouse; Triebold; IENAAD; Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.; 16; 1944; 606.	
			Handbook		
-35 - -34			Handbook	1163468; Journal; Riemenschneider; Herb; Nichols; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 26; 1949; 372.	

C 18:2 FAME (Octadeca-9t,12t-diensaeure-methylester)

Melting Point 1-3 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q35 hit 1, BRN 1727615 C 18:2 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
27.8 - 28.4				3958961; Journal; Litchfield et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 39; 1962; 330.
-7.8			Handbook	1163580; Journal; Jackson et al.; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 29; 1952; 229.
-9.8 - -7.8			Handbook	1163319; Journal; Paschke; Jackson; Wheeler; IECHAD; Ind. Eng. Chem.; 44; 1952; 1116.

C 18:3 FAME (Octadeca-9c,12c,15c-triensaure-methylester)

Melting Point 1-2 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q28 hit 1, BRN 1728194 C 18:3 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
-46.5 - -45.5			Handbook	1163904 ; Journal: Riemenschneider; Herb; Nichols; JAOCA7; J. Am. Oil Chem. Soc.; 26: 373; Chem.Abstr.; 1949; 6839.
-52.4 - -51.8				3876377 ; Journal: Jantzen; Andreas; CHBEAM; Chem. Ber.; 94; 1961; 628.633.

C 20:0 FAME (eicosanoic acid methyl ester)

Melting Point 1-17 (Beilstein PlusReactions (2006/04):Substances:Q39 hit 1, BRN 1791385 C 20:0 ME)						
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	Refs.	Note	References
54 ethanol				1		Ref. 1 5858073 ; Journal: Verma, O. P.; Kumar, Santosh; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN: 58; 1981; 895-897.
54.5			1	2-3	Handbook	Ref. 2 1116233 ; Journal: Haller; COREAF; C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.; 144: 1907; 597. Ref. 3 1116234 ; Journal: Caldwell; JLACBF; Justus Liebigs Ann. Chem.; 101; 1857; 97.
53			2	4	Handbook	Ref. 4 1116223 ; Journal: Schweizer; ARPMA5; Arch.Pharm.(Weinheim Ger.); 222; 1884; 757.
46.33				5		Ref. 5 6461627 ; Journal: Bommel, Mark J. van; Oonk, Harry A. J.; Miltenburg, J. Cees van; JCEAAX; J. Chem. Eng. Data; EN: 49; 4; 2004; 1036 - 1042.
46.5 pentane				6		Ref. 6 50730 ; Journal: Ege,S.N. et al.; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; EN: 83; 1961; 3080-3085.
45.41			3	7-8	Handbook	Ref. 7 1156745 ; Journal: King; Garner; JCSEA9; J. Chem. Soc.; 1936; 1373. Ref. 8 1135237 ; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.
46 - 47			4	9-10	Handbook	Ref. 9 1131225 ; Journal: Adam; Dyer; JCSEA9; J. Chem. Soc.; 127; 1925; 71. Ref. 10 1127677 ; Journal: Levene; Taylor; JBCHA3; J. Biol. Chem.; 59; 1924; 921.
45.8 - 46.3 acetone				11		Ref. 11 75661 ; Journal: Marosi, L.; Schlenk, W.; JLACBF; Justus Liebigs Ann. Chem.; GE: 1973; 584-598.
46.4 - 46.6				12		Ref. 12 4290640 ; Journal: Dinh-Nguyen et al.; CSRPB9; Chem. Scr.; 2; 1972; 171,173.
45.6 - 45.9				13		Ref. 13 4243594 ; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
46.5 - 46.8				14		Ref. 14 4243594 ; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.
46.1 - 46.5				15		Ref. 15 3874601 ; Journal: Davies; Kvbett; TFSOA4; Trans. Faraday Soc.; 61; 1965; 1893,1896.
45.9 - 46.9				16		Ref. 16 3874227 ; Journal: Adriaanse et al.; RTCPA3; Recl. Trav. Chim. Pays-Bas; 83; 1964; 557,560.
45.5 - 46.5			5	17	Handbook	Ref. 17 1135188 ; Journal: Morgan; Bowen; JSCIAN; J. Soc. Chem. Ind. London; 43; 1924; 346 T; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE: 96; I; 1925; 482.
45				18		Ref. 18 203931 ; Journal: Tulloch, A. P.; Hoffman, L. L.; PYTCAS; Phytochemistry; EN: 18; 1979; 267-271.
45 - 46				19		Ref. 19 3875301 ; Journal: Zyczynska-Baloniak et al.; ROCHAC; Roczn. Chem.; 44; 1970; 455.
42				20		Ref. 20 174129 ; Journal: Rachlin, A. I. et al.; JOCEAH; J. Org. Chem.; EN: 26; 1961; 2688-2693.

C 22:0 FAME (docosanoic acid methyl ester)

Melting Point 1-22 (Beilstein PlusReactions (2006/04):Substances:Q40 hit 1, BRN 1795147 C 22:0 ME)						
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References	Note	References
				4243594; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.		
			die eine Form schmilzt bei 52.7grad, die andere bei 53.3grad. Handbook	1135237; Journal; Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.		
63 - 64				5575161; Journal; Chakrabarty, Kakoli; Chawla, Mahindra H.; IJSBDB; Indian J. Chem. Sect. B; EN; 22; 11; 1983; 1165-1166.		
60 - 65				3164129; Journal; Austin et al.; IJOCAP; Indian J. Chem.; 7; 1969; 43,47.		
55			Handbook	1127656; Journal; Meyer; Brod; Soyka; MOCMB7; Monatsh. Chem.; 34; 1913; 1132.		
54 - 56				5836962; Journal; Joshi, U. R.; Kapadi, A. H.; SYNCAV; Synth. Commun.; EN; 14; 7; 1984; 681-686.		
53.5 - 53.8				4290640; Journal; Dinh-Nguyen et al.; CSRPB9; Chem. Scr.; 2; 1972; 171,173.		
52				3839486; Journal; Chatterjee; Chakraborty; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; 44; 1967; 87,88.		
52			Handbook	1134964; Journal; Sudborough; Watson; Ayyar; JISAA9; J. Indian Inst. Sci. Sect. A; 9; 69; CHZEA6; Chem. Zentralbl.; GE; 97; II; 1926; 2729.		
51.84			Handbook	1135237; Journal; Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61; 1939; 578.		
				1156745; Journal; King; Garner; JCSOA9; J. Chem. Soc.; 1936; 1373.		
53 - 53.2				4567069; Journal; Goto et al.; NPKZAZ; Nippon Kagaku Zasshi; 87; 1966; 1220,1221, 1224.		
52.6 - 53.4				4243594; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.		
52.5 - 53.5				3875354; Journal; Fujino; Negishi; BACOAV; Bull. Agric. Chem. Soc. Jpn.; 24; 1960; 692.		
53 - 54				202680; Journal; Huneck, S.; PYTCAS; Phytochemistry; EN; 13; 1974; 1289.		
53 - 54			Handbook	1127677; Journal; Levene; Taylor; JBCHA3; J. Biol. Chem.; 59; 1924; 921.		
51.6 - 52.7				4399057; Journal; Fore et al.; LPDSAP; Lipids; 1; 1966; 73.		
51.2 - 52.5				4243594; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.		
52 - 53				3875301; Journal; Zyczynska-Baloniak et al.; ROCHAC; Roczn. Chem.; 44; 1970; 455.		
52.2 - 52.8				75661; Journal; Marosi, L.; Schlenk, W.; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; GE; 1973; 584-598.		
50				5941078; Journal; Villemin, Didier; Letulle, Marguerite; SYNCAV; Synth. Commun.; EN; 19; 16; 1989; 2833-2840.		
50				3998348; Journal; Guillemonat et al.; ANQUBU; An. Quim.; 68; 1972; 705.		
50.5 - 50.6				4243594; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31; 1969/1970; 267,271,272.		

C 22:1 FAME (docos-13c-enoic acid methyl ester)

Melting Point (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q41 hit 1, BRN 1728408 C 22:1 ME)				
VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	Reference
-1.2 - -1.16			Handbook	1190282; Journal; Jantzen; Andreas; CHBEAM; Chem. Ber.; 92; 1959; 1427,1430.

C 22:1 FAME (docos-13t-enoic acid methyl ester)

Melting Point 1-4 (Beilstein PlusReactions(2006/04):Substances:Q42 hit 1, BRN 1728409 C 22:1 ME)

VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
34.5				432777 ; Journal: Plisow, Lakiso: JOCYA9; J.Org.Chem.USSR (Engl.Transl.); 2: 1966: 399; ZORKAE; Zh. Org. Khim.; 2: 1966: 402.
34 - 35			Handbook	1190495 ; Journal: Plisow, Bulatowa: ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; 28: 1958: 498,500; engl.Ausg.S.489,491.
31.5 - 32 ethanol				262827 ; Journal: Kuranova, I.L. et al.: JGCHA4; J.Gen.Chem.USSR (Engl.Transl.); EN: 33: 1963: 2908-2915; ZOKHA4; Zh. Obshch. Khim.; RU: 33: 1963: 2980-2988.
30.1			Handbook	1162851 ; Journal; Keffler; Maiden; JPCCHAX; J. Phys. Chem.; 40: 1936: 909; BSCBAG; Bull. Soc. Chim. Belg.; 44: 1935: 471.

C 24:0 FAME (tetracosanoic acid methyl ester, Tetracosansaeure-methylester)

Melting Point 1-24 (Beilstein PlusReactions (2006/04):Substances:Q43 hit 1, BRN 1797895 C 24:0 ME)

VALUE(MP) °C	Solvent (.SOL)	Entry Date	Notes	References
			die eine Form schmilzt bei 57.8grad, die andere bei 58.4grad. Handbook	1135237 ; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61: 1939: 578.
60 acetone			Handbook	1135376 ; Journal: Brigl; Fuchs; HSZPAZ; Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.; 119: 1922: 282.
59 - 60				5915942 ; Journal; Husain, Shahid; Ahmad, Moghis U.; Osman, S. M.; PYTCAS; Phytochemistry; EN: 19: 1980: 75-78.
59.5 - 60			Handbook	1127656 ; Journal: Meyer; Brod; Soyka; MOCMB7; Monatsh. Chem.; 34: 1913: 1132.
59 - 60 acetone			Handbook	1127677 ; Journal: Levene; Taylor; JBCHA3; J. Biol. Chem.; 59: 1924: 921.
58				201824 ; Journal: Bhakuni, D.S. et al.; PYTCAS; Phytochemistry; EN: 10: 1971: 2829-2831. 3277447 ; Journal: Sharma et al.; PYTCAS; Phytochemistry; 11: 1972: 2621,2622.
57.42			Handbook	1135237 ; Journal: Francis; Piper; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 61: 1939: 578.
58 - 59				5861937 ; Journal: Prakash, Lalit; Garg, Gita; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN: 58: 1981: 726-727. 5862985 ; Journal: Sultana, Sarwat; Ilyas, M.; Shaida, W. A.; JICSAH; J. Indian Chem. Soc.; EN: 63: 1986: 1074-1075.
58.5 - 59				4243594 ; Journal: Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31: 1969/1970: 267,271,272.
58 - 59 acetone			Handbook	1131236 ; Journal: Shriner; Nabenhauer; Anderson; JACSAT; J. Am. Chem. Soc.; 49: 1927: 1293.
57.8 - 58.3 acetone				75661 ; Journal; Marosi, L.; Schlenk, W.; JLACBF; Justus Liebig's Ann. Chem.; GE: 1973: 584-598.
57.8 - 58.2 ethanol, benzene				4567069 ; Journal; Goto et al.; NPKZAZ; Nippon Kagaku Zasshi; 87: 1966: 1220,1221, 1224.
58.1 - 58.4				4243594 ; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31: 1969/1970: 267,271,272.
55.5				5216312 ; Journal; Benesova et al.; CCCCAK; Collect. Czech. Chem. Commun.; 34: 1969: 1810.
55				147557 ; Journal; Bhatt, S.; IJOCAP; Indian J. Chem.; EN: 13: 1975: 1105-1108.
57 - 58				201993 ; Journal; Rizvi, S.A.I.; Sultana, T.; PYTCAS; Phytochemistry; EN: 11: 1972: 856-858.
57 - 58				3875301 ; Journal; Zyczynska-Baloniak et al.; ROCHAC; Roczn. Chem.; 44: 1970: 455.
56 - 58 methanol				3875243 ; Journal; Ritchie; Taylor; AJCHAS; Aust. J. Chem.; 14: 1961: 473.
57 - 58				94402 ; Journal; Gensler, W.J. et al.; TETRAB; Tetrahedron; EN: 35: 1979: 2595-2600.
56.7 - 56.8				5249279 ; Journal; Aleby; Fischmeister; AMNGAX; Ark. Mineral. Geol.; 31: 1969: 283,284,286.
55 - 56				3737871 ; Journal; Behari et al.; CCCCAK; Collect. Czech. Chem. Commun.; 41: 1976: 295.
56.7 - 56.8				4243594 ; Journal; Aleby; Fischmeister; ARKEAD; Ark. Kemi; 31: 1969/1970: 267,271,272.
56 - 57				4086626 ; Journal; Lin et al.; JCCTAC; J.Chin.Chem.Soc.(Taipei); 22: 1975: 331.
56.5 - 57			Handbook	1116290 ; Journal; Hell; Hermanns; CHBEAM; Chem. Ber.; 13: 1880: 1713.

21.2. Biodieselnormen



Review on Biodiesel

Standardization World-wide

Prepared for

IEA Bioenergy Task 39, Subtask „Biodiesel“

Prepared by

BLT Wieselburg, www.blt.bmlfuw.gv.at

Heinrich Prankl
Werner Körbitz
Martin Mittelbach
Manfred Wörgetter

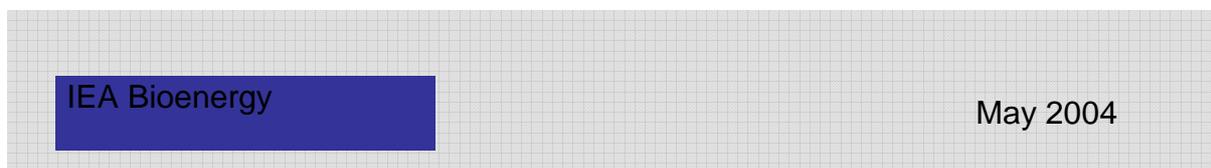


Table 11: Biodiesel standards 1991 – 1995

Standard / Specification		Unit	Austria ON C1190	France Journal Officiel	France Journal Officiel	Germany DIN V 51606	Czech R. CSN 65 6507	Austria ON C1190
Date			1 Feb. 1991	20 Dec 1993	9 Aug 1994	June 1994	Nov 1994	1 Jan. 1995
Application			RME	RME ³⁾	RME ⁴⁾	VOME	RME	RME
Density	15°C	g/cm ³	0.86-0.90	-	-	0.875-0.90	0.855 – 0.885	0.87-0.89
Kinematic Viscosity	20°C	mm ² /s	6.5-9.0	-	-	-	6.5-9.0	6.5-8.0
	40°C	mm ² /s	-	-	-	3.5-5.0	-	-
Distillation	I.B.P.	°C	-	-	-	-	-	-
	5%	°C	-	-	-	-	-	-
	95%	°C	-	-	-	-	-	-
Distillation	300°C	%	-	-	-	-	≤ 5	-
	360°C	%	-	-	-	-	≥ 95	-
	370°C	%	-	-	-	-	-	-
Flash point		°C	≥ 55	-	-	≥ 100	≥ 56	≥ 100
CFPP	sum/inters/ winter	°C	≤ -8	-	-	≤ 0/-10/-20	≤ -5/-15	≤ 0/-15
Pour point	sum/winter	°C	-	-	-	-	≤ -8/-20	-
Cloud point		°C	-	-	-	-	-	-
Total Sulfur		% mass	≤ 0.02	-	-	≤ 0.01	≤ 0.02	≤ 0.02
CCR	100%	% mass	≤ 0.1	-	-	-	-	≤ 0.05
	10%	% mass	-	-	-	≤ 0.3	≤ 0.3	-
Sulfated ash		% mass	≤ 0.02	-	-	-	≤ 0.02	≤ 0.02
(Oxid) Ash		% mass	-	-	-	≤ 0.01	-	-
Water cont.		mg/kg	-	≤ 200	≤ 200	≤ 300	≤ 1000	-
Total contam.		mg/kg	-	-	-	≤ 20	≤ 20	-
Water&sedim		% vol.	¹⁾	-	-	-	-	¹⁾
Cu-Corros.	3h/50°C		-	-	-	1	1	-
Cetane No.		-	≥ 48	-	-	≥ 49	≥ 48	≥ 48
Acid value		mgKOH/g	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.8
Oxidation stability	IP 306	g/cm ³	-	-	-	specify	-	-
	ISO12205	g/cm ³	-	-	-	-	-	-
	EN14112	h	-	-	-	-	-	-
Thermal stab.			-	-	-	-	-	-
Storage stab.			-	-	-	-	-	-
Methanol		% mass	≤ 0.3	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 0.30	≤ 0.20
Saponif. No		mgKOH/g	-	-	-	-	-	-
Ester content		% mass	-	≥ 96.5	≥ 96.5	-	-	-
Monoglycerides		% mass	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8	-	-
Diglycerides		% mass	-	-	-	≤ 0.1	-	-
Triglycerides		% mass	-	-	-	≤ 0.1	-	-
Free glycerol		% mass	≤ 0.03	-	-	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02
Total glycerol		% mass	≤ 0.25	≤ 0.25	≤ 0.25	≤ 0.25	≤ 0.24	≤ 0.24
Iodine No.			-	-	-	≤ 115	-	-
Linolenic m.e.	C18:3	% m/m	-	-	-	-	-	-
Polyunsaturated	≥4 doub.b.	%m/m	-	-	-	-	-	-
Phosphorus		mg/kg	-	≤ 10	≤ 10	≤ 10	-	≤ 20
Alkali met.	Na + K	mg/kg	-	≤ 5	≤ 5	-	-	-
Alk. earth met.	Ca + Mg	mg/kg	-	-	-	-	-	-
Net cal. value		MJ/kg	-	-	-	-	37.1 ²⁾	-
¹⁾ Clear, free of separated water & solid substances at ambient temperatures Informatively			³⁾ ≤ 5% blends in fossil diesel fuel ⁴⁾ ≤ 5% blends in domestic heating fuel					

Table 12: Biodiesel standards 1996 – 1997

Standard / Specification		Unit	Sweden SS 15 54 36	Italy UNI 10635	Austria ON C1191	Germany DIN E 51606	France Journal Officiel	France Journal Officiel
Date			27.Nov. 1996	21. Apr. 1997	1 July 1997	Sep. 1997	28 Aug.97	28 Aug.97
Application			VOME	VOME	FAME	FAME	VOME ³⁾	VOME ⁴⁾
Density	15°C	g/cm ³	0.87 - 0.90	0.86 - 0.90	0.85 - 0.89	0.875 - 0.90	0.87 - 0.90	0.87 - 0.90
Kinematic	20°C	mm ² /s	-	-	-	-	-	-
Viscosity	40°C	mm ² /s	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0	3.5-5.0
Distillation	I.B.P.	°C	-	≥ 300	-	-	-	-
	5%	°C	-	-	-	-	-	-
	95%	°C	-	≤ 360	-	-	-	-
Distillation	250°C	%	-	-	-	-	-	-
	350°C	%	-	-	-	-	-	-
	370°C	%	-	-	-	-	≥95/360°	≥95/390°
Flash point		°C	≥ 100	≥ 100	≥ 100	≥ 110	≥ 100	≥ 100
CFPP	sum/inters/ winter	°C	≤ -5	-	≤ 0/-15	≤ 0/-10/-20	-	-
Pour point	sum/winter	°C	-	≤ 0/-15	-	-	≤ -10	≤ -0
Cloud point		°C	-	-	-	-	^{5) 6)}	^{5) 6)}
Total Sulfur		% mass	≤ 0.001	≤ 0.01	≤ 0.02	≤ 0.01	-	-
CCR	100%	% mass	-	-	≤ 0.05	≤ 0.05	-	-
	10%	% mass	-	≤ 0.5	-	-	≤ 0.3	≤ 0.8
Sulfated ash		% mass	-	-	≤ 0.02	≤ 0.03	-	-
(Oxid) Ash		% mass	≤ 0.01	≤ 0.01	-	-	-	-
Water cont.		mg/kg	≤ 300	≤ 700	-	≤ 300	≤ 200	≤ 200
Total contam.		mg/kg	≤ 20	-	-	≤ 20	-	-
Water&sed.		% vol.	⁷⁾	-	¹⁾	-	-	-
Cu-Corros.	3h/50°C		-	-	-	1	-	-
Cetane No.		-	≥ 48	-	≥ 49	≥ 49	≥ 49	≥ 49
Acid value	mg	KOH/g	≤ 0.6	≤ 0.5	≤ 0.8	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.5
Oxidation stability	IP 306	g/cm ³	⁸⁾	-	-	specify	-	-
	ISO12205	g/cm ³	-	-	-	-	-	-
	EN14112	h	-	-	-	-	-	-
Thermal stab			-	-	-	-	-	-
Storage stab			-	-	-	-	-	-
Methanol		% mass	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.20	≤ 0.3	≤ 0.1	≤ 0.1
Saponif. No	mg	KOH/g		≥ 170	-	-	-	-
Ester cont.		% mass	≥ 98	≥ 98	-	-	≥ 96.5	≥ 96.5
Monoglycer.		% mass	≤ 0.8	≤ 0.8	-	≤ 0.8	≤ 0.8	≤ 0.8
Diglycerides		% mass	≤ 0.1	≤ 0.2	-	≤ 0.4	≤ 0.2	≤ 0.2
Triglycerides		% mass	≤ 0.1	≤ 0.1	-	≤ 0.4	≤ 0.2	≤ 0.2
Free glycerol		% mass	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.05
Total glycer.		% mass	-	-	≤ 0.24	≤ 0.25	≤ 0.25	≤ 0.25
Iodine No.			≤ 125	-	≤ 120	≤ 115	≤ 115	≤ 135
Linolen.m. e.	C18:3	% m/m	-	-	≤ 15			
Polyunsaturat.	≥4 doub.b.	%m/m	-	-	-			
Phosphorus		mg/kg	≤ 10 ⁹⁾	≤ 10	≤ 20	≤ 10	≤ 10	≤ 10
Alkaline met.	Na + K	mg/kg	≤ 10 ¹⁰⁾	-	-	≤ 5	≤ 5	≤ 5
Alk. earth met.	Ca + Mg	mg/kg	-	-	-	-	-	-
Net cal.value		MJ/kg	-	-	-	-	-	-

1) clear, free of separated water & solid substances at ambient temperatures
⁷⁾ clear and without sediments
⁸⁾ no method
⁹⁾ mg/l

3) ≤ 5% blends in fossil diesel fuel
4) ≤ 5% blends in domestic heating fuel
⁵⁾ clear & limpid at 15°C
⁶⁾ color ≤ 12 (ASTM D1544)
¹⁰⁾ Na < 0,001% and K < 0,001%

Table 13: Biodiesel standards 1998 – 2001

Standard / Specification	Unit	Czech R.	Czech R	Czech R.	USA	Italy	Italy
		CSN 65 6507	CSN 65 6509	CSN 65 6508	PS 121-99	UNI 10946	UNI 10947
Date		Sep 98	Aug 98	Sep 98	Sept 99	2001	2001
Application		100% RME	DF+ 5% RME	DF+30% RME	FAMAE	FAME automotive	FAME heating
Density	15°C	g/cm ³	0.87 - 0.89	0.82 - 0.86	0.82 - 0.86	-	0.86 - 0.90
Kinematic Viscosity	20°C	mm ² /s	-	-	-	-	-
	40°C	mm ² /s	3.5 - 5.0	2.0 - 4.5	2.0 - 4.5	1.9-6.0	3.5-5.0
Distillation	I.B.P.	°C	-	-	-	-	-
	5%	°C	-	-	-	-	-
	95%	°C	-	-	-	-	-
Distillation	250°C	%	-	< 65	< 65	-	-
	350°C	%	-	≥ 85	≥ 85	-	-
	370°C	%	-	≥ 95	≥ 95	-	-
Flashpoint		°C	≥110	> 55	> 55	≥100	≥ 120
CFPP	sum/inters/winter	°C	≤ -5	≤ 0/-10/-20	≤ 0/-10/-20	-	-
Pour point	sum/winter	°C	-	-	-	-	0
Cloud point		°C	-	-	-	11)	-
Total Sulfur		% mass	≤ 0.02	≤ 0.05	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.001
CCR	100%	% mass	≤ 0.05	-	-	≤ 0.05	-
	10%	% mass	-	≤ 0.30	≤ 0.30	-	≤ 0.3
Sulfated ash		% mass	≤ 0.02	-	-	≤ 0.02	≤ 0.01
(Oxid) Ash		% mass	-	≤ 0.01	≤ 0.01	-	-
Water cont.		mg/kg	≤500	≤200	≤350	-	≤ 500
Total contam		mg/kg	≤ 24	≤ 24	≤ 24	-	≤ 24
Water&sed.		% vol.	-	-	-	≤ 0.05	-
Cu-Corros.	3h/50°C		1	1	1	≤ No.3	class 1
Cetane No.		-	≥ 48 ²⁾	≥ 46	≥ 46	≥ 40	≥ 51.0
Acid value		mgKOH/g	≤ 0.5	≤ 0.1	≤ 0.25	≤ 0.8	≤ 0.50 ¹⁵⁾
Oxidation stability	IP 306	g/cm ³	-	-	-	-	-
	ISO12205	g/cm ³	-	≤ 25	-	-	-
	EN14112	h	-	-	-	≥ 6 ¹²⁾	≥ 6 ¹³⁾
Thermal stab			-	-	-	-	-
Storage stab			-	-	-	-	13)
Methanol		% mass	-	-	-	≤ 0.02	-
Saponif. No		mgKOH/g	185-190 ²⁾	-	-	-	-
Ester cont.		% mass	-	3.0 - 5.0	30 - 36	-	≥ 96.5
Monoglycer.		% mass	-	-	-	≤ 0.80	≤ 0.80
Diglycerides		% mass	-	-	-	≤ 0.20	≤ 0.20
Triglycerides		% mass	-	-	-	≤ 0.20	≤ 0.20
Free glycerol		% mass	≤ 0.02	-	-	≤ 0.02	≤ 0.02
Total glycer.		% mass	≤ 0.24	-	-	≤ 0.24	≤ 0.25
Iodine No.			-	-	-	≤ 120	≤ 120
Linolen.m. e.		% m/m	-	-	-	≤ 12	-
Polyunsaturated	≥4 doub.b.	%m/m	-	-	-	≤ 1	-
Phosphor.		mg/kg	≤ 20	-	-	≤ 10.0	≤ 10.0
Alkaline met.	Na + K	mg/kg	≤ 10 ²⁾	-	-	≤ 5	-
Alk.earth met.	Ca + Mg	mg/kg	-	-	-	-	-
Net cal.value		MJ/kg	37.1 ²⁾	-	40.5 ²⁾	-	≥ 35

2) ... informatively

11) .. report to customer

12) .. under development

13) .. not available

14) .. likewise UNI 6579

15) .. organic acidity

Table 14: Biodiesel standards in 2004

Standard / Specification	Unit	USA	EU	EU	Australia	Brasil	
		D6751-02	EN 14213	EN 14214		ANP 255	
Date		2002	July 2003	July 2003	Sep.03	Sep.03	
Application		FAMAE	FAME heating	FAME automotive	FAME	FAMAE automot	
Density	15°C	kg/m ³	-	860-900	860-900	860-890	like diesel
Kinematic Viscosity	20°C	mm ² /s	-	-	-	-	-
	40°C	mm ² /s	1.9-6.0	3.5-5.0	3.50-5.00 ¹⁶⁾	3.5-5.0	like diesel
Distillation	I.B.P.	°C	-	-	-	-	-
	5%	°C	-	-	-	-	-
	95%	°C	≤ 360	-	-	≤ 360 / 90%	≤ 360
Distillation	250°C	%	-	-	-	-	-
	350°C	%	-	-	-	-	-
	370°C	%	-	-	-	-	-
Flash point		°C	≥ 130	≥ 120	≥ 120	≥ 120	≥ 100
CFPP		°C	-	²⁵⁾	²²⁾	TBA ²¹⁾	-
Pour point	sum/winter	°C	-	0 ²⁶⁾	-	-	-
Cloud point		°C	report	-	-	-	like diesel
Total Sulfur		% mass	≤ 0.05	≤ 0.0010	≤ 0.0010	≤ 0.005 / 0.001 ²³⁾	≤ 0.001
CCR	100%	% mass	≤ 0.05	-	-	≤ 0.050	≤ 0.05
	10%	% mass	-	≤ 0.30	≤ 0.30 ¹⁷⁾	or ≤ 0.30	-
Sulfated ash (Oxid) Ash		% mass	≤ 0.020	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.020	≤ 0.02
Water cont.		mg/kg	-	≤ 500	≤ 500	-	-
Total contamination		mg/kg	-	≤ 24	≤ 24 ¹⁸⁾	≤ 24	-
Water&sediments		% vol.	≤ 0.050	-	-	≤ 0.050	≤ 0.02
Cu-Corrosion	3h/50°C		≤ No. 3	class 1	class 1	≤ No. 3	≤ No. 1
Cetane No.		-	≥ 47	≥ 51	≥ 51	≥ 51	≥ 45
Acid value		mgKOH/g	≤ 0.80	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.80	≤ 0.8
Oxidation stability	IP 306	g/cm ³	-	-	-	-	-
	ISO12205	g/cm ³	-	-	-	-	-
	EN14112	h	-	≥ 4.0	≥ 6.0	≥ 6	≥ 6
Thermal stability			-	-	-	-	-
Storage stability			-	-	-	-	-
Methanol content		% mass	-	-	≤ 0.20	≤ 0.20	≤ 0.50 ²⁴⁾
Saponification No		mgKOH/g	-	-	-	-	-
Ester content		% mass	-	≥ 96.5	≥ 96.5	≥ 96.5	-
Monoglycerides		% mass	-	≤ 0.80	≤ 0.80	-	≤ 1.0
Diglycerides		% mass	-	≤ 0.20	≤ 0.20	-	≤ 0.25
Triglycerides		% mass	-	≤ 0.20	≤ 0.20	-	≤ 0.25
Free glycerol		% mass	≤ 0.020	≤ 0.02	≤ 0.020	≤ 0.020	≤ 0.02
Total glycerol		% mass	≤ 0.240	-	≤ 0.25	≤ 0.250	≤ 0.38
Iodine No.			-	≤ 130	≤ 120	-	take note
Linolenic methyl ester		% m/m	-	-	≤ 12.0	-	-
Polyunsaturated	≥4 doub.b.	%m/m	-	1 ¹⁹⁾	1 ¹⁹⁾	-	-
Phosphorus content		mg/kg	≤ 10	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10.0	≤ 10
Alkali metals	Na + K	mg/kg	-	-	≤ 5.0	≤ 5.0	≤ 10
Alk.earth metals	Ca + Mg	mg/kg	-	-	≤ 5.0	≤ 5.0	-
Net calorific value		MJ/kg	-	≥ 35	-	-	-

¹⁶⁾ If CFPP is -20 °C or lower, the viscosity measured at -20 °C shall not exceed 48 mm²/s

¹⁷⁾ ASTM D 1160 shall be used to obtain the 10% distillation residue

¹⁸⁾ Pending development of a suitable method, EN 12662 shall be used

¹⁹⁾ Suitable test method to be developed ²²⁾ like diesel fuel

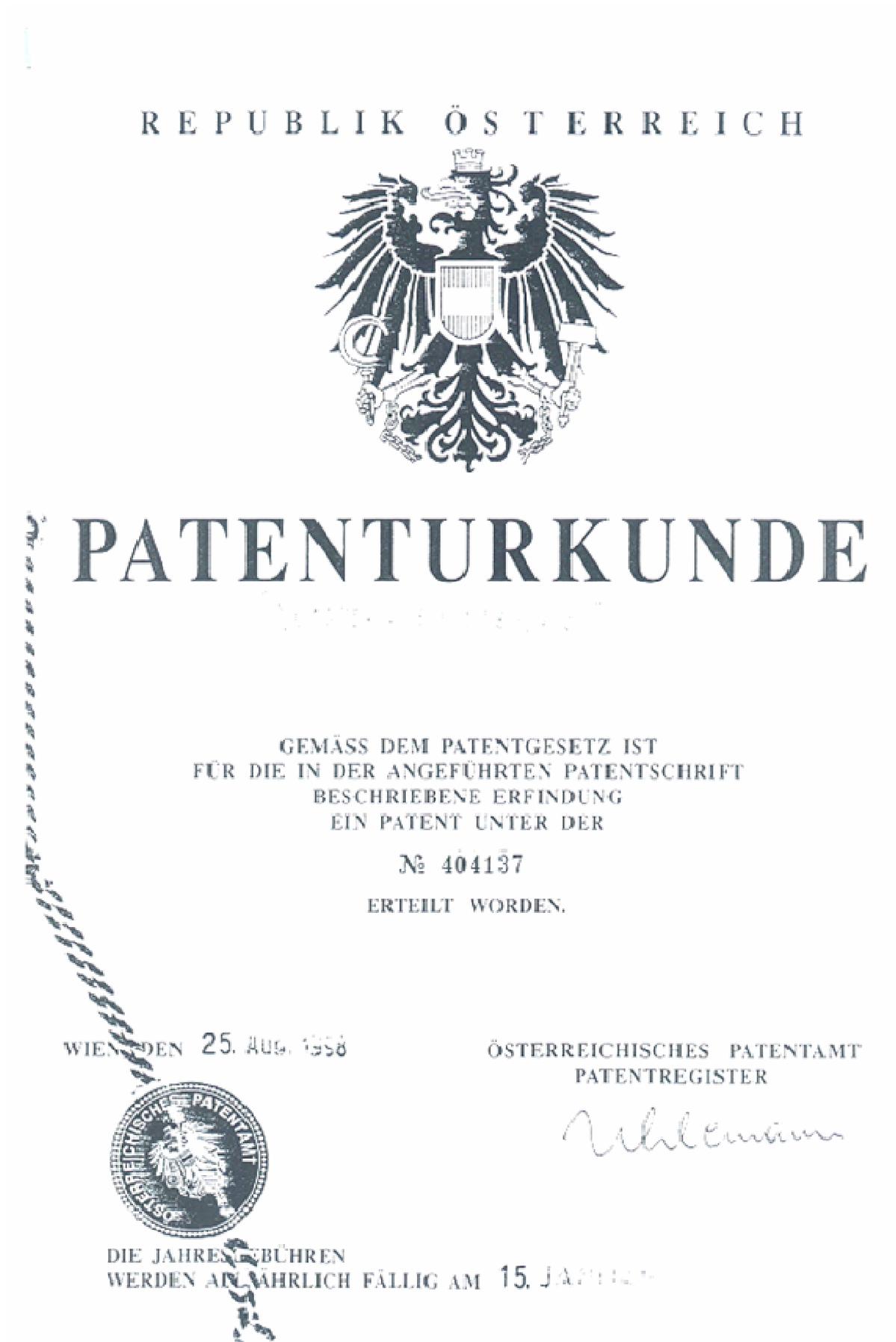
²¹⁾ TBA... to be advised ²³⁾ beginning with 1 Feb 2006

²⁴⁾ Alcohol

²⁵⁾ Only for FAME as heating fuel solely, same limit as for mineral oil according to national regulations

²⁶⁾ Free of additives for cold flow improvement or cloud point depressing; only for blending purposes

21.3. Österreichisches Patent



Republik
Österreich Nummer: AT 404 137 B
Patentamt

PATENTSCHRIFT

Anmeldenummer: 725 / 94
Anmeldetag: 8.4.1994
Beginn der Patentdauer: 15.1.1998
Ausgabetag: 25.8.1998

Int.Cl.: C1 B

Entgegenhaltungen:
EP 0188015A1 WO 93/09211A1
DE 3807395A1

Patentinhaber:
BUNDESANSTALT FÜR LANDTECHNIK
A-3250 WIESELBURG; NIEDERÖSTER-
REICH (AT).

Erfinder:
BACHLER ANTON, WIESELBURG; NIEDERÖSTERREICH (AT).
WÖRGETTER MANFRED DIPL.ING., WIESELBURG; NIEDERÖSTERREICH (AT).
RATHBAUER JOSEF DIPL.ING., STEINAKIRCHEN; NIEDERÖSTERREICH (AT).

VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON FETTSÄUREESTERGEMISCHEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen bestehend aus Fettsäureestern mit einwertigen Alkoholen und Fettsäuren aus natürlichen Ölen und Fetten, wie Baumwollsaat, Koksöl, Erdnussöl, Olivenöl, Palmöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maisöl, Mandelöl, Senföl, Rizinusöl, Fischöl, Rindertalg, Hühnerfett, Schmalzöl, und gebrauchten Ölen, wie z.B. Frittieröle, sowie Gemische hiervon, in Bestandteile verschiedener Schmelzpunkte gekennzeichnet durch die Kombination der Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge:

- a) dem flüssigen Fettsäureestergemisch wird ein Stockpunkterniedriger, vorzugsweise Lubrizol^R 5972 der Firma Lubrizol oder Edenor^R 2661 der Firma Henkel KGaA, beige-fügt und gerührt;
- b) das Gemisch wird abgekühlt bis durch Kristallisation hochschmelzender Fettsäureester eine Trübung erfolgt;
- c) das Gemisch wird einer Nachkristallisation unterworfen;
- d) das Gemisch wird durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren getrennt. Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes, niedrigschmelzendes Fettsäureestergemisch eignet sich insbesondere als Kraftstoff für Dieselmotoren für den Einsatz bei tiefen Temperaturen.

AT 404 137 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen aus Fettsäureestern einwertiger Alkohole und verschiedener Schmelzpunkte und die Verwendung der nach dem Verfahren erhaltenen Fettsäureestergemische als kältestabile Kraftstoffe für Dieselmotoren. Fettsäureester einwertiger Alkohole haben in zunehmendem Maße große technische Bedeutung als Kraft- und Brennstoffe erlangt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen bestehend aus Fettsäureestern mit einwertigen Alkoholen und Fettsäuren aus natürlichen Ölen und Fetten, wie Baumwollsaatöl, Kokosöl, Erdnußöl, Olivenöl, Palmöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maisöl, Mandelöl, Senföl, Rizinusöl, Fischöl, Rindertalg, Hühnerfett, Schmalzöl, und gebrauchten Ölen, wie z.B. Frittieröle, sowie Gemische hievon, in Bestandteile verschiedener Schmelzpunkte gekennzeichnet durch die Kombination der Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge:

- a.) dem flüssigen Fettsäureestergemisch wird ein Stockpunkterniedriger, vorzugsweise Lubrizol^R 5972 oder Edenor^R 2661, beigefügt und gerührt;
- b.) das Gemisch wird abgekühlt bis durch Kristallisation hochschmelzender Fettsäureester eine Trübung erfolgt;
- c.) das Gemisch wird einer Nachkristallisation unterworfen;
- d.) das Gemisch wird durch Absetzen oder Zentrifugieren getrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe a) verwendete Fettsäureestergemisch vor Beifügung des Stockpunkterniedrigers erwärmt wird, um bereits vorhandene Fettsäureesterkristalle aufzulösen und ein homogenes, flüssiges Gemisch zu erhalten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile Stockpunkterniedriger pro 100 Gew.-Teile Fettsäureestergemisch eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkristallisation bei herabgesetzter, vorzugsweiser konstantgehaltener Temperatur erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkristallisation bei Temperaturen kleiner 0°C erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkristallisation unter Dispergierhalten, vorzugsweise des Gemischs erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Gemischs während des Absetzenlassens oder Zentrifugierens durch Kühlung konstant gehalten wird.

8. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Kraftstoff für Dieselmotoren und/oder des niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als winterauglicher Kraftstoff für Dieselmotoren.

9. Verwendung des nach Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Brennstoff, insbesondere als Heizöl.

10. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs zum Einstellen der Viskosität von Schmierölen und Arbeitsflüssigkeiten und/oder des niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Stockpunkterniedriger für Schmieröle und Arbeitsflüssigkeiten.

Die durch Umesterung von nativen Ölen erhaltenen Ester sind naturgemäß immer Gemische von Estern und es liegt daher nahe, durch Abtrennen der hochschmelzenden Bestandteile Estergemische herzustellen, die auch bei sehr tiefen Temperaturen noch flüssig sind.

Die Aufgabe der Erfindung bestand dementsprechend darin, ein Verfahren zur Trennung von nativen Fettsäureestergemischen verschiedener Schmelzpunkte zu entwickeln, das die Nachteile des Umnetzverfahrens vermeidet und gleichzeitig die Herstellung von Kraftstoffen mit niedrigem CFPP erlaubt.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass jene Zusätze, die schon bisher zur Absenkung des CFPP von Pflanzenölestern verwendet wurden, besonders geeignet sind, zur Lösung diese Aufgabe beizutragen.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen, das gekennzeichnet ist durch die Kombination der Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge:

- a) dem flüssigen Fettsäureestergemisch wird der Stockpunkterniedriger beigemischt und gerührt;
- b) das in Stufe a) gewonnene Gemisch wird abgekühlt bis eine Trübung erfolgt;
- c) das in Stufe b) gewonnene Gemisch wird einer Nachkristallisation unterworfen;
- d) das in Stufe c) gewonnene Gemisch wird durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren getrennt.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich praktisch alle Fettsäureestergemische, die aus Fetten und Ölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs hergestellt werden, insbesondere aus Baumwollsaatöl, Kokosöl, Erdnußöl, Olivenöl, Palmöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maisöl, Senföl, Rizinusöl, Fischöl, Rindertalg, Hühnerfett, Schmalzöl, und von gebrauchten Ölen, wie z.B. Frittierölen, sowie Gemischen hievon.

Dem zur Trennung vorgesehenen Fettsäureestergemisch wird in Stufe a) der Stockpunkterniedriger beigefügt und verrührt. Das Fettsäureestergemisch soll dabei in ganz oder teilweise aufgeschmolzenen Zustand vorliegen. Im allgemeinen wird man in dieser Stufe eine teilweise Kristallisation vermeiden und gegebenenfalls das Gemisch durch Erwärmen aufschmelzen. Zweckmäßigerweise werden die Stockpunkterniedriger in solchen Mengen eingesetzt, dass pro 100 Gew.-Teile Fettsäureestergemisch 0,01 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile Stockpunkterniedriger vorhanden sind. Als Stockpunkterniedriger werden vorwiegend Zusätze verwendet, wie

sie in der schon erwähnten Patentschrift WO 92/11345 oder DE 3807395 beschrieben sind.

Durch Abkühlen des Gemischs aus Stufe a) kommt es zur Ausscheidung von Kristallen der hochschmelzenden Esterbestandteile, sodass sich eine Dispersion von festen Partikeln im flüssigen Estergemisch bildet. Die Wirkung der Stockpunkterniedriger besteht darin, die Oberfläche der sich bildenden festen Esterbestandteile zu benetzen und solcherart das weitere Wachstum und ein wechselseitiges Verklumpen der Kristalle untereinander zu behindern. Dadurch bleibt das Gemisch sehr feindispers und dünnflüssig. Dies ist wesentlich, da der erzielbare Trenneffekt stark von der Beschaffenheit der Festanteilkristalle abhängt. Die Abkühlung in Stufe b) erfolgt so weit bis es zu einer Trübung des Gemischs kommt.

Damit die hochschmelzenden Esterbestandteile möglichst vollständig auskristallisieren können, wird das Gemisch in der anschließenden Stufe c) einer Nachkristallisation unterworfen.

Dabei ist es günstig wenn die entstehende Dispersion durch langsames Rühren homogen gehalten wird. Weiters sollte währenddessen die Temperatur konstant gehalten werden, um eine möglichst exakte Trennung der Esterbestandteile entsprechend ihrer Schmelzpunkte zu erreichen. Aus demselben Grund sollte die anschließende, physikalische Trennung in Stufe d) unter gleich bleibender Temperatur erfolgen, wozu eine zusätzliche Kühlung erforderlich sein kann.

Durch die gute Beweglichkeit der sehr kleinen Kristalle ist durch Absetzenlassen oder andere physikalische Trennverfahren, wie Zentrifugieren, eine Überführung der Dispersion von festen und flüssigen Esterbestandteilen in zwei getrennte Phasen verschiedener spezifischer Gewichte sehr leicht durchführbar. Als Endprodukte der Trennung in Stufe d) erhält man schließlich eine flüssige Phase mit den niedrighschmelzenden und eine weitere Phase mit den hochschmelzenden Esterbestandteilen. In der letzteren liegen die Esterbestandteile zwar als Kristalle vor, die Phase verfestigt aber nicht vollständig und bleibt zähflüssig, was auf die Wirkung der Stockpunkterniedriger zurückgeführt werden kann. Anzumerken ist hiebei, dass es sich bei beiden Produkten des erfindungsgemäßen Verfahrens jeweils um ein Gemisch von Fettsäureestern handelt. Im Gegensatz zum Ausgangsmaterial enthält der eine Bestandteil aber vornehmlich nur noch die hochschmelzenden Fettsäureester während der andere Bestandteil vornehmlich nur noch die niedrighschmelzenden Fettsäureester enthält. Somit kann aber auch jedes der beiden Produkte seinerseits als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren dienen und somit weiter aufgetrennt werden.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen Kombination von Verfahrensschritten bestehen insbesondere darin, dass im beschriebenen Trennverfahren keine wässrigen Netzmittellösungen eingesetzt werden müssen. Die Mengen an Netzmittellösung, die im sogenannten Umnetzverfahren manipuliert werden müssen sind stets zumindest von der gleichen Größenordnung wie die Menge der zu trennenden Estergemische. Demgegenüber werden beim beschriebenen, erfindungsgemäßen Verfahren nur sehr geringe Mengen von Zusätzen verwendet. Im Falle der Verwendung der Estergemische als Kraftstoff kann als weiterer, besonderer Vorteil angeführt werden, dass die Zusätze aus den bei der Trennung erhaltenen Bestandteilen nicht entfernt werden müssen und somit ein zusätzlicher Trennvorgang entfällt. In jenem Bestandteil der die hochschmelzenden Ester enthält, ist das Verbleiben der Stockpunkterniedriger sogar er-

wünscht, da durch sie der Temperaturbereich der Anwendbarkeit zu tieferen Temperaturen hin ausgedehnt wird. Als besonders vorteilhaft erweist sich auch der Umstand, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Nebenprodukte anfallen. Weiters ist anzumerken, dass der Entfall der wässrigen Netzmittellösungen auch eine beträchtliche Ersparnis an Kühlenergie mit sich bringt.

Beide nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fettsäureestergemische eignen sich als Kraftstoff für Dieselmotoren aber auch als Heizöl. Das erhaltene niedrigschmelzende Fettsäureestergemisch ist auch bei tiefen Temperaturen, wie sie im Winter und in hochgelegenen Regionen auftreten, als Kraftstoff gut einsetzbar, da sein CFPP Werte bis -40°C erreicht und der Kraftstoff auch bei tiefen Temperaturen nicht ausflockt. Dies führt zu einer wesentlich breiteren Anwendbarkeit gegenüber den bekannten Dieselmotoren auf der Basis pflanzlicher und tierischer Fette und Öle. Die Verwendung des niedrigschmelzenden Fettsäureestergemischs als Heizöl empfiehlt sich insbesondere in Fällen, wo der zur Lagerung dienende Heizöltank tiefen Temperaturen ausgesetzt ist.

Schon bisher wurden Fettsäureestergemische nativen Ursprungs zur Einstellung der Viskosität von Schmierölen und Arbeitsflüssigkeiten, wie z.B. Hydraulikölen, beigegeben. Es zeigt sich, dass mit der Trennung der Fettsäureestergemische nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Bestandteile unterschiedlicher Schmelzpunkte auch eine Differenzierung hinsichtlich der Viskosität erfolgt. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Fettsäureestergemische eignen sich somit wesentlich besser, um die Viskosität von Schmierölen und Arbeitsflüssigkeiten zielgerichtet einzustellen. Das niedrigschmelzende Fettsäureestergemisch kann insbesondere auch als Stockpunkterniedriger für Schmieröle und Arbeitsflüssigkeiten verwendet werden.

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiele

Folgende Stockpunkterniedriger wurden eingesetzt:

Lubrizol^R 5972; Verkaufsprodukt der Firma Lubrizol
(Flammpunkt 90°C ; Dichte $0,958\text{ g/ml}$ bei $15,6^{\circ}\text{C}$; Viskosität $8700\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 40°C ; $500\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 100°C)

Edenor^R 2661; Verkaufsprodukt der Firma Henkel KGaA
(Flammpunkt $>180^{\circ}\text{C}$; Dichte $0,900\text{ g/ml}$; Viskosität $460\text{ mm}^2/\text{s}$ bei 20°C)

Beispiel 1

Trennung von Rapsölmethylester (RME).

20 kg Rapsölmethylester wurden bei 20°C mit 40 g Stockpunkterniedriger Lubrizol^R 5972 gut durchmischt. Diese Mischung wurde über 72 Stunden auf -30°C abgekühlt. Dabei erfolgte eine Auftrennung in eine Flüssigphase und in eine schwerere Phase, in der sich die dispergierten Festanteile befanden. Die Flüssigphase (niedrigschmelzender Teil) verhielt sich zur Phase mit den Feststoffanteilen (hochschmelzender Teil) gewichtsmäßig wie 50 zu 50. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst; die-

se enthält auch die entsprechenden Werte für das Gemisch aus RME und dem Stockpunkterniedriger.

Wurde anstelle des Stockpunkterniedrigers Lubrizol^R 5972 eine Menge von 200 g des Stockpunkterniedrigers Edenor^R 2661 verwendet und unter sonst gleichen Bedingungen Rapsölmethylester in flüssige und feste Bestandteile getrennt, so verhielten sich die Flüssig- und Festanteile gewichtsmäßig wie 25 zu 75. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Beispiel 2

Trennung von Sonnenblumenölmethylester (SME).

20 kg Sonnenblumenmethylester wurden bei 20°C mit 50 g Stockpunkterniedriger Lubrizol^R 5972 gut durchmischt. Diese Mischung wurde über 72 Stunden auf -10°C abgekühlt. Es erfolgte eine Auftrennung in eine Flüssigphase und in eine schwerere Phase, in der sich die dispergierten Festanteile befanden. Die Flüssigphase verhielt sich zur Phase mit den Feststoffanteilen gewichtsmäßig wie 60 zu 40. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 1:

Größe	Einheit	Prüfverfahren	RME	RME + Lubrizol ^R	Hochschmelzender Teil	Niedrigschmelzender Teil
CFPP	°C	EN 116	-8	-13	+5	-33
Viskosität (20°C)	mm ² /s	ISO 3104	7,862	7,963	8,392	7,709
Dichte (20°C)	g/ml	ASTM D4052:1991	0,882	0,882	0,881	0,883

Tabelle 2:

Größe	Einheit	Prüfverfahren	RME	RME + Edenor ^R	Hochschmelzender Teil	Niedrigschmelzender Teil
CFPP	°C	EN 116	-8	-16	-8	-36
Dichte (20°C)	g/ml	ASTM D4052:1991	0,881	0,881	0,880	0,883

Tabelle 3:

Größe	Einheit	Prüfverfahren	RME	RME + Lubrizol ^R	Hochschmelzender Teil	Niedrigschmelzender Teil
CFPP	°C	EN 116	-8	-13	+5	-33
Viskosität (20°C)	mm ² /s	ISO 3104	7,862	7,963	8,392	7,709
Dichte (20°C)	g/ml	ASTM D4052:1991	0,882	0,882	0,881	0,883

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen von Fettsäuren aus natürlichen Ölen und Fetten in Bestandteile verschiedener Schmelzpunkte gekennzeichnet durch die Kombination der Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge:

- a) dem Fettsäureestergemisch wird ein Stockpunkterniedriger beigelegt und gerührt;
- b) das in Stufe a) gewonnene Gemisch wird abgekühlt bis durch Ausscheidung von Kristallen hochschmelzender Fettsäureester eine Trübung erfolgt;

c) das in Stufe b) gewonnene Gemisch wird einer Nachkristallisation unterworfen;
d) das in Stufe c) gewonnene Gemisch wird durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren getrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Stufe a) verwendete Fettsäureestergemisch vor Beifügung des Stockpunkterniedrigers erwärmt wird, um bereits vorhandene Fettsäureesterkristalle aufzulösen und ein homogenes, flüssiges Gemisch zu erhalten.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Fettsäureester von Baumwollsaatöl, Kokosöl, Erdnussöl, Olivenöl, Palmöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Maisöl, Mandelöl, Senföl, Rizinusöl, Fischöl, Rindertalg, Hühnerfett, Schmalzöl, und von gebrauchten Ölen, wie z.B. Frittieröle, sowie Gemische hiervon eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung mit Hilfe handelsüblicher Stockpunkterniedriger, wie sie zur Verbesserung der Kältestabilität von Dieselmotoren eingesetzt werden, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 0,01 bis 5 Gew.-Teile, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile Stockpunkterniedriger pro 100 Gew.-Teile Fettsäureestergemisch eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkristallisation bei herabgesetzter, vorzugsweise konstantgehaltener Temperatur erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkristallisation unter Dispergierhalten, vorzugsweise Rühren des Gemisch erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Gemischs während des Absetzenlassens oder Zentrifugierens durch Kühlung konstant gehalten wird.

9. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Kraftstoff für Dieselmotoren.

10. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten, niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als winterauglicher Kraftstoff für Dieselmotoren.

11. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Brennstoff insbesondere Heizöl.

12. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten, niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs als Stockpunkterniedriger für Schmieröle und Arbeitsflüssigkeiten,

13. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten, hochschmelzenden und/oder niedrighschmelzenden Fettsäureestergemischs zum Einstellen der Viskosität von Schmierölen und Arbeitsflüssigkeiten.

Zusammenfassung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung von Fettsäureestergemischen verschiedener Schmelzpunkte und zeichnet sich durch die Kombination der Verfahrensschritte in folgender Reihenfolge aus:

dem flüssigen Fettsäureestergemisch wird ein Stockpunkterniedriger beigefügt und gerührt;

das in Stufe a) gewonnene Gemisch wird abgekühlt bis eine Trübung erfolgt;

das in Stufe b) gewonnene Gemisch wird einer Nachkristallisation unterworfen;

das in Stufe c) gewonnene Gemisch wird durch Absetzenlassen oder Zentrifugieren getrennt.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter, niedrighschmelzender Fettsäureesterbestandteil eignet sich insbesondere als Kraftstoff für Dieselmotoren für den Einsatz bei tiefen Temperaturen.

21.4. Beschreibung der Biodieseladditive

Additiv 1: Fa. CHIMEC S.p.A. CH 6830



CHIMEC GmbH
Nußbaumstraße 10
80306 München
Germany

Telefon: +49 (0) 89 / 51 70 19-0
Telefax: +49 (0) 89 / 51 70 19-19
E-Mail: zentrale@chimec.de
www.chimec.de

CH 6635/ CH 6731/ CH 6830	Anwendungsrichtlinie	Ausgabe 1/2006
---------------------------------	----------------------	-------------------

LAGERUNG

CHIMEC 6635/CH 6731/6830 müssen zur Sicherung der Pumpbarkeit in einem beheizten und isolierten Tank gelagert werden.

Die empfohlene Lagertemperatur ist $40 \pm 10^\circ\text{C}$. Die genaue Lagertemperatur ist vom Anwender in Abhängigkeit von den bestehenden Lager- und Dosiereinrichtungen auszuwählen.
Die Viskosität bei 40°C beträgt ca. 340 cSt.

Niedrigere Lagertemperaturen sind in Abhängigkeit von der für den eingesetzten Pumpentyp bestehenden Pumpbarkeitsgrenze möglich. (Angaben des Herstellers bezüglich der Viskosität beachten !)

Gleichzeitig müssen alle Rohrleitungen vom Lagertank bis zur Einspeisestelle isoliert und beheizt sein.
Bei fehlender Begleitheizung besteht die Gefahr des Versetzens der Rohrleitung, wenn die Produkttemperatur tiefer als 40°C ist oder bei unkontrolliertem Ausfall der Dosierpumpe.

Für das Beheizsystem von Tanks und Rohrleitungen wird die Verwendung von Warmwasser oder einer elektrischen Beheizung empfohlen.
Oberflächentemperaturen $> 30^\circ\text{C}$ müssen vermieden werden.

Nach längerer Lagerung im Temperaturbereich niedriger als die empfohlene Lagertemperatur sollten die Produkte vor Inbetriebnahme der Dosierung aufgeheizt und homogenisiert werden.

Eine Homogenisierung ist ebenfalls erforderlich, wenn die Produkte in einer Vorverdünnung über längere Zeit gelagert wurde, z.B. über die Sommersaison.

CHIMEC GmbH
Geschäftsführer:
Dr. Mario Ingrassia

Amtegaricht München
HRB: 133 460
Steuer-Nr.: 11 143 038 73635

Deutsche Bank München
Konto 519056600
BLZ 700 700 10



Qualitätsmanagement
zertifiziert nach
DIN EN ISO 9001
Reg.-Nr. 1345



Bei einer Lagerung über die Sommerzeit sollte die Beheizung in jedem Fall außer Betrieb genommen werden.

WASSER

CHIMEC 6635/ CH 6731/CH 6830 sind wasserunlöslich. Die Anwesenheit von Wasser am Boden des Lagertanks hat keinen Einfluss auf die Produkteffizienz und führt nicht zu Produktverlusten über die Wasserphase.

Wasser am Tankboden sollte dennoch vermieden werden, um zu vermeiden, dass es gemeinsam mit den Additiven in den Biodiesel gelangt und damit den Gesamtwassergehalt im Biodiesel erhöht.

ADDITIVIERUNG

CHIMEC 6635/ CH 6731/CH 6830 sollten zum Biodiesel dosiert werden, der mindestens 20°C warm ist. Höhere Temperaturen verbessern die Löslichkeit und vermeiden das Risiko einer Reduzierung der Ansprechbarkeit der Additive.

Die Additive können pur dosiert werden, eine Vorverdünnung mit Biodiesel unterstützt die Einmischung in den Kraftstoff. Eine Vorverdünnung ist erforderlich, wenn die Temperatur an der Einspeisestelle im Bereich 20-30°C liegt.

Wir empfehlen eine kontinuierlich Dosierung hinter die Trocknung direkt in die Rohrleitung.

Können die Additive nur in den Biodiesel-Tank direkt dosiert werden, so ist der Einsatz einer Umwälzpumpe erforderlich. Nach Beendigung der Dosierung ist der Tankinhalt mindestens 1 mal umzuwälzen.

Die Tanktemperatur darf nicht kleiner als 20°C sein.

Die Verwendung eines speziell ausgelegten statischen Mischers, insbesondere bei Direktdosierung während der Verpumpung vom Tank zum Tankwagen, verbessert die Einmischung.

In jedem Fall empfehlen wir seine Verwendung, wenn die Temperatur an der Einspeisestelle im Bereich 20-30°C liegt.



Ist die Temperatur hinter der Einspeisestelle höher als 110°C, so sollte eine Verweilzeit von 30 min bei dieser Temperatur nicht überschritten werden.

Für den Start der Dosierung von **CHIMEC 6635/ CH 6731/CH 6830** empfehlen wir eine Verdopplung der Dosierrate im Vergleich zu den vorausgegangenen Labortests. Auf Basis der in der Biodiesel-Anlage erzielten Ergebnisse sollte dann die Dosierung stufenweise zurückgefahren werden, bis der gewünschte CFPP-Punkt eingestellt ist.

Um unbekannt mögliche Unverträglichkeiten zwischen Additiven verschiedener Hersteller und **CHIMEC 6635/ CH 6731/CH 6830** zu vermeiden empfehlen wir die Beachtung folgender Hinweise:

- Der Additiv-Tank sollte vor einer Befüllung mit **CHIMEC 6635/ CH 6731/ CH 6830** leer sein
- Der Biodiesel-Tank sollte keinen nicht - additivierten oder mit einem Additiv anderer Hersteller additivierten Kraftstoff enthalten.

PROBENAHME UND ANALYSE

CHIMEC 6635/ CH 6731/CH 6830 sind unmittelbar nach der Einspeisung wirksam. Sie erfordern keine Verweilzeit, um ihre Wirksamkeit zu entfalten.

Zur Überprüfung der Effektivität des Dosiersystems sollten Proben direkt aus dem Biodiesel-Tank untersucht werden.

Bei kontinuierlicher Dosierung ist eine Probenahme hinter den Wärmetauschern empfehlenswert. Das ermöglicht eine schnelle Anpassung der Dosierrate.

Biodiesel ist nach DIN EN 14214 zu analysieren, die Biodiesel -Temperatur muss mindestens 15°C betragen.

Additiv 2: Fa. CLARIANT: Dodiflow 5305

Division Functional Chemicals

**® Dodiflow 5305**

Fließverbesserer für Fettsäuremethylester/Biodiesel

Zusammensetzung

Polymermischung in höhersiedenden Kohlenwasserstoffen.

Produkteigenschaften ^{*)}**Aussehen**

gelbliche bis rote, klare bis trübe Flüssigkeit

Dichte

ca. 0,93 g/cm³ bei 20 °C (DIN 51757)

Viskosität

ca. 270 mm²/s bei 40 °C (DIN 51562)

Pour Point

ca. -6 °C (DIN ISO 3016)

Flammpunkt

ca. 60 °C (EN 22719 B)

Löslichkeit

(bei 30 °C)

Gut löslich in Aromaten (z.B. Xylol, Naphtha) und Kerosin, in Abhängigkeit vom Kerosintyp werden Stabilitätstests empfohlen. Unlöslich in Wasser und Methanol.

Lagerung

Für die Lagerung wird ein Temperaturbereich von 40-50 °C empfohlen, die Produkttemperatur darf 70 °C nicht überschreiten. Generell wird empfohlen das Produkt nur zum direkten Einsatz zu temperieren. Dabei ist eine Lagerung bei Temperatur über eine Zeitspanne von 2-3 Monaten akzeptabel. Nach längerer Lagerung bei niedrigeren Temperaturen sollte das Produkt vor Einsatz homogenisiert werden.

Dosiermengen

Die Zugabe von 500-2.500 ppm reicht i.d.R. aus, um die CFPF/PP-Anforderungen zu erfüllen. Auch höhere Dosiermengen bis zu 5.000 ppm sind bei Einhaltung der empfohlenen Einmischbedingungen unkritisch. Die erforderliche Dosiermenge hängt stark von der Fettsäuremethylesterzusammensetzung des Biodiesels ab.

Verpackung

Beheizter Tankzug/Tankcontainer oder 200 l Stahlfässer.

^{*)} Bei diesen Werten handelt es sich um produktbeschreibende Daten und nicht um verbindliche Produktspezifikationen. Diese sind dem gültigen Produktspezifikationsblatt zu entnehmen. Weitere Angaben zu Produkteigenschaften, toxikologischen, ökologischen und sicherheitsrelevanten Daten sind im Sicherheitsdatenblatt zu finden.

Dezember 2004

®- Registrierte Marke von Clariant

Seite 1/2

Clariant GmbH
Division Functional Chemicals
D-65926 Frankfurt am Main

Division Functional Chemicals



® Dodiflow 5305

Anwendung

Allgemein

Dodiflow 5305 ist ein Additiv zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Biodiesel auf Basis von Fettsäuremethylestern. Der Grenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP, EN 116) und der Pour Point (PP, DIN/ISO 3016) können durch Zugabe von Dodiflow 5305 deutlich erniedrigt werden.

Anwendungsbereich

Gute Wirksamkeit hinsichtlich CFPP- und PP-Erniedrigung wird insbesondere in Biodieseln mit hohem Anteil von Rapsölmethylester (RME) erreicht. Mit Dodiflow 5305 behandelte Biodiesel weist gute Tieftemperaturstabilität im Kältewechselbeständigkeitsstest auf (KWB-Test, AGQM-002).

Einmischtemperatur

Bei Einhaltung der empfohlenen Lagertemperatur kann Dodiflow 5305 in Abhängigkeit von dem zu additivierenden Biodiesel normalerweise unverdünnt bis zu Temperaturen von minimal 20 °C erfolgreich eingemischt werden. Die Zugabe des Additivs sollte mindestens 10 °C oberhalb des Cloud Points des zu additivierenden Biodiesels erfolgen.

Diese Angaben entsprechen dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und sollen über unsere Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten informieren. Sie haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften der Produkte oder deren Eignung für einen konkreten Einsatzzweck zuzusichern. Etwa bestehende gewerbliche Schutzrechte sind zu berücksichtigen. Eine einwandfreie Qualität gewährleisten wir im Rahmen unserer Allgemeinen Verkaufsbedingungen.

Sicherheit und Handhabung

Das Produkt ist nur für technische Zwecke bestimmt. Körperkontakt vermeiden und Dämpfe nicht einatmen. Das Tragen von Schutzkleidung wird empfohlen (Handschuhe, Schutzbrille). Das Produkt wird im Straßentankzug oder Container heiß versendet - Verbrühungsgefahr. Benetzte Körperteile sollten mit ausreichend Wasser und Seifenlauge gereinigt werden. Bei Augenkontakt gut mit Wasser ausspülen und sofort einen Arzt konsultieren.

Behälter vorsichtig öffnen. Bei Nichtgebrauch geschlossen halten und vor Feuchtigkeit schützen. Behälter vor Hitze und offenem Feuer schützen. Leere Behälter können Gase enthalten und explosive Gemische bilden.

Qualität

Das Arbeitsgebiet Raffineriechemikalien der Clariant GmbH ist zertifiziert nach DIN/ISO 9001.

®= Registrierte Marke von Clariant

Dezember 2004
Seite 22

Clariant GmbH
Division Functional Chemicals
D-65926 Frankfurt am Main

Additiv 3: Fa. CLARIANT: Dodiflow 5603

Division Functional Chemicals



® Dodiflow 5603

Fließverbesserer für Fettsäuremethylester/
Biodiesel**Zusammensetzung**

Polymermischung in höhersiedenden Kohlenwasserstoffen.

Produkteigenschaften ^{*)}**Aussehen**

gelbliche bis rote, klare bis trübe Flüssigkeit

Dichteca. 0,92 g/cm³ bei 20 °C (DIN 51757)**Viskosität**ca. 100 mm²/s bei 40 °C (DIN 51562)**Pour Point**

ca. 0 °C (DIN ISO 3016)

Flammpunkt

mind. 62 °C (EN 22719 B)

Löslichkeit

(bei 30 °C)

Gut löslich in Aromaten (z.B. Xylol, Naphtha) und Kerosin, in Abhängigkeit vom Kerosintyp werden Stabilitätstests empfohlen. Unlöslich in Wasser und Methanol.

Lagerung

Für die Lagerung wird ein Temperaturbereich von 40-50 °C empfohlen, die Produkttemperatur darf 70 °C nicht überschreiten. Generell wird empfohlen das Produkt nur zum direkten Einsatz zu temperieren. Dabei ist eine Lagerung bei Temperatur über eine Zeitspanne von 2-3 Monaten akzeptabel. Nach längerer Lagerung bei niedrigeren Temperaturen sollte das Produkt vor Einsatz homogenisiert werden.

Dosiermengen

Die Zugabe von 500-2.500 ppm reicht i.d.R. aus, um die CFPP/PP-Anforderungen zu erfüllen. Auch höhere Dosiermengen bis zu 5.000 ppm sind bei Einhaltung der empfohlenen Einmischbedingungen unkritisch. Die erforderliche Dosiermenge hängt stark von der Fettsäuremethylesterzusammensetzung des Biodiesels ab.

Verpackung

Beheizter Tankzug/Tankcontainer oder 200 l Stahlfässer.

^{*)} Bei diesen Werten handelt es sich um produktbeschreibende Daten und nicht um verbindliche Produktspezifikationen. Diese sind dem gültigen Produktspezifikationsblatt zu entnehmen. Weitere Angaben zu Produkteigenschaften, toxikologischen, ökologischen und sicherheitsrelevanten Daten sind im Sicherheitsdatenblatt zu finden.

September 2005

®- Registrierte Marke von Clariant

Seite 1/2

Clariant GmbH
Division Functional Chemicals
D 65926 Frankfurt am Main

Division Functional Chemicals



® Dodiflow 5603

Anwendung

Allgemein

Dodiflow 5603 ist ein Additiv zur Verbesserung der Kälteeigenschaften von Biodiesel auf Basis von Fettsäuremethylestern. Der Grenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP, EN 116) und der Pour Point (PP, DIN/ISO 3016) können durch Zugabe von Dodiflow 5603 deutlich erniedrigt werden.

Anwendungsbereich

Gute Wirksamkeit hinsichtlich CFPP- und PP-Erniedrigung wird insbesondere in Biodieseln mit hohem Anteil von Rapsölmethylester (RME) erreicht. Mit Dodiflow 5603 behandelter Biodiesel weist gute Tieftemperaturstabilität im Kältewechselbeständigkeitstest auf (KWB-Test, AQM-002).

Einmischtemperatur

Bei Einhaltung der empfohlenen Lagertemperatur kann Dodiflow 5603 in Abhängigkeit von dem zu additivierenden Biodiesel normalerweise unverdünnt bis zu Temperaturen von minimal 30 °C erfolgreich eingemischt werden. Die Zugabe des Additivs sollte mindestens 10 °C oberhalb des Cloud Points des zu additivierenden Biodiesels erfolgen.

Diese Angaben entsprechen dem heutigen Stand unserer Kenntnisse und sollen über unsere Produkte und deren Anwendungsmöglichkeiten informieren. Sie haben somit nicht die Bedeutung, bestimmte Eigenschaften der Produkte oder deren Eignung für einen konkreten Einsatzzweck zuzusichern. Etwa bestehende gewerbliche Schutzrechte sind zu berücksichtigen. Eine einwandfreie Qualität gewährleisten wir im Rahmen unserer Allgemeinen Verkaufsbedingungen.

Sicherheit und Handhabung

Das Produkt ist nur für technische Zwecke bestimmt. Körperkontakt vermeiden und Dämpfe nicht einatmen. Das Tragen von Schutzkleidung wird empfohlen (Handschuhe, Schutzbrille). Das Produkt wird im Straßentankzug oder Container heiß versendet - Verbrühungsgefahr. Benetzte Körperteile sollten mit ausreichend Wasser und Seifenlauge gereinigt werden. Bei Augenkontakt gut mit Wasser ausspülen und sofort einen Arzt konsultieren.

Behälter vorsichtig öffnen. Bei Nichtgebrauch geschlossen halten und vor Feuchtigkeit schützen. Behälter vor Hitze und offener Feuer schützen. Leere Behälter können Gase enthalten und explosive Gemische bilden.

Qualität

Das Arbeitsgebiet Raffineriechemikalien der Clariant GmbH ist zertifiziert nach DIN/ISO 9001.

®- Registrierte Marke von Clariant

September 2005
Seite 2/2Clariant GmbH
Division Functional Chemicals
D-65926 Frankfurt am Main

Additiv 4: Fa. INFINEUM: R 408



Infineum R408

Description

Infineum R408 is a mixture of ashless polymers dissolved in petroleum derived solvent.

The additive is designed to modify wax crystals to enable Fatty Acid Methyl Ester (FAME) fuels, in particular, Rapeseed Methyl Ester (RME) and their blends with middle distillate fuels to reach the desired cold filter plugging point specifications. It is also designed to improve operability and to reduce the rate of wax settling from these fuels stored below their cloud points. In a responsive fuel, wax settling can be almost totally arrested, in others, it may delay settling by days.

Performance

Operability, CFFP and Wax Anti-Settling performance can be improved by using the additive at treat rates up to 4000 ppm (0.4% mass) depending on the fuel treated and improvement required.

Typical Inspections

Property:	Value:	Unit:	Method:
Appearance	Opaque liquid		Visual
Density at 15°C	940	Kg/m ³	ASTM D 4052
Flash Point (PMCC)	>42	°C	ASTM D 93
Pour Point	-4	°C	ASTM D 97
Viscosity at 20°C	2628	cSt	ASTM D 445
Viscosity at 30°C	1324	cSt	ASTM D 445
Viscosity at 40°C	711	cSt	ASTM D 445
Viscosity at 50°C	392	cSt	ASTM D 445
Viscosity at 60°C	229	cSt	ASTM D 445
Coefficient of Thermal Expansion	0.00079	1/°C	ITM 50-529

Handling / Precautions

Agitation and heating is recommended and a storage temperature range of 40°C to 55°C. High skin temperatures should be avoided.

Suitable containers are carbon or stainless steel, polyester and Teflon.

Direct-metered proportional injection is recommended for all Cold Flow Fuel Additives. For maximum effect, care must be taken that the fuel is well above its cloud point.

Further Information

For further information please contact your local Infineum affiliate or representative.

Version: 12th July 2008 (J.S)

The information contained in this document is based upon data believed to be reliable and refers only to the matters specifically mentioned in the document although Infineum has used reasonable skill and care in the preparation of the information on the data herein, in the absence of any overriding information under a specific contract to supply goods or services, no representation, warranty, express or implied, or guarantee is made as to the suitability, accuracy, reliability or completeness of the information contained in this document and neither the user nor anyone else is to be held liable for any loss, damage or injury that may occur from the use of the information unless such loss, damage or injury is caused by the negligence, fraud or intentional or negligent misstatement of any product or process. For further conditions, before use, of this product or process, customers should refer to the applicable terms and conditions which are deemed to be incorporated herein and which may be amended or replaced from time to time without notice. The information herein has been prepared and is not intended to be used as a substitute for professional advice. For further information, please contact your local Infineum affiliate or representative.

Infineum, Solignum, Resol, Synol, Solon, Viton and the octopus mark comprising the interlocking fish device are trademarks of Infineum International Limited.
© Copyright Infineum International Limited (2008). All rights reserved.

21.5. Messwerte versus errechnete Werte von CFPP, CP und PP

Messwerte versus errechnete Werte von CFPP, CP, PP (1 / 2)

Labor-Nr.	FAME	CFPP	CFPP7	CP	CP7	PP	PP9
04-0260	Rapsöl-ME	-14	-10	-12	-8	-15	-14
04-0319	Schweineschmalz-ME	12	15	13	16	14	18
04-0321	Camelinaöl-ME	2	-6	-2	-7	-9	-6
04-0358	Nusskernöl-ME	-10	-10	-11	-9	-12	-12
05-0078	SBLÖL-ME	0	-1	-3	-1	-6	-6
05-0093	HEAROIL-ME	-8	0	-9	-1	-15	-15
05-0102	HO Sonnenblumenöl-ME	3	3	-6	0	-11	-10
05-0107	Tierfett-ME	10	12	10	14	12	15
05-0108	Rapsöl-Sojaöl-ME	-2	-1	-2	-1	-3	-4
05-0141	Palmfett-ME	13	9	12	12	12	14
05-0166	Leinöl-ME	-5	-10	-6	-10	-5	-11
05-0178	Mariendistelöl-ME	12	17	8	10	11	14
05-0308	Kokosfett-ME	-7	-7	-5	-6	-6	-6
05-0314	Sojaöl-ME	-2	-1	-2	-1	-3	-3
05-0330	Rapsöl-ME	-8	-5	-9	-5	-12	-10
05-0333	Rapsöl-ME	-10	-9	-11	-8	-15	-14
05-0339	Altspeisefett-ME dünnflüssig	1	2	-1	1	-3	-1
05-0344	Altspeisefett-ME dickflüssig	1	4	1	3	0	1
05-0348	Rapsölsäure-ME	-11	-6	-11	-6	-15	-12
05-0700	Sojaöl-ME regular	-3	-5	-2	-4	-3	-6
05-0701	Sojaöl-ME lowlin	-2	-1	-1	0	0	-3
05-0709	Mid-Oleic-Sojaöl-ME	-3	0	-3	-1	-3	-5
05-0710	HO-Sojaöl-ME	-6	-8	-9	-7	-9	-16
05-0126	Kokosfett-ME	-6	-7	-6	-6	-6	-6
07-0337	Jatropha-ME Mischprobe	1	-1	1	0	0	-3
07-0388	FAME-Mischung 01	-4	-6	-3	-5	-6	-6
07-0005	Hanföl-ME	-5	-9	-5	-8	-6	-4
07-0453	RME:Kokosfett-ME 3:1	-11	-9	-9	-8	-14	-14
07-0454	RME:Kokosfett-ME 1:1	-10	-9	-8	-8	-9	-11
07-0455	RME:Kokosfett-ME 1:3	-8	-8	-6	-7	-9	-9
07-0543	RME:Mariendistelöl-ME 1:3	10	9	7	5	7	5
07-0544	RME:Mariendistelöl-ME 1:1	9	4	5	1	2	-1
07-0545	RME:Mariendistelöl-ME 3:1	3	-1	2	-2	-6	-6
07-0904	BD Praxisprobe	5	5	5	6	5	5
07-0923	Rapsöl-ME	-12	-10	-7	-8	-12	-14
07-0924	Rapsöl-ME	-11	-10	-7	-8	-12	-16
07-0925	Rapsöl-ME	-11	-10	-7	-8	-12	-14
07-0926	Rapsöl-ME	-12	-10	-7	-8	-12	-14
07-1064	BD Sommerfraktion	10	12	12	13	10	15
07-1065	BD Winterfraktion	-2	-2	-2	0	-2	-4
07-1247	Sonnenblumenöl-ME	-2	-2	-2	-2	-5	-6
08-0181	Baumwollsaatöl-ME	4	-1	3	1	3	1
08-0145	Sonnenblumenöl-ME	3	-1	2	-2	-10	-13
08-0146	Sonnenblumenöl-ME	2	-9	1	-7	-12	-17
08-0147	Sonnenblumenöl-ME	0	-9	1	-7	-16	-18
08-0148	Sonnenblumenöl-ME	1	-9	1	-7	-11	-17
08-0149	Sonnenblumenöl-ME	-3	-1	1	-2	-12	-13
08-0150	Sonnenblumenöl-ME	-6	-10	-1	-8	-18	-18
08-0151	Sonnenblumenöl-ME	-2	0	0	-2	-13	-13
08-0152	Sonnenblumenöl-ME	1	5	2	2	-5	-8
08-0153	Sonnenblumenöl-ME	-4	-1	-2	-2	-9	-7

Messwerte versus errechnete Werte von CFPP, CP, PP (2 / 2)

Labor-Nr.	FAME	CFPP	CFPP7	CP	CP7	PP	PP9
08-0154	Sonnenblumenöl-ME	5	1	2	0	-10	-11
08-0155	Sonnenblumenöl-ME	1	2	1	0	-9	-10
08-0156	Sonnenblumenöl-ME	-3	-2	-3	-3	-10	-8
08-0157	Sonnenblumenöl-ME	4	2	1	0	-11	-11
08-0158	Sonnenblumenöl-ME	4	4	2	1	-8	-10
08-0159	Sonnenblumenöl-ME	3	1	-1	-1	-14	-12
08-0160	Sonnenblumenöl-ME	1	0	-1	-1	-7	-7
08-0161	Sonnenblumenöl-ME	3	2	-1	0	-9	-10
08-0162	Sonnenblumenöl-ME	4	2	1	0	-13	-11
08-0163	Sonnenblumenöl-ME	4	4	1	1	-9	-9
08-0164	Sonnenblumenöl-ME	3	3	1	0	-10	-10
08-0165	Sonnenblumenöl-ME	2	4	1	1	-6	-8
08-0166	Sonnenblumenöl-ME	1	2	0	0	-10	-10
08-0167	Sonnenblumenöl-ME	4	4	1	2	-8	-8
08-0168	Sonnenblumenöl-ME	1	-1	-2	-3	-14	-12
08-0169	Sonnenblumenöl-ME	2	1	-3	-1	-9	-8
08-0170	Sonnenblumenöl-ME	2	1	-2	-1	-9	-9
06-0751	Sojaöl-ME	-7	-6	4	-4	-5	-7
06-0761	Palmöl-ME	7	10	14	12	12	14
06-0770	Palmolein-ME	0	7	2	6	0	3
06-0767	Rapsöl-ME	-13	-10	-10	-8	-13	-14
06-0832	FAME-Mischung 02	-6	-6	-5	-4	-5	-7
06-0833	FAME-Mischung 03	-3	-5	-3	-3	-3	-6
06-0834	FAME-Mischung 04	-12	-9	-9	-8	-12	-13
06-0835	FAME-Mischung 05	-9	-8	-8	-7	-9	-11
06-0836	FAME-Mischung 06	2	-1	2	1	3	-1
06-0837	FAME-Mischung 07	3	0	4	2	6	1
06-0838	FAME-Mischung 08	-8	-8	-7	-6	-9	-11
06-0839	FAME-Mischung 09	-7	-3	-6	-3	-8	-7
06-0840	FAME-Mischung 10	-5	-1	-4	-2	-6	-6
06-0841	FAME-Mischung 11	-4	1	-1	1	-3	-2
06-0842	FAME-Mischung 12	-4	1	-2	1	-3	-3
08-0364	FAME-Mischung 13	-3	-8	-1	-7	-5	-9
08-0180	Sonnenblumenöl-ME	-1	-2	-2	-2	-5	-7
08-0183	Sonnenblumenöl-ME	-2	-3	-3	-3	-8	-7
08-0185	Sonnenblumenöl-ME	-3	-3	-3	-3	-7	-8
08-0402	Sonnenblumenöl-ME	-1	-2	-1	-3	-7	-7
08-0403	Sonnenblumenöl-ME	0	-2	-1	-2	-6	-7
08-0404	Sonnenblumenöl-ME	-1	-2	-1	-3	-8	-7
08-0405	Sonnenblumenöl-ME	2	-2	-1	-3	-5	-7
08-0406	Sonnenblumenöl-ME	2	-2	-1	-3	-4	-7
08-0407	Sonnenblumenöl-ME	2	-2	-1	-2	-7	-7
08-0408	Sonnenblumenöl-ME	-1	-2	-4	-2	-9	-6
08-0409	Sonnenblumenöl-ME	2	-2	-1	-2	-6	-7
08-0410	Altspeisefett-ME	3	-2	0	-3	-11	-11
05-0495	WinterRME -20	-22	-12	-25	-11	-36	-19
05-0008	WinterRME -30	-33	-13	-38	-12	-36	-21
08-0594	FAME-Mischung 14	-24	-13	-19	-11	-38	-20
08-0577	RME	-12	-10	-2	-9	-13	-15
08-0578	FAME	7	6	9	8	8	7
08-0599	Schweineschmalz-ME	11	12	12	13	12	13

21.6. Literaturmesswerte versus errechnete Werte von CFPP, CP und PP

FAME	CFPP	CFPP 7	CP	CP 7	PP	PP 9
CME (Canola-ME)			2	-9	-9	-17
GME (greenseed ME)			2	-9	-11	-17
PGME (processed ME)			3	-3	-3	-10
UPGME (unprocessed grease ME)			5	-2	0	-10
PO (Palmoil-ME)			15	11	12	12
YG (Yellow-grease-ME)			5	-3	-3	-6
SBO (Soybeanoil-ME)			2	-5	-3	-8
Rubber seed oil (Hevea Brasiliensis)			-4	-3	-8	-5
Sunfloweroil ME						
Rapeseedoil ME			-4	-10	-12	-19
Cottonseedoil ME					-15	-7
Soybeanoil ME			-2	-6	-3	-9
Camelina sativa ME	-4	0	4	-3	-8	-5
Jatropha oil ME			4	-1		
Pongamia (Karanja) oil ME			4	-3		
Sunfloweroil ME			4	-7		
Soybeanoil ME			4	-5		
Palmoil ME			16	8		
Milkweedoil ME			-1	-8	-6	-12
Soybeanoil ME			2	-5	0	-7
Soybean oil ME			1	-3	0	-6
HO Soybean oil ME			-5	-7	-9	-17
Linseedoil ME			-5	-10		
Saffloweroil ME			-6	-8		
Sunfloweroil ME			1	-7		
Rapeseedoil ME			-6	-9		
Soybeanoil ME			-1	-6		
Oliveoil ME			-5	-5		
Palmoil ME			10	9		
Beef Tallow ME			13	13		
Palm oil ME			9	11		
Jatropha oil ME (solvent extracted)			0	0		
Jatropha oil ME (cold pressed)			0	0		
Jatropha oil ME (non toxic)			0	-2		
Soybean oil ME	-3	-7				
Rapeseed oil ME	-6	-11				
Palm oil ME	9	8				
Lard ME	8	7				
Soyoil ME-A			-1	-5	-2	-8
Soyoil ME-B			1	-3	-1	-5
Soyoil ME-C			-2	-5	-4	-8
Soyoil ME-D			0	-6	-2	-9