FORSCHUNGSBERICHT AGRARTECHNIK
des Arbeitskreises Forschung und Lehre der
Max-Eyth-Gesellschaft Agrartechnik im VDI (VDI-MEG) **400**

Edgar Remmele

Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff – Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten

Dissertation Weihenstephan 2002

Lehrstuhl für Landtechnik
Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung

Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff - Untersuchungen zu Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerten

Edgar Remmele

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät
Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. J. Meyer
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (AE Keszthely) J. Schön
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. R. Meyer-Pittroff

Die Dissertation wurde am 03.07.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 03.09.2002 angenommen.

© 2002 by Landtechnik Weihenstephan
ISSN-Nr. 0931-6264

Alle Rechte, auch die der Übersetzung und des Nachdrucks sowie jede Art der photomechanischen Wiedergabe oder der Übernahme auf Datenträger, auch auszugsweise, bleiben vorbehalten.

Selbstverlag im Eigenvertrieb:
Technische Universität München
Lehrstuhl für Landtechnik
Am Staudengarten 2
D-85354 Freising
Telefax: ++49/(0)8161/71-3895

Eine elektronische Version der Dissertation ist im Netz der Universitätsbibliothek der Technischen Universität München veröffentlicht und unter der Internetadresse http://tumb1.biblio.tu-muenchen.de/publ/diss/ww/2002/remmele.html zugänglich.

Herstellung: Hieronymus Buchreproduktions GmbH, München

Danksagung

Für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. (AE) Johann Schön bedanken. Ebenso gilt mein Dank Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff für die Übernahme des Koreferats und Herrn Univ.-Prof. Dr. Joachim Meyer für den Prüfungsvorsitz.

Dank sagen möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Landtechnik Weihenstephan für ihre Unterstützung. Speziell danken möchte ich den Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Pflanzenöle an der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, allen voran Herrn Dr. Bernhard Widmann für die Betreuung der Arbeit und Herrn Klaus Thuneke für die hervorragende Zusammenarbeit. Des weiteren danke ich den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Technologie Nachwachsender Rohstoffe mit ihrem Abteilungsleiter Herrn Dr. Arno Strehler für den intensiven fachlichen Austausch und für das produktive Arbeitsklima. Für viele nützliche Anregungen möchte ich mich bei Herrn Dr. Hans Stanzel und Herrn Josef Dallinger bedanken sowie für die Realisierung von Versuchsaufbauten bei den Mitarbeitern der Werkstatt mit ihrem Leiter Herrn Michael Wildgruber.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Wilharm von der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft, Augsburg für die Durchführung zahlreicher Laboranalysen und die wertvollen Hinweise im Bereich der Analytik von Kraftstoffen.

Der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Freising, namentlich Herrn Aigner und Herrn Salzeder, ist für die Bereitstellung der Rapssaaten aus den Anbauversuchen zu danken.

Nicht zuletzt gilt mein ausdrücklicher Dank vielen Freunden und früheren Kollegen an der Landtechnik Weihenstephan, insbesondere Herrn Dr. Christian Kern und Herrn Prof. Dr. Roland Bauer, die mir immer wieder mit guten Ratschlägen zur Seite gestanden haben.

Freising, im Juni 2002 Edgar Remmele

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS 5

ABBILDUNGSVERZEICHNIS 7

TABELLENVERZEICHNIS 11

VERZEICHNIS DER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE 13

1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 15

2 STAND DES WISSENS 18

2.1 Dieselmotor und dieselmotorische Verbrennung 18

2.2 Dieselmotoren für Pflanzenölkraftstoff 23

2.3 Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren 30

2.3.1 Anforderungen an Dieselkraftstoff 30

2.3.2 Anforderungen an Fettsäuremethylester 36

2.4 Eigenschaften von Rapsöl 39

2.5 Kenngrößen und Prüfverfahren 44

2.6 Anforderungen an Rapsölkraftstoff 62

3 ZIELSETZUNG 70

4 METHODISCHES VORGEHEN 73

4.1 Auswahl der Kenngrößen für Rapsölkraftstoff 73

4.2 Auswahl, Anpassung und Weiterentwicklung von Prüfverfahren 75

4.2.1 Auswahl von Prüfverfahren 75

4.2.2 Anpassung und Weiterentwicklung von Prüfverfahren 78

4.2.2.1 Kälteverhalten 78

4.2.2.2 Zündwilligkeit 80

4.3 Festlegung von Grenzwerten 85

4.4 Überprüfung von Grenzwerten 86

4.5 Rapsölkraftstoffproben 86

4.5.1 Probenahme von Rapsölkraftstoff 88

4.5.2 Eigenschaften der verarbeiteten Rapssaaten 88

4.5.3 Verarbeitung der Rapssaaten 93

4.5.4 Rapsölproben mit Verunreinigungen in definierten Beimischungen 95

4.5.5 Rapsöldaten aus der Literatur 96

4.6 Entwicklung der Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung 96

4.7 Verabschiedung des "Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff" 101

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION 102
5.1 Kenngrößen für Rapsölkraftstoff 102
5.2 Prüfverfahren für Kenngrößen von Rapsölkraftstoff 106
5.2.1 Ausgewählte Prüfverfahren 106
5.2.2 Untersuchungen zu Prüfverfahren 108
5.2.2.1 Prüfverfahren für die Oxidationsstabilität 108
5.2.2.2 Prüfverfahren für Aschegehalt 110
5.2.2.3 Prüfverfahren für Kälteverhalten 116
5.2.2.4 Prüfverfahren für Zündwilligkeit 119
5.3 Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff und Ergebnisse der Kraftstoffanalysen 124
5.3.1 Dichte (15 °C) 126
5.3.2 Flammpunkt nach Pensky-Martens 128
5.3.3 Heizwert 130
5.3.4 Kinematische Viskosität (40 °C) 131
5.3.5 Kälteverhalten 134
5.3.6 Zündwilligkeit (Cetanzahl) 134
5.3.7 Koksrückstand 134
5.3.8 Iodzahl 136
5.3.9 Schwefelgehalt 139
5.3.10 Gesamtverschmutzung 141
5.3.11 Neutralisationszahl 142
5.3.12 Oxidationsstabilität (110 °C) 146
5.3.13 Phosphorgehalt 149
5.3.14 Aschegehalt 152
5.3.15 Wassergehalt 154
5.4 Korrelationen zwischen Kenngrößen 157
5.5 Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung 170
6 EINORDNUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK 177
7 ZUSAMMENFASSUNG 182
8 SUMMARY 185
LITERATUR 187

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Viskositätsverlauf von kaltgepresstem, teilraffiniertem und vollraffiniertem Rapsöl nach WIDMANN (1992) [118] 65

Abbildung 2: Systemmodell der Verknüpfung von Stoff- und Informationsstrom bei der Festlegung eines Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff 72

Abbildung 3: Systemmodell Auswahl von Kennwerten für Rapsölkraftstoff 74

Abbildung 4: Systemmodell Auswahl von Prüfverfahren für Kennwerte von Rapsölkraftstoff 77

Abbildung 5: Aufbau und technische Daten des Rotationsviskosimeters 79

Abbildung 6: Schemazeichnung des Fuel Ignition Analyser (FIA) der Firma Fueltech AS, Trondheim, Norwegen 82

Abbildung 7: Fettsäuremuster von Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik 93

Abbildung 8: Filtermembranen mit Rückstand beim Schnelltest Gesamtverschmutzung zum Vergleich verschiedener Rapsölproben und Verfahrensvarianten (Vorversuche) 98

Abbildung 9: Versuchsplan zur Entwicklung eines Schnelltests Gesamtverschmutzung 100

Abbildung 10: Oxidationsstabilität (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen ermittelt mit der Prüftemperatur 110 °C und 120 °C 109

Abbildung 11: Asche (DIN EN ISO 6245) und Sulfatasche (DIN 51575) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 111

Abbildung 12: Korrelation zwischen Sulfatasche (DIN 51575) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 111

Abbildung 13: Korrelation zwischen Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 112

Abbildung 14: Korrelation zwischen Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 113

Abbildung 15: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN 51419 und DIN EN 12662) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 113

Abbildung 16: Korrelation zwischen Natriumgehalt (DIN 38406-22) und Oxidasche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 114

Abbildung 17: Korrelation zwischen Calciumgehalt (DIN 38406-22) und Oxidasche (EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 115

Abbildung 18: Dynamische Viskosität von Rapsöl, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei einer Abkühlrate von 0,5 K/min 117

Abbildung 19: Dynamische Viskosität von Rapsöl, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei einer Abkühlrate von 2,5 K/min 117

Abbildung 20: Dynamische Viskosität von Rapsöl der Rapssorte Mohican, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei unterschiedlichen Abkühlraten 118

Abbildung 21: Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an einer Dieselkraftstoffprobe 120

Abbildung 22: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 1 121

Abbildung 23: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 2 121

Abbildung 24: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 3 122

Abbildung 25: Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an einer Rapsölkraftstoffprobe bei drei verschiedenen Kraftstofftemperaturen 123

Abbildung 26: Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000 125

Abbildung 27: Dichte (15 °C) (DIN EN ISO 3675) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 127

Abbildung 28: Änderung der Dichte (15 °C) (DIN EN ISO 12185) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen 127

Abbildung 29: Flammpunkt nach Pensky-Martens (DIN EN 22719) im geschlossenen Tiegel von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 129

Abbildung 30: Änderung des Flammpunkts (DIN EN 22719) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen 129

Abbildung 31: Heizwert (DIN 51900-3) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 131

Abbildung 32: Kinematische Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 133

Abbildung 33: Änderung der kinematischen Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen 133

Abbildung 34: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 135

Abbildung 35: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 136

Abbildung 36: Iodzahl (DIN 53241-1) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 137

Abbildung 37: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Iodzahl (DIN 53241-1) von Rapsöl 138

Abbildung 38: Fettsäuremuster (DGF C-VI 10a (81)) ausgewählter Rapsölproben 138

Abbildung 39: Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 140

Abbildung 40: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsöl 140

Abbildung 41: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 142

Abbildung 42: Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 143

Abbildung 43: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsöl 144

Abbildung 44: Neutralisationszahl (DIN 51558-1) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 145

Abbildung 45: Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 148

Abbildung 46: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Oxidationsstabilität (ISO 6886) von Rapsöl 149

Abbildung 47: Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 150

Abbildung 48: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsöl 151

Abbildung 49: Phosphorgehalte (DIN 51363-1) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 152

Abbildung 50: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 153

Abbildung 51: Aschegehalte (DIN EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 154

Abbildung 52: Wassergehalt (pr EN ISO 12937) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 155

Abbildung 53: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Wassergehalt (pr EN ISO 12937) von Rapsöl 156

Abbildung 54: Wassergehalt (ASTM D1744-92) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat 157

Abbildung 55: Korrelation zwischen Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) und Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölproben 158

Abbildung 56: Korrelation zwischen Iodzahl (DIN 53241-1) und Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 159

Abbildung 57: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 160

Abbildung 58: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölproben 161

Abbildung 59: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Heizwert (DIN 51900-3) von Rapsölproben 162

Abbildung 60: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 163

Abbildung 61: Korrelation zwischen Neutralisationszahl (DIN EN 12662) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 164

Abbildung 62: Korrelation zwischen kinematischer Viskosität (DIN EN ISO 3104) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 165

Abbildung 63: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und kinematischer Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsölproben 166

Abbildung 64: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 167

Abbildung 65: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 168

Abbildung 66: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft 169

Abbildung 67: Schnelltest Gesamtverschmutzung – Auswirkung verschiedener Probenvolumina auf den Filterrückstand (3 Wiederholungen) 172

Abbildung 68: Vergleichstableau für den Schnelltest Gesamtverschmutzung – Gegenüberstellung der Filterbeaufschlagung im Schnelltest und der Gesamtverschmutzung ermittelt nach DIN EN 12662 . 173

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Allgemeine sowie klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) an Dieselkraftstoff und Prüfverfahren gemäß DIN EN 590 2000-02 [25] 32

Tabelle 2: Anforderungen des World-wide Fuel Charter Committee an Dieselkraftstoff, die eine Abgasnachbehandlung bezüglich NO_x und Partikelmasse ermöglichen, für Märkte mit sehr restriktiven Emissionsbeschränkungen [1] 34

Tabelle 3: Auszug nationaler Biodiesel-Standards, ohne Berücksichtigung unterschiedlicher Prüfmethoden [99] 37

Tabelle 4: Mindestanforderungen an Fettsäuremethylester – Stand der Normungsarbeiten zum Zeitpunkt März 2000 [99] 38

Tabelle 5: Beschaffenheitsmerkmale von Speisefetten und Speiseölen nach den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle [8] 40

Tabelle 6: Fettsäurezusammensetzung von Rapsöl und erucasäurearmem Rapsöl, ermittelt durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie als prozentuale Anteile, nach der Alinorm 99/17 [22] 42

Tabelle 7: Qualitätskriterien für Pflanzenöle als freiwillige Grundlage für Handelspartner nach der Alinorm 99/17 [22] 43

Tabelle 8: Chemische und physikalische Charakteristika von rohem Rapsöl und rohem, erucasäurearmem Rapsöl nach der Alinorm 99/17 [22] 44

Tabelle 9: Kennwerte, die bei Dieselkraftstoff, Fettsäuremethylester und Pflanzenöl Anwendung finden (alphabetisch) [11] [13] [15] [18] [24] [69] [87] [94] [99] [107] [109] [111] 45

Tabelle 10: Vorschlag eines Standards für Pflanzenölkraftstoff nach PRYDE (1982) [100] 63

Tabelle 11: Kraftstoffkennwerte von Rapsöl nach WIDMANN et al. (1992) [118], Mittelwerte aus drei Sorten von drei beziehungsweise vier Standorten aus den Jahren 1988 und 1989 65

Tabelle 12: Vorschlag für einen Qualitätsstandard für Rapsöl zur Verwendung als Treibstoff in Pflanzenölmotoren nach MAURER (1994) [90] 66

Tabelle 13: Vorläufiger Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) vom 22.08.1996 [83] [84] [85] [122] 68

Tabelle 14: Ausgewählte Parameter für die Bestimmung der Cetanzahl mit dem Fuel-Ignition-Analyser für Dieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff 84

Tabelle 15: Kurzbeschreibung der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14] 89

Tabelle 16: Standortbeschreibung und Anbaubedingungen der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14] 90

Tabelle 17: Düngung und Pflanzenschutz bei den Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14] 90

Tabelle 18: Eigenschaften der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14] und eigene Analysen 91

Tabelle 19: Eigenschaften der Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik 92

Tabelle 20: Fettsäuremuster von Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik 92

Tabelle 21: Prozessparameter bei der Ölsaatenverarbeitung (Mittelwerte und Standardabweichung) 94

Tabelle 22: Eigenschaften des Rapsöls und der Kraftstoffe (Praxisproben) zur Herstellung der Rapsöl/Kraftstoff-Mischungen 96

Tabelle 23: Kenngrößen und ihre Aussage bezüglich der Anforderungen an Rapsölkraftstoff 103

Tabelle 24: Kennwerte und Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff sowie deren Anwendung bei Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester (FAME) 107

Tabelle 25: Induktionsperiode und relative Oxidationsgeschwindigkeit von Fettsäuren bei 25 °C nach BELITZ (1992) [15] 147

Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

AOCS	American Oil Chemists' Society
ASTM	American Society for Testing and Materials
bar	1 bar = 10^5 Pa
BS	British Standard
CEC	Co-ordinating European Council
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CN	Cetanzahl (Cetane number) ermittelt im Prüfmotor
CP	Cloud Point
cSt	centi Stokes, 1 cSt = 1 mm²/s
DGF	Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
DK	Dieselkraftstoff
FAME	Fettsäuremethylester (Fatty Acid Methyl Ester)
FAMAE	Fettsäuremonoalkylester (Fatty Acid Mono Alkyl Ester)
FIA	Fuel Ignition Analyser
FIA-CN	Cetanzahl (Cetane number) ermittelt mit dem Fuel Ignition Analyser
FPM	Fluor-Polymer
h	Stunde
ha	Hektar 1 ha = 10.000 m²
HDPE	High Density Polyethylene
HEAR	hocherucasäurehaltiges Rapsöl (High Eruca Acid Rapesseed Oil)
ICP	Inductively Coupled Plasma Spectrometry
IP	Institute of Petroleum
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JIS	Japanese Industrial Standards
LEAR	geringerucasäurehaltiges Rapsöl (Low Eruca Acid Rapesseed Oil)
LTFT	Low Temperature Flow Test
l	Liter
max.	Maximum
meq	milli-equivalent
min	Minute
min.	Minimum
NF	Normes francaises
N_{min}	mineralischer Stickstoff
NN	Normalnull (Mean Sea Level)
n.n.	nicht nachweisbar
n.e.	nicht ermittelt
o.A.	ohne Angabe
RK	Rapsölkraftstoff
RME	Rapsölmethylester (Rapeseed Oil Methyl Ester)
s	Standardabweichung
VOME	Pflanzenölmethylester (Vegetable Oil Methyl Ester)
° C	Grad Celsius
° F	Grad Fahrenheit
% mass	Masse-%
% m/m	Masse-%
% V/V	Volumen-%
$\bar{x}$	arithmetischer Mittelwert
$\tilde{x}$	Median

1 Einleitung und Problemstellung

Die Verknappung der verbleibenden Erdölreserven und eine weltweit steigende Nachfrage nach Mineralöl sowie eine zunehmende Verteuerung der Förderkosten durch den Zwang zur Ausbeutung schwer erschließbarer Erdölquellen werden die Kosten für Kraftstoffe aus Mineralöl künftig ansteigen lassen. Die weltweite Verteilung der noch bekannten Erdölreserven, lässt zudem eine vermehrte Abhängigkeit von Erdölimporten aus den Mitgliedsstaaten der OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) befürchten [80]. Außerdem macht die selbst auferlegte Verpflichtung vieler Industriestaaten, die Emission von Treibhausgasen und insbesondere den CO_2-Ausstoß zu senken, die Nutzung von nichtfossilen Energiequellen erforderlich. Deshalb unterbreitete die Kommission der Europäischen Gemeinschaft einen "Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rats zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen" [86], wodurch der Ersatz von herkömmlichen Kraftstoffen durch Biokraftstoffen forciert werden soll. Für Kraftstoffe aus Biomasse („Biokraftstoffe“) werden dazu Mindestsubstitutionsmengen festgelegt: Die Mitgliedsstaaten sollen gewährleisten, dass bis Ende 2005 mindestens 2 %, und stufenweise bis Ende 2010 5,75 % aller verkauften Otto- und Dieselkraftstoffe, gemessen am Energiegehalt, auf Biokraftstoffe entfallen. Künftig wird deshalb der Einsatz von naturbelassenem Pflanzenöl als Kraftstoff in pflanzenöltauglichen Dieselmotoren an Bedeutung gewinnen.

Naturbelassenes Pflanzenöl wird derzeit als Kraftstoff in Personenkraftwagen, Nutzfahrzeugen, Lokomotiven, Schiffsmotoren und stationären Blockheizkraftwerken zur Strom- und Wärmeerzeugung eingesetzt. Nicht zuletzt angeregt durch politische Einflussnahme (Kürzung der Gasölverbilligung, Einführung der Ökosteuer) und durch die steigenden Rohölpreise hat in der Landwirtschaft die Nachfrage nach naturbelassenem Pflanzenöl als Kraftstoff stark zugenommen. Bundesweit wird deshalb seit Frühjahr 2001 der „Praxiseinsatz serienmäßiger neuer rapsöltauglicher Traktoren“ (00NR200) in einem Forschungsprojekt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. untersucht.
Raps (*Brassica napus var. napus*) ist bei den in Deutschland vorherrschenden klimatischen Verhältnissen die ertragreichste Ölpflanze. Im Jahr 2001 wurden in Deutschland insgesamt 1.140.000 ha Raps angebaut. Raps als nachwachsender

Rohstoff wurde auf einer Fläche von 463.336 ha erzeugt, davon entfallen 323.336 ha auf stillgelegte Flächen. Als weitere Ölsaaten zur Verwendung als nachwachsende Rohstoffe wurden auf insgesamt 24.998 ha Sonnenblumenöl und auf 32.281 ha Leinöl erzeugt. [21] Rapsöl ist somit in Deutschland das Pflanzenöl mit der größten Bedeutung für die Nutzung als Kraftstoff. Der Dieselverbrauch in Deutschland, ermittelt als Inlandsabsatz, betrug im Jahr 2000 28.922.000 t, der Anteil der Landwirtschaft am Dieselverbrauch lag bei knapp 6 % (1.650.000 t) [93]. Auf einer Anbaufläche von 1.375.000 ha Raps mit einem Ölertrag von 1,2 t/ha und einem unterstellten gleichbleibenden Kraftstoffverbrauch in pflanzenöltauglichen Dieselmotoren, könnte somit theoretisch der Dieselverbrauch der Landwirtschaft durch Rapsölkraftstoff substituiert werden. Bei der Nutzung von Rapsölkraftstoff auf überwiegend landwirtschaftlichen Flächen kämen zudem weitere ökologische Vorteile von Rapsöl nämlich die hohe biologische Abbaubarkeit und geringe Ökotoxizität besonders zum Tragen.

Ein verlässlicher Betrieb von Dieselmotoren ist jedoch nur möglich, wenn wichtige Eigenschaften und Inhaltsstoffe des Kraftstoffs definiert sind. Diese müssen in ihrer Schwankungsbreite bestimmte Grenzen einhalten, andernfalls können keine Gewährleistungen für einen dauerhaften Motorenbetrieb oder die Einhaltung bestimmter Emissionsgrenzwerte gegeben werden. Definierte Kraftstoffqualitäten sind außerdem für die Beurteilung des Betriebsverhaltens und die Weiterentwicklung von Motoren erforderlich. Die Beschreibung der Kraftstoffqualität durch die Verwendung einheitlicher Merkmale und Prüfmethoden ermöglicht gegebenenfalls eine Optimierung des Kraftstoffs. Die vergleichende Untersuchung des Emissionsverhaltens von Motoren ist darüber hinaus nur möglich, wenn einheitliche, zertifizierte Kraftstoffqualitäten („Referenzkraftstoffe“) verwendet werden. Schlussendlich sind definierte Mindestqualitäten grundlegende Voraussetzung für den Handel mit Kraftstoffen. Aus diesen Gründen sind Mindestanforderungen für Dieselkraftstoff [25] und für Fettsäuremethylester [45] [99] („Biodiesel“) durch nationale und internationale Normierung festgelegt worden.

Für einen störungsarmen und umweltverträglichen Betrieb von pflanzenöltauglichen Dieselmotoren ist es darum notwendig, auch für Rapsölkraftstoff eine Mindestqualität zu definieren. Dies setzt Kenntnisse voraus, mit welchen Merkmalen (Kenngrößen, Kennwerten) die Qualitätsanforderungen an Rapsölkraftstoff beschrieben werden können und auf welche Art und Weise (Prüfverfahren) diese Merkmale zu quantifizieren sind. Die eigentliche Qualitätsdefinition erfolgt durch die Festlegung von zumeist Zahlenwerten (Grenzwerten), als Angabe einen Minimums, Maximums oder einer Spannweite für das jeweilige Merkmal. Hierzu müssen die Grundlagen der dieselmotorischen Verbrennung mit Abgasnachbehandlung und Mechanismen der Emissionsbildung, die Besonderheiten bei der Verbrennung von Rapsölkraftstoff in pflanzenöltauglichen Dieselmotoren sowie die fettchemischen Eigenschaften von Rapsöl berücksichtigt werden. Grundlagen liefern außerdem die Normen für Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester. Bei der Festlegung der Grenzwerte muss abschließend geprüft werden, ob die angestrebte Qualität von den Erzeugern von Rapsölkraftstoff hergestellt werden kann.

2 Stand des Wissens

2.1 Dieselmotor und dieselmotorische Verbrennung

Beim Dieselmotor handelt es sich um einen hochverdichtenden Verbrennungsmotor mit Selbstzündung. Der Dieselmotor ist dabei als komplexes System der Teilsysteme Kraftstoffsystem, Einspritzsystem, Aufladesystem, Verbrennungssystem, mechanische Systeme, Schmiersystem, Kühlsystem und Abgassystem zu betrachten [94].

Die dieselmotorische Verbrennung lässt sich untergliedern in Einspritzung, Einspritzstrahlzerfall, Kraftstoffverdampfung und Diffusion sowie Zündung und Verbrennung. Der Aufbereitung des Kraftstoffs und der Luft in ein zündfähiges Gemisch kommt besondere Bedeutung zu. Beim Dieselmotor erfolgt eine innere Gemischbildung, im Gegensatz zur äußeren Gemischbildung zum Beispiel in einem Vergaser. Bei der dieselmotorischen Verbrennung wird Luft angesaugt und verdichtet, dabei erwärmt sie sich so stark, dass fein verteilter Kraftstoff sich selbst entzünden kann. Die Zerstäubung des Kraftstoffs wird über das Einspritzsystem erreicht und erfolgt kurz vor dem Zeitpunkt, zu dem der Kolben den oberen Totpunkt erreicht. Der Kraftstoff gelangt als kompakter Strahl in den Brennraum. Durch Pulsationsvorgänge im Strahl sowie durch Luftreibung werden Tröpfchen vom Kraftstoffstrahl abgelöst. Diese Tröpfchen verformen und teilen sich mehrmals auf ihrem Weg durch den Brennraum. Von der erhitzten Luft erfolgt ein Wärmeübergang zu den Kraftstofftröpfchen. Der Kraftstoff beginnt zu verdampfen und diffundiert gasförmig in den Brennraum. Im Brennraum liegt ein inhomogenes Kraftstoff/Luft-Gemisch vor. Charakteristisch für den Dieselmotor ist der auftretende Zündverzug, da der Kraftstoff sich im Verbrennungsraum nicht sofort entzündet. Der Zündverzug ist definiert als der Zeitpunkt zwischen Einspritzbeginn (Düsennadelhub) und Zündbeginn des Kraftstoffs (Brennraumdruckinduzierung). Er ist beeinflusst von der Verdichtungstemperatur, der Gemischbildung, beziehungsweise Kraftstoffvernebelung und der Zündwilligkeit des Kraftstoffs. Ein kurzer Zündverzug wirkt sich positiv auf den spezifischen Kraftstoffverbrauch und den Rußpartikelausstoß aus, aber negativ auf Stickstoffoxid- und Geräuschemissionen. Der Zündverzug lässt sich durch die Kraftstoffqualität und konstruktive Maßnahmen beeinflussen.

Mit der Zündung beginnt die Verbrennung. Während der Anfangsphase der Verbrennung wird noch fortlaufend Kraftstoff eingespritzt, so dass weiterhin ein inhomogenes Gemisch vorliegt. Mit der einsetzenden Verbrennung entstehen daher im Brennraum Zonen unterschiedlicher Temperatur. Der Verlauf der Verbrennung lässt sich in drei Abschnitte untergliedern. Der erste Abschnitt beginnt mit der Zündung und endet, wenn der Hauptteil des während des Zündverzugs eingespritzten Kraftstoffs verbrannt ist. Die Geschwindigkeit der Umwandlung chemischer Energie aus dem Kraftstoff nimmt zum Ende des ersten Abschnitts hin ab. Im zweiten Abschnitt erfolgt eine langsamere Energieumwandlung, die von der Geschwindigkeit der Gemischaufbereitung bestimmt ist. Die gegenseitige Abhängigkeit von Gemischbildung und Brennverlauf ist für die dieselmotorische Verbrennung ebenso charakteristisch wie der Zündverzug. Im dritten Abschnitt des Brennverlaufs erfolgt eine nur noch langsame energetische Umwandlung des zuletzt aufbereiteten Gemisches. Ursachen hierfür sind die sinkenden Temperaturen im Brennraum, die Abnahme der Geschwindigkeit der Gasbewegung und der Rückgang des Sauerstoffangebots. [79] [94]

Im Folgenden wird auf die Teilsysteme Kraftstoffsystem und Verbrennungssystem/Einspritzsystem des Dieselmotors näher eingegangen.

Kraftstoffsystem

Der Kraftstoff wird aus einem Kraftstofftank mit Hilfe einer Kraftstoffförderpumpe angesaugt, passiert verschiedene Filter und wird von der Einspritzpumpe über die Einspritzdüsen in den Verbrennungsraum eingespritzt. Ein grobporiger Filter befindet sich vor der Kraftstoffförderpumpe, ein Kraftstofffeinfilter hinter der Kraftstoffförderpumpe. Der Feinfilter dient dazu, das Einspritzsystem vor Verunreinigungen zu schützen, die Verschleiß oder Verstopfung hervorrufen. Die Kraftstoffförderpumpe fördert mehr Kraftstoff als bei Volllast verbraucht wird, dies geschieht zu Kühlzwecken, aber auch aus Gründen der sicheren Kraftstoffversorgung. Die überschüssige Kraftstoffmenge wird über ein Überströmventil und die Überströmleitung in den Kraftstofftank zurückgeführt. Das Überströmventil begrenzt den Kraftstoffdruck im System. Nach dem Kraftstofffeinfilter fließt der Kraftstoff in den Saugraum der Einspritzpumpe und wird durch die Druckleitung in die Einspritzdüsen gedrückt. [79] [94]

Einspritzsystem/Verbrennungssystem

Einspritzsysteme und die damit eng verknüpften Verbrennungssysteme lassen sich zu direkten und indirekten Verfahren zuordnen. Zu den indirekten Verfahren (Nebenkammerverfahren) zählen das Vorkammerverfahren und das Wirbelkammerverfahren. Bei den indirekten Verfahren unterteilt sich der Brennraum in eine Nebenkammer und in einen Hauptbrennraum, dagegen ist der Brennraum bei dem Direkteinspritzverfahren nicht unterteilt. Die Einspritzung von Kraftstoff und die Luftbewegung im Brennraum müssen aufeinander abgestimmt sein um eine optimale Gemischbildung und Verbrennung zu erreichen. Bei Direkteinspritzverfahren kommt den erzwungenen Strömungsvorgängen im Brennraum eine höhere Bedeutung zu als bei den Nebenkammerverfahren.

Vorkammerverfahren

Beim Vorkammerverfahren teilt sich der Brennraum in einem Volumenverhältnis von 1/3 zu 2/3 in einen Brennraum im Zylinderkopf (Vorkammer) und in einen Hauptbrennraum in einer Vertiefung im Kolben auf. Die Brennräume sind über eine oder mehrere Bohrungen (Schusskanäle) miteinander verbunden. Die Einspritzung des Kraftstoffs erfolgt über eine Zapfendüse in die Vorkammer. Der Öffnungsdruck der Zapfendüse liegt zwischen ca. 100 und 140 bar. Die Einspritzung des Kraftstoffs erfolgt häufig in zwei Phasen. Der Vorstrahl dient der schnellen Einleitung der Verbrennung in der Vorkammer, danach wird erst der Hauptstrahl eingespritzt. Der Kraftstoff im Hauptstrahl verbrennt nicht mit, da das Sauerstoffangebot in der Vorkammer zu gering ist. Bei der Verbrennung des Vorstrahls erfolgt ein schneller Temperatur- und Druckanstieg in der Vorkammer durch den der vergaste und unverbrannte Kraftstoff des Hauptstrahls mit hoher Strömungsgeschwindigkeit durch die Schusskanäle in den Hauptbrennraum befördert wird. Dies führt zu der gewünschten Kraftstoffverteilung im Hauptbrennraum über dem Kolben.

Durch die Teilung des Brennraums in eine Vorkammer und in einen Hauptbrennraum entsteht ein ungünstiges Volumen/Oberflächen-Verhältnis, das beim Kaltstart Probleme bereitet. Abhilfe schafft eine Glühkerze, die seitlich zur Vorkammer angeordnet ist und als Starthilfe dient. Die Glühkerze wird elektrisch betrieben und beheizt die Vorkammer zum Beispiel vor und während des Startvorgangs. Beim Startvorgang trifft dann der Kraftstoffstrahl auf die erhitzte Glühkerze auf.

Wirbelkammerverfahren

Das Wirbelkammerverfahren hat Ähnlichkeit mit dem Vorkammerverfahren. Die im Zylinderkopf angeordnete Wirbelkammer ist über einen größeren tangential verlaufenden Schusskanal mit dem Hauptbrennraum verbunden. Dadurch wird bei der Verdichtung eine stärkere Verwirbelung der Luft in der Wirbelkammer erreicht. Die Verbrennung setzt sich aufgrund des größeren Schusskanals schneller im Hauptbrennraum fort. Die Einspritzung erfolgt über eine Zapfendrosseldüse mit einem Düsenöffnungsdruck zwischen ca. 100 und 140 bar. Die Wirbelkammer ist im nichtgekühlten Bereich des Zylinderkopfes angeordnet, so dass in der Wirbelkammer sehr hohe Temperaturen entstehen, die das Verdampfen des Kraftstoffes ermöglichen. Für den Kaltstart wird als Starthilfe wie beim Vorkammerverfahren eine Glühkerze verwendet.

Direkteinspritzverfahren

Die Einspritzdüse spritzt den Kraftstoff direkt in einen im Kolben geformten Brennraum. Die Qualität des Kraftstoff/Luft-Gemisches wird bestimmt durch den Einspritzdruck, den Winkel der Einspritzdüse zum Brennraum sowie durch die Bauart der Einspritzdüse. Um eine optimale Gemischaufbereitung zu erreichen, werden unterschiedliche Lösungsansätze verfolgt. Zum einen kann für die Einspritzung eine Mehrlochdüse mit bis zu 14 Kraftstoffkanälen verwendet werden. Zum anderen wird eine gute Gemischbildung erreicht, indem mit einer Lochdüse mit einer oder zwei Kraftstoffbohrungen auf die Brennraumwand im Kolben gespritzt wird. Beim dritten Lösungsansatz wird mit zwei Einspritzdüsen im spitzen Winkel zur Brennraumwand der Kraftstoff parallel zur Brennraumwand eingespritzt und über einen rotierenden Ansaugluftstrom verwirbelt. Bei neuartigen elektronisch gesteuerten Einspritzsystemen wie „Common-Rail“ oder „Pumpe-Düse“ wird die Gemischbildung durch hohe Einspritzdrücke von weit über 1000 bar, im Vergleich zu bisherigen Düsenöffnungsdrücken von etwa 150 bar, und exaktere Einspritzzeitpunkte verbessert.

Glühkerzen werden bei Vor- und Wirbelkammerverfahren, aber auch bei Direkteinspritzverfahren zur Verbesserung der Motorlaufruhe und Verringerung von Emissionen eingesetzt. Der Glühvorgang findet in drei Phasen statt: Vorglühen, Startglühen und Nachglühen. Um im Brennraum eine möglichst vollständige

Verbrennung des Kraftstoffs zu erreichen, muss genügend Sauerstoff zur Verfügung stehen. Die Zuführung der Verbrennungsluft erfolgt üblicherweise passiv über Ansaugung. Eine günstigere Luftfüllung der Zylinder wird durch eine aktive Luftzuführung in den Zylinderkopf erreicht. Dazu wird eine motorgetriebene Aufladung oder eine Abgasturboaufladung eingesetzt. Bei der Abgasturboaufladung durchströmt das Abgas ein Antriebsturbinenrad, auf dessen Achse ein Sauggebläserad angeordnet ist. Das Sauggebläserad fördert Luft mit einem Druck von ca. 0,8 bar und bewirkt damit einen nahezu vollständigen Gasaustausch im Brennraum.

Direkteinspritzende Motoren weisen im Vergleich zu Nebenkammermotoren einen geringeren Kraftstoffverbrauch auf. Die Verbrennungsgeräusche sind deutlich lauter und die Stickstoffoxidemissionen sind erhöht. [79] [94]

2.2 Dieselmotoren für Pflanzenölkraftstoff

Die Hersteller und Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren haben sich zum Ziel gesetzt, den Dieselmotor an den Kraftstoff anzupassen. Dieselmotoren, die mit Pflanzenölkraftstoff betrieben werden können, lassen sich unterscheiden in speziell für den Pflanzenölbetrieb entwickelte oder weiterentwickelte Motoren und in Serienmotoren, die auf Pflanzenölbetrieb umgerüstet wurden. Außerdem unterscheiden sich die Motoren darin, ob sie für den ausschließlichen Pflanzenölbetrieb, also auch unter Kaltstartbedingungen, geeignet sind, oder ob sie mit Dieselkraftstoff gestartet und abgestellt werden müssen. Sowohl für den stationären als auch für den mobilen Betrieb stehen Pflanzenölmotoren zur Verfügung. Ein Überblick über den "Stand der Nutzung von Pflanzenölen in internen Verbrennungsmotoren" (00NR080) wird derzeit vom Institut für Energie und Umwelttechnik der Universität Rostock, im Auftrag der Fachagentur nachwachsende Rohstoffe e.V., erstellt.

JURISCH et al. (1994) [78] nennt als wichtigste Maßnahmen für den Betrieb eines Dieselmotors mit Pflanzenöl, die Verminderung der Bildung von Polykondensaten, Rückständen und Ablagerungen im Verbrennungsraum. Speziell für den Pflanzenölbetrieb wurden Nebenkammermotoren von der Firma Deutz AG (Klöckner-

Humboldt-Deutz AG Baureihe 912W, Motoren-Werke Mannheim (MWM) AG Baureihe D 916/932) weiterentwickelt. Nebenkammerdieselmotoren gelten durch "periphere Umrüstmaßnahmen" als pflanzenöltauglich [92]. RICHTER et al. (1991) [104] gibt als Ergebnis von Langzeittests an, dass die untersuchten (nicht umgerüsteten) Dieselmotoren mit Kammerbrennverfahren und großen Zylindereinheiten für einen Langzeitbetrieb mit reinem Rapsöl geeignet sind. BREUER (1994) [19] beschreibt Untersuchungen mit Rapsölkraftstoff an einem direkteinspritzenden schnelllaufenden Dieselmotor MWM TD/226-B4, die zu dem Ergebnis führen, dass ein Dauerbetrieb ohne Veränderungen am Serienaggregat nicht möglich ist. Er sieht bei der Nutzung von Rapsölkraftstoff jedoch ein großes Optimierungspotential bezüglich der Verbrennung und hebt die Wirkung von Maßnahmen zur Motoranpassungen hervor. Direkteinspritzende pflanzenöltaugliche Motoren wurden von den Firmen Elsbett Technologie GmbH, AAN Anlagen- und Antriebstechnik Nordhausen GmbH und MWS Löschenkohl & Mitter Motorenwerk Schönebeck GmbH hergestellt [111]. Heute werden speziell für die Nutzung von Pflanzenölkraftstoff gebaute direkteinspritzende Motoren nur noch von den Firmen AAN und MWS angeboten.

Die pflanzenöltauglichen Motoren der Baureihe 912W der Firma Deutz AG sind als Dieselmotoren für den Untertagebau konstruiert. Es handelt sich um luftgekühlte 3-, 4-, 5- und 6-Zylinder Reihenmotoren im Leistungsbereich zwischen 35 und 69 kW bei 2500 min^{-1}. Die Verbrennung erfolgt nach der Deutz-Zweistufenverbrennung®. Hierbei handelt es sich um eine Einspritzung nach dem wandparallelen Verfahren. Der Kraftstoff wird in eine heiße Turbulenzkammer gespritzt und verbrennt dort unter Sauerstoffmangel. Der eintretende Druckanstieg fördert den teilverbrannten Kraftstoff über einen Schusskanal in die Hauptbrennkammer. Dort erfolgt die Gemischbildung bei gleichzeitiger Verbrennung [79]. Die Motoren werden bei Pflanzenölbetrieb mit Diesel gestartet und abgestellt. Dazu ist der Motor mit einem Zweikraftstoffsystem ausgerüstet. Ein zusätzlicher Kraftstofftank, eine Kolbenförderpumpe und Kraftstofffilter sowie Steuerelemente für die Kraftstoffumschaltung unterscheiden den Pflanzenölmotor vom ursprünglichen Dieselmotor. Die Umrüstung und der Vertrieb der pflanzenöltauglichen Deutz-Motoren erfolgt durch die Firma Henkelhausen GmbH & Co KG Krefeld [65] [78] [111]. Motoren der MWM Baureihe D916 haben sich bei Motorentests als pflanzenöltauglich erwiesen. Die Vorkammermotoren wurden wie die Baureihe 912W

für den Einsatz im Untertagebau entwickelt [104] [78]. BIRKNER (1995) [17] beschreibt die Anpassung des Vorkammer-Dieselmotors Deutz-MWM D916-6 an Rapsölkraftstoff: Ziel war die Sicherstellung der Dauerstandfestigkeit und der Alltagstauglichkeit des Motors sowie ein niedriges Schadstoffemissionsverhalten. Dazu wurde eine Anpassung des Einspritzsystems vorgenommen und der Motor mit Abgasturboaufladung und Ladeluftkühlung ausgestattet, um Leistungsverluste auszugleichen. Außerdem wurde die Brennraumgeometrie der Vorkammer geändert und Abgasnachbehandlungssysteme (Oxidationskatalysator und Rußabbrennfilter) eingebaut. Dadurch wurde beim Betrieb des Motors mit Rapsölkraftstoff die Einhaltung der Emissionsgrenzwerte nach EURO III ermöglicht. Im Einsatz von elektronisch geregelten Einspritzsystemen (zum Beispiel Common-Rail- oder Pumpe-Düse-Einspritzsysteme) sieht BIRKNER (1995) [17] ein Potential, innermotorisch das Emissionsverhalten des Motors zu verbessern.

Der wohl bekannteste pflanzenöltaugliche direkteinspritzende Motor stammt von der Firma Elsbett Technologie GmbH und wurde von Ludwig Elsbett entwickelt und ab 1977 gebaut. Der "Elsbett-Motor" arbeitet nach dem Duotherm-Brennverfahren. Dabei entstehen im kugelförmigen Brennraum im Oberteil des Kolbens zwei thermisch (duotherm) unterschiedliche Zonen. Die Einspritzung erfolgt mit einer Einloch-Langhalszapfendüse tangential zur Brennraumwand. Mit Langhalszapfendüsen wird nur ein zentraler Einspritzstrahl erzeugt. Die Zapfendüse hat eine konisch geformte Nadelspitze, dadurch lässt sich der Öffnungsquerschnitt der Düse über den Nadelhub beeinflussen. Eine Anpassung der eingespritzten Kraftstoffmenge an Drehzahl und Last ist somit gut möglich. Der Kraftstoffstrahl und der Luftdrall sind so gerichtet, dass der Kraftstoff theoretisch den längsten Weg durch den Brennraum zurücklegen muss, ehe dieser auf die Brennraumwand träfe. Durch die tangentiale Einspritzung entsteht eine Strömung im Brennraum, die bewirken soll, dass sich die leichten, heißen Gase nach innen im Brennraum, die schweren, kalten Gase nach außen bewegen. Dadurch wird im Inneren des Brennraums eine heiße Verbrennungszone geschaffen, während die Wärmeübertragung nach außen an die Brennraumwand vermindert wird. Eine weitere Verbesserung der Gemischbildung wird durch die Einspritzung mit zwei gegenüberliegenden Düsen, bei leicht versetztem Nadelhub erreicht. Besonderheiten des Motors sind außerdem die Schmierölkühlung bei vollständigem Verzicht auf Wasser- oder Luftkühlung und der Gelenkkolben aus Grauguss. Die

Verwendung der Werkstoffe Grauguss oder Stahl anstelle von Aluminium bewirkt eine geringere Wärmeleitung und dadurch minimierte Wärmeverluste, wodurch die Gemischbildung und die Verbrennung verbessert werden. Der nahezu kugelförmige Brennraum im Oberteil des Kolbens mit seinem günstigen Volumen/Oberflächenverhältnis verringert zusätzlich die Wärmeverluste. [68] [78] [111]
Die direkteinspritzenden Pflanzenölmotoren der Firma MWS Löschenkohl & Mitter Motorenwerk Schönebeck GmbH sind die Weiterentwicklung einer Lizenznahme des Elsbett-Verfahrens. Die Direkteinspritzung erfolgt mit zwei Zapfendüsen. Der Kraftstoff wird gleichsinnig zur Strömung der Verbrennungsluft eingespritzt. Der Brennraum befindet sich zentral im Kolben. [10] [78] [111]
Der von der Firma AAN Anlagen- und Antriebstechnik Nordhausen GmbH produzierte direkteinspritzende Pflanzenölmotor ist mit Ferrotherm-Kolben ausgerüstet, die eine hohe Temperaturfestigkeit aufweisen. Der Brennraum im Kolben ist mittig angeordnet. Die Einspritzung erfolgt mit einer Einlochdüse pro Zylinder. Durch die Luftbewegung im Brennraum soll gewährleistet sein, dass Kraftstoff nicht an die Brennraumwand gelangt oder zumindest sofort wieder abgelöst wird. Der AAN Pflanzenölmotor ist mit einer Kraftstoffvorwärmung ausgestattet. [78]

Umrüstungen von Serienmotoren auf Pflanzenölbetrieb werden unter anderem von folgenden Firmen vorgenommen: AAN Anlagen- und Antriebstechnik Nordhausen GmbH (Nordhausen), ATG Autozubehör-Technik Glött GmbH (Glött), Auto Pielmeier (Falkenstein), Bio Car Lohmann Prototypenbau (München), Elsbett Technologie GmbH (Thalmässing), Biodrive KWS (Mägenwil), Giese Energie- und Regeltechnik GmbH (Puchheim), Graml Landtechnik (Kößlarn), Hausmann Lackiererei Karosserie (Wülfershausen), Henkelhausen GmbH & Co. KG (Krefeld), Konrad Weigel Energietechnik (Freystadt-Sulzkirchen), KPM Pflanzenöl-Marine-Motoren (Lahnstein) KTV-Greenpower (Rieden), MANN Naturenergie GmbH & Co. KG (Langenbach/Westerwald), Max Stangl Landtechnik (Langenisarhofen), Natur-Energie-Technik Dosch & Stumpf G.b.R. (Dettelbach) Naturpower Pflanzenöltechnik (Zossen), OIKO Energy GmbH (Hollfeld), Raps Bio Power System (Seligenporten), TCB Technik-Center Bastorf GmbH (Bastorf), Thomas Gruber KG (Ampfing), VWP Vereinigte Werkstätten für Pflanzenöltechnologie GbR (Allersberg), Wolf Pflanzenöl-Technik (Untereuerheim) und 3-E-GmbH (Nortorf/Wilster).

Welche Umrüstmaßnahmen an den jeweiligen Motoren vorgenommen werden, ist zumeist Firmengeheimnis und deshalb nicht veröffentlicht. Für Detaillösungen, die einen Betrieb von Dieselmotoren mit Pflanzenöl als Kraftstoff ermöglichen sollen, liegen zum Teil Patente, Offenlegungsschriften und Gebrauchsmuster vor [52] - [64] [70].

Eine vergleichende Untersuchung der technische Tauglichkeit der einzelnen Umrüstkonzepte wurde bisher nicht durchgeführt. Die folgende Zusammenstellung soll einen Überblick über bekannte Umrüstmaßnahmen geben:

- Austausch von nicht pflanzenölverträglichen Materialien (zum Beispiel Schläuche, Dichtungen)
- Austausch der Kraftstoffleitungen gegen Leitungen mit größerem Querschnitt
- Austausch der Kraftstofffilter beziehungsweise Einbau eines zusätzlichen Kraftstofffilters
- Einbau einer Kraftstoffvorwärmung, elektrisch oder/und über Wärmetauscher mit dem Kühlmedium des Motors
- Einbau einer Standheizung
- Einbau einer zusätzlichen Wasserpumpe
- Austausch der Kraftstoffförderpumpe
- Austausch der Einspritzpumpe
- Austausch, Änderung der Einspritzdüsen (zum Beispiel Zapfendüsen statt Lochdüsen, Beheizung der Einspritzdüsen)
- Austausch der Glühkerzen
- Änderung der Glühkerzensteuerung (zum Beispiel Verlängerung der Glühzeit, Anpassung der Leistung)
- Kurzschluss der Kraftstoffrückflussleitung der Einspritzpumpe mit der Kraftstoffzuführleitung
- Änderung der Brennraumgeometrie
- Einbau einer Kraftstofferkennung bei Wechselbetankung
- Modifikation des Einspritzdrucks und des Einspritzzeitpunkts
- Einbau eines zusätzlichen Kraftstofftanks
- Steuerungselemente für die Umschaltung Dieselkraftstoff/Rapsölkraftstoff

Beispielhaft sind im Folgenden zwei Umrüstkonzepte, nämlich ein Zwei-Tank-System und eine Komplett-Umrüstung auf Pflanzenölbetrieb, vorgestellt.

Die Firma Biocar ermöglicht den Betrieb von Dieselmotoren mit Pflanzenöl durch ein Zweikraftstoffsystem und eine Pflanzenölkraftstofferwärmung. Der Start und das Abstellen des Motors erfolgen mit Dieselkraftstoff, der Fahrbetrieb dazwischen mit Pflanzenöl. Für die Umrüstung wird ein Bausatz angeboten, der auch zum Selbstumbau erworben werden kann. Bei dem Umbau wird ein zweiter Kraft-

stofftank für Pflanzenöl, der bei Pkw ca. 37 l oder 43 l fasst, in der Reserveradmulde montiert. Der zusätzliche Pflanzenöltank wird über den Kühlwasserkreislauf beheizt und kann mit einem Füllstandsmelder ausgestattet werden. Die Regelung der Tanktemperatur erfolgt mit Hilfe eines Thermoschalters. Das Umschalten von Dieselkraftstoff auf Pflanzenöl erfolgt temperaturgesteuert mit Magnetventilen über eine Steuereinheit. Zum Abstellen des Motors muss von Hand vor Beendigung der Fahrt mit einem Kraftstoffwahlschalter auf Dieselkraftstoffversorgung umgeschaltet werden. Die Überwachung der Systemtemperaturen wird über ein Display ermöglicht. Für die Verkürzung der Motorbetriebszeit mit Dieselkraftstoff beim Abstellen des Motors wird optional eine Spüleinrichtung angeboten. Eine zusätzlich eingebaute Wasserpumpe soll die Aufheizung des Pflanzenölkraftstoffs beschleunigen. [16] [55]

Die Vereinigten Werkstätten für Pflanzenöltechnologie VWP bieten Umrüstungen für diverse Nebenkammermotoren und direkteinspritzende Dieselmotoren an. Die umgerüsteten Motoren sind für den ausschließlichen Betrieb mit Pflanzenöl geeignet. Unabhängig vom jeweiligen Motorentyp, wird das Kraftstoffsystem mit einer Kraftstofferwärmung ausgestattet. Es wird eine Kraftstofffilterheizung eingebaut und die Kraftstoffleitung zwischen Kraftstofftank und Kraftstofförderpumpe wird getauscht. Zur Steuerung der Kraftstofffilterheizung wird ein Steuergerät eingebaut. Weitere Modifikationen bei Vorkammermotoren betreffen die Einspritzpumpe und die Einspritzdüsen, sowie die Vorkammer. Auch eine Umrüstung moderner direkteinspritzender Dieselmotoren wird angeboten. Besonderheiten bei der Umrüstung sind der Einbau eines Fuel Detection Systems FDS, das einen Betrieb des Motors mit jedem Mischungsverhältnis Diesel/Pflanzenöl ermöglichen soll. Über die Kraftstofferkennung wird der Einspritzdruck gesteuert. Des weiteren wird die Filterfläche für die Kraftstofffiltration vergrößert. Über einen adaptiven Regelmechanismus wird erreicht, dass Kraftstoff in Abhängigkeit seiner Viskosität vorgewärmt wird. Das bedeutet, dass Pflanzenölkraftstoff bei niedrigen Temperaturen stark vorgewärmt wird, während zum Beispiel bei Wechselbetankung Dieselkraftstoff im Sommer nicht vorgewärmt wird. Die Gesellschafter der VWP halten mehrere Patente und Gebrauchsmuster, zum Beispiel [57] [58] [59], die zum Teil bei der Umrüstung serienmäßiger Dieselmotoren auf Pflanzenölbetrieb Anwendung finden. [116] [127]

2.3 Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren

Die Art der Zündung und der Gemischbildung im Dieselmotor bestimmen zum größten Teil die Anforderungen an den Kraftstoff. Kraftstoffe für Dieselmotoren müssen zündwillig sein im Gegensatz zu Kraftstoffen für Ottomotoren, die eine geringe Zündwilligkeit aufweisen müssen, um eine unkontrollierte Verbrennung durch Selbstzündung zu vermeiden. Dieselkraftstoff besteht darum aus schwersiedenden, langkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen (C_9 bis C_{30}), die zum Zerfall neigen und dabei freie Radikale bilden, die die Selbstzündung begünstigen. [94]
Der Dieselmotor stellt im Vergleich zu fremdgezündeten Motoren vermeintlich geringe Anforderungen an die Kraftstoffqualität, da ein Betrieb auch mit Kraftstoffen möglich ist, deren Eigenschaften in einem weiten Spektrum variieren. Für einen optimalen Betrieb eines Dieselmotors bezüglich Leistung, Verbrauch, Geräusche, Abgasemissionen usw. ist jedoch eine Kraftstoffqualität mit konstanten Eigenschaften erforderlich. Die Spezifizierung der Qualität erfolgt nicht über Performance-Tests (Tests an Vollmotoren bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen) sondern mit chemisch-physikalischen Labormethoden. Ob die Ergebnisse aus den Labormethoden mit den Ergebnissen aus Motortest korrelieren, muss ständig überprüft werden. [94]

2.3.1 Anforderungen an Dieselkraftstoff

Die weltweit verfügbare Qualität von Dieselkraftstoffen ist sehr unterschiedlich. Lange Zeit wurde der Qualität von Dieselkraftstoff keine hohe Bedeutung zugemessen. Aufgrund der Kenntnis der Einflüsse von Dieselkraftstoffeigenschaften, zum Beispiel auf Abgasemissionen, Geräusche, Fahrbarkeit und Haltbarkeit des Dieselmotors, werden jedoch von den Motorenherstellern immer höhere Kraftstoffqualitäten gefordert [94]. In der Bundesrepublik Deutschland ist die Beschaffenheit von Dieselkraftstoff in der Zehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen - 10. BImSchV) [6] festgelegt. Dieselkraftstoff darf demnach "im geschäftlichen Verkehr an den Verbraucher nur veräußert werden, wenn seine Eigenschaften den Mindestanforderungen der DIN EN 590" [6] entsprechen.

In der DIN EN 590 [25] sind die Anforderungen an Dieselkraftstoff auf nationaler und europäischer Ebene genormt. Mindestanforderungen und die entsprechenden Prüfverfahren für Dieselkraftstoff sind festgeschrieben. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die allgemeinen Anforderungen und Prüfverfahren sowie über die klimatisch abhängigen Anforderungen, hier wiedergegeben für gemäßigtes Klima. Die Angaben beziehen sich auf die Ausgabe 2000-02 der DIN EN 590. Bis zur Normung auf europäischer Ebene waren die Mindestanforderungen an Dieselkraftstoff in der DIN 51601 [44] festgelegt.

Die DIN EN 590, beziehungsweise die DIN 51601, wurden und werden fortgeschrieben und die Mindestanforderungen sowie Prüfverfahren den neuen Anforderungen der Motorentechnik und dem Emissionsschutz angepasst. Änderungen ergaben sich vor allem bezüglich der Grenzwerte für Zündwilligkeit (Cetanzahl, siehe auch S. 48), Schwefelgehalt (siehe auch S. 58) und Kälteverhalten (CFPP Cold Filter Plugging Point, siehe auch S. 49).

Tabelle 1: Allgemeine sowie klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima) an Dieselkraftstoff und Prüfverfahren gemäß DIN EN 590 2000-02 [25]

Eigenschaften	**Einheiten**	**Grenzwerte**		**Prüfverfahren ***
		min.	**max.**	
Allgemein anwendbare Anforderungen				
Cetanzahl *		51,0		EN ISO 5165
Cetanindex		46,0		EN ISO 4264
Dichte bei 15 °C *	kg/m³	820	845	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe *	% (*m/m*)		11	IP 391/95
Schwefelgehalt *	mg/kg		350	EN ISO 14596 EN ISO 8754 EN 24260
Flammpunkt	°C	über 55		EN 22719
Koksrückstand * (von 10 % Destillationsrückstand)	% (*m/m*)		0,30*	ISO 10370
Aschegehalt	% (*m/m*)		0,01	EN ISO 6245
Wassergehalt	mg/kg		200	prEN ISO 12937
Gesamtverschmutzung, angegeben als Massenkonzentration	mg/kg		24	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	1		EN ISO 2160
Oxidationsstabilität, angegeben als Massenkonzentration	g/m³		25	EN ISO 12205
Lubricity, korrigierter "wear scar diameter" (wsd 1,4) bei 60 °C	µm		460	ISO 12156-1
Viskosität bei 40 °C	mm²/s	2,00	4,50	EN ISO 3104
Destillation * % (*V/V*) aufgefangen bei 250 °C % (*V/V*) aufgefangen bei 350 °C 95 % Punkt	 % (*V/V*) % (*V/V*) °C	 85 	 < 65 360	prEN ISO 3405
Klimatisch abhängige Anforderungen (gemäßigtes Klima)				
CFPP CFPP Klasse A CFPP Klasse B CFPP Klasse C CFPP Klasse D CFPP Klasse E CFPP Klasse F	°C		 + 5 0 - 5 - 10 - 15 - 20	EN 116

* in der Norm näher erläutert

Zukünftig sind noch höhere Qualitätsanforderungen an Dieselkraftstoff zu erwarten: The Word-Wide Fuel Charter Committee hat sich zum Ziel gesetzt, gemeinsame weltweite Empfehlungen für "Qualitäts-Kraftstoff" zu entwickeln. Der Zusammenschluss wichtiger Automobil-Verbände definiert sowohl für Otto- als auch Dieselkraftstoff unterschiedliche Qualitäten, die vier Kategorien zugeordnet werden. Die Kategorien 1 bis 4 stehen für Absatzmärkte, die sich vor allem darin unterscheiden, in welchem Maße dort Anforderungen an die Einhaltung von Emissionsbeschränkungen gestellt werden. Tabelle 2 zeigt die (hohen) Anforderungen an Dieselkraftstoff für Absatzmärkte der Kategorie 4. Generell wird gefordert, dass Additive im Kraftstoff mit dem Motorenöl verträglich sein müssen. Aschebildende Komponenten dürfen nicht zugesetzt werden. [1]

Es wird deutlich, dass die Automobilindustrie künftig höhere Dieselkraftstoffqualitäten anstrebt: Besondere Bedeutung hat die Anhebung der Cetanzahl von derzeit 51 auf 55, die Forderung nach "schwefelfreiem" Dieselkraftstoff, die Senkung des Gehalts an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen und die Einführung neuer Qualitätskriterien, zum Beispiel Säurezahl und Schäumungsneigung.

Tabelle 2: Anforderungen des World-wide Fuel Charter Committee an Dieselkraftstoff, die eine Abgasnachbehandlung bezüglich NO_x und Partikelmasse ermöglichen, für Märkte mit sehr restriktiven Emissionsbeschränkungen [1]

Properties	**Units**	**Limit**		**Test methods**
		min.	**max.**	
Cetane Number	—	55 [1)]	—	ISO 5165-98 ASTM D 613-95 JIS K 2280-96
Cetane Index	—	52 [2)]	—	ISO 4264-95 ASTM D 4737-96a JIS K 2280-96
Density at 15 °C	kg/m³	820 [3)]	840	ISO 3675-98 [a)] ISO 12185 [b)] ASTM D 4052-96 [b)] JIS K 249-95
Viscosity at 40 °C	mm²/s	2,0	4,0	ISO 3104-94 ASTM D 445-97 JIS 2283-93
Sulfur content	% m/m	—	Sulfur-Free [5)]	ISO 4260-87 ASTM D 2622-98 ASTM D 5453-93 JIS K 2541-96
Total aromatics content	% m/m	—	15	ASTM D 5186-99 EN 12916
Polyaromatics content (di+ tri+)	% m/m	—	2,0	ASTM 2425-99 EN 12916
T90 [6)]	°C	—	320	ISO 3405-88 ASTM 86-99a JIS K 2254-90
T95 [6)]	°C	—	340	
Final Boiling Point	°C	—	350	
Flash Point	°C	55	—	ISO 2719-88 ASTM D 93-99c JIS K 2265-96
Carbon residue	% m/m	—	0,2	ISO 10370-93 ASTM D 4530-93 JIS K 2270-90
Cold filter Plugging Point (CFPP) [7)] or	°C	—	Maximum must be equal to or lower than the lowest expected ambient tempe-rature	JIS K 2288-93 EN 116 IP 309
Low Temperature Folw Test (LTFT) or	°C	—		ASTM D 4539-98
Cloud Point (CP)	°C	—		ISO 3015-92 ASTM D 2500-98a JIS K 2269-87

Tabelle wird auf folgender Seite fortgesetzt

Fortsetzung von Tabelle 2

Water content	mg/kg	—	200	ISO DIS 12937 ASTM D 1744-92 JIS K 2275-96
Oxidation stability	g/m³	—	25	ISO 12205-95 ASTM D 2274-94
Foam Volume	ml	—	100	NF M 07-075
Foam vanishing time	s	—	15	NF M 07-075
Biological growth	—	—	'Zero' content	NF M 07-070-93
Vegetable Derived Esters	% m/m	—	Non-detectable	NF T 60-703
Total acid number	mg KOH/g	—	0,08	ASTM D 974-97 NF T 60-112-86
Corrosion performance	—	—	Light rusting or less	ASTM D 665-99
Copper corrosion	merit	—	Class I	ISO 2160-98 ASTM D 130-94 JIS K 2513-91
Ash content	% m/m	—	0,01	ISO 6245-93 ASTM D 482-95 JIS K 2272-85
Particulates	mg/l	—	24	ASTM D 2276-99 DIN 51419 pr EN 12662
Injector cleanless I	% air flow loss	—	85	CEC (PF-023) TBA
Injector cleanless II	Average Plunger Deposit Rating % flow loss	—	10,0 5,0	Cummins L10 IDT Cummins L10 IDT
Lubricity (HFRR scar dia. at 60 °C)	micron	—	400	ISO 12156-1.3 ASTM D 6079-99 CEC F-06-A-96
Lubricity - pump test				under developement

[1] The minimum limit can be relaxed to 50 when ambient temperatures are below -30 °C.
[2] The minimum limit can be relaxed to 47 when ambient temperatures are below -30 °C.
[3] The minimum limit can be relaxed to 800 kg/m³ when ambient temperatures are below -30 °C. For environmental purposes, a minimum of 815 kg/m³ can be adopted.
[4] The minimum limit can be relaxed to 1,5 mm²/s when ambient temperatures are below -30 °C, and to 1,3 mm²/s when ambient temperatures are below -40 °C.
[5] 5-10 ppm maximum based on available data on advanced technology vehicles. As more data becomes available, a more specific maximum will be defined.
[6] Compliance either with T90 or T95 is required, not both.
[7] If compliance is demonstrated by meeting CFPP, then it must be no more than 10 °C less than cloud point.
[a] digital
[b] hydrometer

2.3.2 Anforderungen an Fettsäuremethylester

Neben Dieselkraftstoff hat in den vergangenen Jahren zunehmend Fettsäuremethylester als Kraftstoff für Dieselmotoren Verbreitung gefunden. Fettsäuremethylester wird durch Umesterung von zumeist Rapsöl mit Methanol hergestellt. Es ist jedoch auch die Verwendung anderer Pflanzenöle, tierischer Fette oder Altfette als Rohstoff technisch möglich. Die Normierung von Fettsäuremethylester (FAME) als Kraftstoff für Dieselmotoren, oft als Biodiesel bezeichnet, wird derzeit auf europäischer Ebene betrieben. Auf nationaler Ebene in Deutschland existiert ein Norm-Entwurf E DIN 51606 [45], an dem aber aufgrund der europäischen Normungsaktivitäten nicht mehr gearbeitet wird. Fettsäuremethylester ist in der Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen - 10. BImSchV [6] nicht berücksichtigt.

Der Stand der Normung von Fettsäuremethylester wird von PRANKL (2000) [99] beschrieben. Bei der Normierung von Fettsäuremethylester (FAME) kann auf zahlreiche nationale Biodiesel-Standards zurückgegriffen werden. Einen Überblick der nationalen Standards zeigt Tabelle 3. Sie bilden die Grundlage für die Normierung von FAME. Eine Schwierigkeit besteht darin, dass die meisten Erfahrungen bisher für Biodiesel aus Rapsöl oder Sonnenblumenöl vorliegen, nicht aber für Fettsäuremethylester im Allgemeinen. Der Stand der Normung von FAME zum Zeitpunkt März 2000 ist in Tabelle 4 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Tabelle eine Momentaufnahme der Normungsarbeiten darstellt und sich deshalb Kenngrößen, Grenzwerte und Prüfverfahren inzwischen zum Teil geändert haben. Im August beziehungsweise September 2001 wurden die Normentwürfe E DIN EN 14213 für die Nutzung von Fettsäure-Methylester als Heizöl [33] und E DIN EN 14214 für die Nutzung als Kraftstoff für Dieselmotoren [34] veröffentlicht. Änderungen, die sich zum dokumentierten Stand vom März 2000 ergeben haben, konnten in dieser Arbeit nicht mehr berücksichtigt werden.

Tabelle 3: Auszug nationaler Biodiesel-Standards, ohne Berücksichtigung unterschiedlicher Prüfmethoden [99]

Country		**Austria**	**Czech Rpublic**	**France**	**Germany**	**Italy**	**Sweden**	**USA**
Standard/ Specification		ON C1191	CSN 65 6507	Journal Officiel	DIN E 51606	UNI 10635	SS 155436	ASTM PS121-99
Date		1. July 1997	Sep 1998	14 Sep 1997	Sep 1997	21 April 1997	27 Nov 1996	July 1999
Application *		FAME	RME	VOME	FAME	VOME	VOME	FAMAE
Parameter	Unit	Range						
Density 15 °C	g/cm³	0,85 - 0,89	0,87 - 0,89	0,87 - 0,90	0,875 - 0,90	0,86 - 0,90	0,87 - 0,90	—
Viscosity 40 °C	mm²/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	1,9 - 6,0
Distillation 95 %	°C	—	—	≤ 360	—	≤ 360	—	—
Flashpoint	°C	≥ 100	≥ 110	≥ 100	≥ 110	≥ 100	≥ 100	≥ 100
CFPP	°C	≤ 0/-15	≤ -5	—	≤ 0/-10/ -20	—	≤ -5	—
Pourpoint	°C	—	—	≤ -10	—	≤ 0/ -15	—	—
Sulfur	% mass	≤ 0,02	≤ 0,02	—	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,001	≤ 0,05
CCR distillation residue								
100 %	% mass	≤ 0,05	≤ 0,05	—	≤ 0,05	—	—	≤ 0,05
10 %	% mass	—	—	≤ 0,3	—	≤ 0,5	—	—
Sulfated ash	% mass	≤ 0,02	≤ 0,02	—	≤ 0,03	—	—	≤ 0,02
(Oxid) Ash	% mass	—	—	—	—	≤ 0,01	≤ 0,01	—
Water	mg/kg	—	≤ 500	≤ 200	≤ 300	≤ 700	≤ 300	≤0,05 %
Total contamination	mg/kg	—	≤ 24	—	≤ 20	—	≤ 20	—
Cu-Corrosion		—	1	—	1	—	—	≤ No. 3
Cetane Number	—	≥ 49	≥ 48	≥ 49	≥ 49	—	≥ 48	≥ 40
Neutralisation Number	mg KOH/g	≤ 0,8	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,6	≤ 0,8
Methanol	% mass	≤ 0,20	—	≤ 0,1	≤ 0,3	≤ 0,2	≤ 0,2	—
Ester content	% mass	—	—	≥ 96,5	—	≥ 98	≥ 98	—
Monoglycides	% mass	—	—	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 0,8	≤ 0,8	—
Diglyceride	% mass	—	—	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,2	≤ 0,1	—
Triglyceride	% mass	—	—	≤ 0,2	≤ 0,4	≤ 0,1	≤ 0,1	—
Free glycerol	% mass	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤ 0,02	≤0,05	≤ 0,02	≤ 0,02
Total glycerol	% mass	≤ 0,24	≤ 0,24	≤ 0,25	≤ 0,25	—	—	≤ 0,24
Iodine Number		≤ 120	—	≤ 115	≤ 115	—	≤ 125	—
C18:3 and higher unsatturated acids	% mass	≤ 15	—	—	—	—	—	—
Phosphor	mg/kg	≤ 20	≤ 20	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	—
Alkaline metals (Na, K)	mg/kg	—	≤ 10	≤ 5	≤ 5	—	≤ 10	—

* FAME: fatty acid methyl ester
RME: rapeseed oil methyl ester
FAMAE: fatty acid mono alkyl ester
VOME: vegetable oil methyl ester

Tabelle 4: Mindestanforderungen an Fettsäuremethylester – Stand der Normungsarbeiten zum Zeitpunkt März 2000 [99]

Parameter	**Range**	**Unit**	**Method**
Ester content	≥ 96,5	% (*m/m*)	ISO 5508
Density at 15 °C	860 – 900	kg/m³	EN ISO 12185
Viscosity at 40 °C	3,5 - 5,0	mm²/s	EN ISO 3104
Viscosity (-20 °C)	≤ 48	mm²/s	EN ISO 3104
Flash point	≥ 110	°C	EN 22719
CFPP	see EN 590	°C	EN 116
Sulphur content	≤ 0,001	% (*m/m*)	EN ISO 14596
Conradson Carbon Residue (CCR) 10 % distillation residue	≤ 0,3	% (*m/m*)	EN ISO 10370 Distillation: ASTM D1160
Cetane number	≥ 51	—	prEN ISO 5165
Sulfated ash	≤ 0,02	%	ISO 3987 (96)
Water content	≤ 0,05	% (*m/m*)	EN ISO 12937
Total contamination	≤ 24	mg/kg	prEN 12662
Copper corrosion (3h at 50 °C)	class 1	rating	EN ISO 2160
Oxidation stability	?	h	ISO 6886
Thermal stability	?	h	no appropriate method available
Acid number	≤ 0,5	mg KOH/g	ISO 660 EN 12634
Iodine number	≤ 125	—	ISO 3961
Polyunsaturated methyl esters: C18:3	≤ 12	% (*m/m*)	NF T60 703
Methanol content	≤ 0,2	% (*m/m*)	NF T60 701 E DIN 51608
Monoglyceride content	≤ 0,8	% (*m/m*)	NF T60 704
Diglyceride content	≤ 0,2	% (*m/m*)	NF T60 704
Triglyceride content	≤ 0,2	% (*m/m*)	NF T60 704
Free glycerol	≤ 0,02	% (*m/m*)	NF T60 704 UNI 22054
Total glycerol	≤ 0,25	% (*m/m*)	NF T60 704
Alkaline metals (Na, K)	≤ 5	mg/kg	NF T60 706-1, -2
Phosphorus content	≤ 10	mg/kg	NF T60 705

2.4 Eigenschaften von Rapsöl

Rapsöl wird hauptsächlich als Nahrungsmittel (Speiseöl), aber auch als Rohstoff für die chemische Industrie und als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Fettsäuremethylester als Kraftstoff verwendet. Rapsöl ist ein Pflanzenöl, das aus den Samen von Raps (*Brassica napus var. napus*) gewonnen wird. Wie alle Fette ist auch Rapsöl ein Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin und Fettsäuren. Die Herstellung von Rapsöl erfolgt in industriellen Ölsaatenverarbeitungsanlagen mit hoher Verarbeitungskapazität (zentrale Ölmühlen, Großanlagen) oder in Anlagen mit geringer Verarbeitungskapazität im zumeist landwirtschaftlichen Umfeld (dezentrale Ölmühlen, Kleinanlagen). Bei Erzeugnissen aus zentralen Ölmühlen handelt es sich in der Regel um ein raffiniertes Rapsöl, während dezentrale Anlagen ein sogenanntes kaltgepresstes Rapsöl herstellen, das keine weiteren Raffinationsschritte durchläuft. Die Technologie der zentralen und dezentralen Ölsaatenverarbeitung ist in verschiedenen Arbeiten [18] [69] [96] [125] [120] [89] ausführlich beschrieben.

Häufig wird in der Literatur zwischen Rapsöl mit hohem (HEAR) und geringem Erucasäuregehalt (LEAR) unterschieden. Charakterisierungen von Rapsöl durch chemische und physikalische Eigenschaften sind unter anderem zu finden bei BOCKISCH (1993) [18], ESKIN et al. (1996) [69], NIEWIADOMSKI (1990) [96] und BELITZ und GROSCH (1992) [15].

Qualitätskriterien für Rapsöl sind vor allem für die Nutzung als Speiseöl festgelegt, so zum Beispiel in den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle [8] und im Codex Alimentarius „Draft Standard for named vegetable oils“ [22].

Die Leitsätze für Speisefette und Speiseöle enthalten neben einer Begriffsbestimmung in Zusammenhang mit der Herstellung von Speisefetten und Speiseölen (zum Beispiel nativ, raffiniert, kaltgepresst) eine Auflistung von Beschaffenheitsmerkmalen. Neben sensorischen Beurteilungskriterien werden auch andere Qualitätsmerkmale herangezogen. Die Kenngrößen und ihre Grenzwerte sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Beschaffenheitsmerkmale von Speisefetten und Speiseölen nach den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle [8]

Kenngröße	Methode	Einheit	native und nicht raffinierte Speisefette und -öle	raffinierte Speisefette und -öle
Säurezahl	DGF C-V 2* L 13.00-5**	mg KOH/g	< 4,0	< 0,6
Peroxidzahl	DGF C-VI 6a* L 13.00-6**	meq O/g	< 10,0	< 5,0
Flüchtige Bestandteile (105 °C)	DGF C-III 12*	%	pflanzliche Speisefette und -öle 0,2	
Unlösliche Verunreinigungen	DGF C-III 11a* DGF C-III 11b* L 13.00-3** L 13.00-4**	%	pflanzliche Speisefette und -öle 0,05	

* DGF-Einheitsmethoden
** Amtliche Sammlung nach § 35 LMBG

Die in den Leitsätzen beschriebene Fettsäurezusammensetzung von Rapsöl orientiert sich am Codex Alimentarius „Draft Standard for named vegetable oils“ von 1996. Rapsöl (Rüböl) darf nach den Leitsätzen für Speisefette und Speiseöle nicht mehr als 5 % Erucasäure (nach der Erucasäureverordnung vom 24. Mai 1977 (BGBl. I S. 782) in der jeweils geltenden Fassung) bezogen auf den Gesamtanteil an Fettsäuren enthalten.
Als Rohstoffe für Rapsöl sind Raps oder Rübsen (*Brassica napus* L oder *Brassica rapa* L) genannt.

Für die Verwendung von Pflanzenölen als Lebensmittel hat das Komitee Fette und Öle des FAO/WHO Codex Alimentarius einen Standard-Entwurf erarbeitet. Der Apendix II der Alinorm 99/17 [22] der Comission Codex Alimentarius enthält einen „Draft Standard for named vegetable oils“, in dem verschiedene Qualitätskriterien für Pflanzenöle, die der menschlichen Ernährung dienen, aufgeführt sind; unter anderem auch für Rapsöl (aus *Brassica napus* L., *Brassica campestris* L., *Brassica juncea* L. und *Brassica tournefortii* Gouan species) und erucasäurearmes Rapsöl (aus *Brassica napus* L., *Brassica campestris* L., *Brassica juncea* L. species). Erucasäurearmes Rapsöl ist gemäß Definition ein Rapsöl mit einem Erucasäuregehalt kleiner 2 % Anteil am Gesamtfettsäuregehalt.

In der Alinorm werden außerdem die auf den Herstellungsprozess von Pflanzenölen bezogenen Qualitätsumschreibungen „edible vegetable oil“, „virgin oil“ und „cold pressed oil“ definiert:

„Edible vegetable oils“ (Pflanzenöl-Speiseöl) sind Nahrungsmittel, die primär aus Glyceriden aus Fettsäuren pflanzlicher Herkunft zusammengesetzt sind. Sie können kleine Mengen natürlich im Fett und Öl enthaltener anderer Lipide, wie Phosphatide, unverseifbare Bestandteile und freie Fettsäuren enthalten.

„Virgin oils“ (naturbelassene Öle) werden durch mechanische Verfahren, zum Beispiel Schälen oder Pressen, und durch Wärmebehandlung erzeugt, ohne das Wesen der Öle zu verändern. Sie können ausschließlich durch Waschen mit Wasser, Sedimentation, Filtration und Zentrifugation gereinigt werden.

„Cold Pressed Oils“ (kaltgepresste Öle) werden durch mechanische Verfahren, zum Beispiel Schälen oder Pressen, jedoch ohne Wärmebehandlung erzeugt, ohne das Wesen der Öle zu verändern. Sie können ausschließlich durch Waschen mit Wasser, Sedimentation, Filtration und Zentrifugation gereinigt werden.

Die Qualität von Rapsöl wird durch Anforderungen an das Fettsäuremuster und weitere Kriterien festgelegt. Die in Tabelle 6 dargestellten Fettsäuremuster (gemäß IUPAC 2.301, 2.302 und 2.304 oder ISO 5508 (1990), ISO 5509 (1999)) werden in der Alinorm für Rapsöl und erucasäurearmes Rapsöl gefordert.

Der Gehalt der Schwermetalle Blei (Pb) (gemäß IUPAC 2.632, AOAC 994.02 oder ISO (1994)) und Arsen (As) (gemäß AOAC 952.13, IUPAC 3.136. AOAC 942.17 oder AOAC 985.16) wird auf jeweils maximal 0,1 mg/kg begrenzt.
Die Pestizid-Rückstände werden durch andere Vorschriften des Codex Alimentarius reglementiert.

Tabelle 6: Fettsäurezusammensetzung von Rapsöl und erucasäurearmem Rapsöl, ermittelt durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie als prozentuale Anteile, nach der Alinorm 99/17 [22]

Fettsäure	**Rapsöl**	**Rapsöl mit geringem Erucasäuregehalt**
	prozentualer Anteil [%] am Gesamtfettsäuregehalt	
C6:0	n.n.	n.n.
C8:0	n.n.	n.n.
C10:0	n.n.	n.n.
C12:0	n.n.	n.n.
C14:0	n.n. - 0,2	n.n. - 0,2
C16:0	1,5 - 6,0	2,5 - 7,0
C16:1	n.n. - 3,0	n.n. - 0,6
C17:0	n.n. - 0,1	n.n. - 0,3
C17:1	n.n. - 0,1	n.n. - 0,3
C18:0	0,5 - 3,1	0,8 - 3,0
C18:1	8,0 - 60,0	51,0 - 70,0
C18:2	11,0 - 23,0	15,0 - 30,0
C18:3	5,0 - 13,0	5,0 - 14,0
C20:0	n.n. - 0,3	0,2 - 1,2
C20:1	3,0 - 15,0	0,1 - 4,3
C20:2	n.n. - 1,0	n.n. - 0,1
C22:0	n.n. - 2,0	n.n. - 0,6
C22:1	> 2,0 - 60,0	n.n. - 2,0
C22:2	n.n. - 2,0	n.n. - 0,1
C24:0	n.n. - 2,0	n.n. - 0,3
C24:1	n.n. - 3,0	n.n. - 0,4

n.n.: nicht nachweisbar, definiert als ≤ 0,05 %

Weitere Qualitätskriterien für Pflanzenöle als freiwillige Grundlage für Handelspartner sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Qualitätskriterien für Pflanzenöle als freiwillige Grundlage für Handelspartner nach der Alinorm 99/17 [22]

Qualitätskriterium	Methode	Einheit	maximaler Wert
Anteil flüchtiger Stoffe bei 105 °C	IUPAC 2.601 ISO 662 (1988)	Masse-%	0,2
Unlösliche Verunreinigungen	IUPAC 2.604 ISO 663 (1999)	Masse-%	0,05
Gehalt an Seifen	BS 684 Section 2.5	Masse-%	0,005
Eisen	ISO 8294 (1994) IUPAC 2.631 AOAC 990.05	mg/kg	1,5 * 5,0 **
Kupfer	ISO 8294 (1994) IUPAC 2.631 AOAC 990.05	mg/kg	0,1 * 0,4 **
Säurezahl	IUPAC 2.201 ISO 660 (1996)	mg KOH/g	0,6 * 4,0 ***
Peroxidzahl	IUPAC 2.501 AOCS Cd 8b-90 (97) ISO 3961 (1998)	meq O/kg	10,0 * 15,0 ***

* refined oils
** virgin oils
*** cold pressed and virgin oils

Für die Zusammensetzung von erucasäurearmem Rapsöl ist angegeben, dass der Crismer-Wert (gemäß AOCS Cb 4-35 (97) und AOCS Ca 5a-40 (97)), siehe auch S. 50, zwischen 67 und 70 liegen soll. Der Anteil von Brassicasterol (gemäß ISO 6799 (1991) oder IUPAC 2.403) am Gesamtsterolgehalt, siehe auch S. 47 und 59, soll 5 % überschreiten.

Neben den genannten Qualitätskriterien sind in der Alinorm auch chemische und physikalische Charakteristika von rohem Rapsöl und rohem erucasäurearmem Rapsöl aufgeführt. Tabelle 8 zeigt diese im Überblick.

Tabelle 8: Chemische und physikalische Charakteristika von rohem Rapsöl und rohem, erucasäurearmem Rapsöl nach der Alinorm 99/17 [22]

Qualitäts-kriterium	**Methode**	**Einheit**	**Rapsöl**	**Rapsöl mit geringem Erucasäure-gehalt**
relative Dichte	IUPAC 2.101	x °C/ Wasser bei 20 °C	0,910 - 0,920 x=20	0,914 - 0,920 x=20
Brechungs-index	IUPAC 2.102 ISO 6320 (1995)	N D 40 °C	1,465 - 1,469	1,465 - 1,467
Verseifungs-zahl	IUPAC 2.202 ISO 3657 (1988)	mg KOH/g	168 - 181	182 - 193
Iodzahl*	AOCS Cd 1b-87 (97)	—	94 - 120	105 - 126
Anteil Unverseifbares	IUPAC 2.401 1-5 ISO 3596-1 (1988 und Änderung 1997) ISO 3596-2 (1988 und Änderung 1999)	g/kg	≤ 20	≤ 20

* berechnet aus der Fettsäurezusammensetzung

2.5 Kenngrößen und Prüfverfahren

Im Folgenden sind die Kenngrößen zusammengestellt, die zur Beschreibung von Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester herangezogen und bei der Charakterisierung von Pflanzenölen verwendet werden. Die Auflistung greift zurück auf Literaturangaben [11] [13] [15] [18] [24] [69] [87] [94] [99] [107] [109] [111] und Normeninhalte sowie Expertenaussagen. Tabelle 9 gibt zunächst einen Überblick über die Verwendung von Kennwerten und Prüfverfahren bei der Normung von Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester sowie über fettchemische Kennwerte und Prüfverfahren, die Pflanzenöle beschreiben. Im Anschluss an die Tabelle werden die Kennwerte näher erläutert.

Tabelle 9: Kennwerte, die bei Dieselkraftstoff, Fettsäuremethylester und Pflanzenöl Anwendung finden (alphabetisch) [11] [13] [15] [18] [24] [69] [87] [94] [99] [107] [109] [111]

Kennwerte	Kommentar	Beispiele für Prüfverfahren	Einheit	Anwendung		
				Dieselkraftstoff	Fettsäuremethylester	Pflanzenöl
Alkalimetalle	Ablagerungen an Einspritzdüsen, Heißkorrosion im Motor, Katalysatorgift	NF T60 706-1, -2	mg/kg		✓	
Asche	Oxidasche, Gehalt anorganischer Fremdstoffe	DIN EN ISO 6245	Masse-% % (*m/m*)	✓		✓
Azidität	siehe Neutralisationszahl	DIN EN ISO 660	Masse-% % (*m/m*)		✓	✓
Brechungsindex	Winkelverhältnis zwischen einfallendem und ausfallendem Lichtstrahl	DGF C-IV 5 (52)	—			✓
Brennpunkt	niedrigste Temperatur, bei der Flüssigkeit nach Annäherung einer Flamme dauerhaft brennt	DGF C-IV 8 (52)	°C			✓
Cetanindex	Beurteilung der Zündwilligkeit ohne Messung der Cetanzahl	EN ISO 4264	—	✓		
Cetanzahl	Maß für die Zündwilligkeit	EN ISO 5165	—	✓	✓	
CFPP	niedrigste Temperatur, bei der Dieselkraftstoff noch fließt und filtergängig ist	EN 116	°C	✓	✓	
Cloudpoint	Temperatur, bei der Paraffinkristalle sichtbar werden	EN 23015	°C	✓		
Crismer-Wert	Mischbarkeit in Lösungsmittel	AOCS Cb 4-35	—			✓
Destillation	Eckpunkte des Siedeverlaufs	prEN ISO 3405	% (*V/V*) °C	✓		
Dichte	Messwert zur Bestimmung der Masse eines Kraftstoffvolumens bei bestimmter Temperatur	EN ISO 3675 EN ISO 12185	kg/m³	✓	✓	✓
Diglyceride	Maß für die Vollständigkeit der Umesterung	NF T60 704	% (*m/m*)		✓	
Ester	Spezifikation von FAME	ISO 5508	% (*m/m*)		✓	
Fettsäuremuster	prozentualer Anteil der Fettsäuren	DGF C-VI 10a (98)	%		✓	✓
Flammpunkt	Temperatur, bei der ein durch Fremdzündung entflammbares Dampf-Luft-Gemisch entsteht	EN 22719	°C	✓	✓	✓
Freies Glycerin	Maß für die Vollständigkeit der Umesterung	NF T60 704 UNI 22054	% (*m/m*)		✓	
Gesamtglycerin	Maß für die Vollständigkeit der Umesterung	NF T60 704	% (*m/m*)		✓	
Gesamtverschmutzung	ungelöste Fremdstoffe im Kraftstoff	EN 12662	mg/kg	✓	✓	✓
Heizwert	Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt werden kann	DIN 51900-3	kJ/kg	✓	✓	✓

Tabelle wird auf folgender Seite fortgesetzt

Fortsetzung von Tabelle 9

Iodzahl	Maß für die Anzahl der Doppelbindungen	DIN 53241-1 ISO 3961	g/100g —		✓	✓
Koksrückstand	Maß für Verkokungsneigung, z.B. an Einspritzdüsen	EN ISO 10370	Masse-% % (*m/m)*	✓	✓	✓
Korrosionswirkung auf Kupfer	Maß für korrosive Wirkung des Kraftstoffs	EN ISO 2160	—	✓	✓	
Lubricity	Schmierfähigkeit des Dieselkraftstoffs	ISO 12156-1	µm	✓		
Mehrfachungesättigte Methylester C18:3 und höher	Ablagerungen im Brennraum und an Einspritzdüsen	NF T60 703	% (*m/m)*		✓	
Methanol	Rückstand aus der Umesterung	NF T 60 701 E DIN 51608	% (*m/m)*		✓	
Monoglyceride	Maß für die Vollständigkeit der Umesterung, führt zu Problemen mit Kupferlagern	NF T60 704	% (*m/m)*		✓	
Neutralisationszahl	Gehalt an freien Fettsäuren	DIN EN ISO 660 EN12634	mg KOH/g		✓	✓
Oxidationsstabilität	Verklebung, Verharzung, Wechselwirkung mit Motorenöl	EN ISO 12205 ISO 6886	g/m³ h	✓	✓	✓
Peroxidzahl	Maß für den oxidativen Verderb	ISO 3960 DGF C-VI 6a (98)	mmol O_2/kg			✓
Phosphor	Ablagerungen im Brennraum, Katalysatorgift	ASTM D3231-99 NF T60 705	mg/kg		✓	✓
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	Polyaromaten erhöhen die Partikelemissionen	IP 391/95	% (*m/m)*	✓		
Pourpoint	niedrigste Temperatur, bei der Öl noch fließt, unter festgelegter Abkühlung	DIN ISO 3016	°C	✓		
Rauchpunkt	Aerosol-Bildung bei bestimmter Temperatur	DGF C-IV 9 (84)	°C			✓
Säurezahl	siehe Neutralisationszahl	DIN EN ISO 660	mg KOH/g		✓	✓
Schwefel	Verbrennung zu SO_2 und Anlagerung an Partikel	EN ISO 14596 ASTM D5453-93	mg/kg	✓	✓	✓
Sterole	Kristallisation bei niedrigen Temperaturen	ISO 6799	mg(kg		✓	✓
Sulfatasche	Gehalt an Erdalkalimetallen	ISO 3987	%		✓	
Tocopherole	natürliche Antioxidantien	GC, HPLC	ppm			✓
Triglyceride	Maß für die Vollständigkeit der Umesterung	NF T60 704	% (*m/m)*		✓	
Unverseifbares	der Teil eines Öles, der nach der Verseifung mit einem Lösungsmittel extrahierbar ist	DGF C-III 1a (77) DGF C-III 1b (77)	Masse-% % (*m/m)*			✓
Verseifungszahl	Maß für freie und gebundene Säuren	DGF C-V 3 (77)	mg KOH/g			✓
Viskosität	Kraftstoff-Förderverhalten und -Zerstäubung	EN ISO 3104	mm²/s	✓	✓	✓
Wasser	Filterverstopfung bei niedrigen Temperaturen, Beschleunigung der Alterung bei FAME und Pflanzenöl	prEN ISO 12937	Masse-% % (*m/m)*	✓	✓	✓

Alkalimetalle

Alkalimetalle, zum Beispiel Natrium und Kalium, können bei der Verbrennung Heißkorrosion sowie Ablagerungen an Einspritzdüsen hervorrufen und wirken als Katalysatorgift für den Einsatz eines Oxidationskatalysators. Bei der Herstellung von FAME wird Natronlauge oder Kalilauge als Katalysator für die Umesterung eingesetzt. Reste des Katalysators können im FAME verbleiben. Die natürlicherweise in Pflanzenölen auftretenden Alkalimetallgehalte sind sehr gering.

Asche (Oxidasche)

Der Aschegehalt, oder Oxidaschegehalt, beschreibt den Anteil anorganischer Feststoffe im Kraftstoff. Hohe Aschegehalte können zum Beispiel durch Eintrag von Staub in den Kraftstoff verursacht werden. Mit zunehmendem Aschegehalt steigt die Gefahr, dass Abrasion in der Einspritzpumpe, in den Einspritzdüsen und im Brennraum auftritt. Der Aschegehalt wird bestimmt durch Entzünden und Abbrennen einer Probe bis Asche und Kohlenstoff zurückbleiben. Der Rückstand wird in einem Muffelofen verascht, gekühlt und gewogen. Über die Asche können bei Fettsäuremethylester Katalysatorrückstände von zum Beispiel KOH nachgewiesen werden. Der Anstieg des Analysenwertes für Oxidasche ist bei zunehmendem Alkalimetallgehalt etwas geringer als bei Sulfatasche [107].

Azidität

Die Azidität beschreibt den Gehalt an freien Fettsäuren. Meist wird die Azidität auf Basis der Ölsäure ausgedrückt. Die Azidität lässt sich aus der Säurezahl unter Einbezug der molaren Masse der gewählten Fettsäure berechnen. (siehe auch Neutralisationszahl, S. 55)

Brassicasterin (Brassicasterol)

Die Phytosterine zu denen Brassicasterin zählt, bilden die Hauptkomponenten der Sterinfraktion von pflanzlichen Fetten und Ölen (siehe auch Sterine, S. 59).

Brechungsindex

Der Brechungsindex ist das Verhältnis zwischen dem Sinus des einfallenden Lichtstrahls und dem des ausfallenden Lichtstrahls beim Durchgang durch ein optisches Medium. Der Brechungsindex dient zur Charakterisierung und Identifizierung von Ölen.

Brennpunkt

Der Brennpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der die Oberfläche einer Flüssigkeit nach kurzer Annäherung einer Flamme dauerhaft brennt. Der Brennpunkt liegt oberhalb des Flammpunkts.

Cetanindex

Der Cetanindex kann aus Kraftstoffdichte und Siedeverhalten berechnet werden. Er erlaubt eine Beurteilung der Zündwilligkeit, ohne die Cetanzahl zu messen. Für die Entwicklung der empirischen Gleichung zur Berechnung des Cetanindex für Dieselkraftstoff wurden rund 1200 Dieselkraftstoffproben ausgewertet [13].
Die theoretische Grundlage besteht darin, dass mit steigender Dichte, hervorgerufen durch einen zunehmenden Anteil an Crackprodukten mit Doppelbindungen, die Cetanzahl sinkt und mit Zunahme schwersiedender Komponenten (größere Kettenlängen der Moleküle) die Cetanzahl steigt. Die Berechnungsformel muss ständig geänderten Raffineriestandards angepasst werden. Abweichungen zwischen berechnetem Cetanindex und gemessener Cetanzahl ergeben sich sowohl durch Ungenauigkeiten in der empirischen Berechnungsformel als auch durch Streuung bei der Messung der Cetanzahl. Die Cetanzahl von Kraftstoffen, die mit Zündbeschleunigern additiviert wurden, kann über den Cetanindex nicht dargestellt werden.

Cetanzahl

Die Cetanzahl ist ein Maß für die Zündwilligkeit von Dieselkraftstoff. Die Messung der Cetanzahl erfolgt in einem genormten Einzylinder-Prüfmotor (CFR- oder BASF-Prüfmotor) unter jeweils konstantem Zündverzug zwischen Kraftstoffeinspritzung und Verbrennungsbeginn. Der CFR-Motor und der BASF-Motor unterscheiden sich in der Art und Weise, wie der Zündverzug konstant gehalten wird. Ermittelt wird zunächst die Motoreinstellung für den zu messenden Dieselkraft-

stoff, bei welcher der vorgegebene Zündverzug erreicht wird. Zum Vergleich wird ein Kraftstoffgemisch aus Cetan ($C_{16}H_{34}$) und α-Methyl-Naphtalin ($C_{11}H_{10}$) herangezogen, das diese entsprechende Motoreinstellung erfordert. Für den Vergleichskraftstoff Cetan ist die Cetanzahl 100 definiert, für α-Methyl-Naphtalin, die Cetanzahl 0. Eine Mischung aus x % Cetan und (100-x) % α-Methyl-Naphtalin entspricht einer Cetanzahl x des Dieselkraftstoffs.

Für die Ermittlung der Zündwilligkeit von Pflanzenölkraftstoff steht kein geeigneter Prüfmotor beziehungsweise keine geeignete Prüfvorschrift zur Verfügung. Eine annähernde Bestimmung der Cetanzahl im BASF- oder CFR-Prüfmotor kann zum Beispiel durch vorheriges Verdünnen des Rapsölkraftstoffs mit dünnflüssigen Mineralölprodukten erreicht werden. BIRKNER (1995) [17] weist darauf hin, dass eine Cetanzahlmessung von Rapsöl im Prüfdieselmotor, abweichend vom genormten Prüfverfahren, nur durch Ansaugluftvorwärmung und Kraftstoffvorwärmung möglich ist und hierbei große Schwankungen bei den Messergebnissen festzustellen sind. Dies spiegelt jedoch nicht die Verbrennung von Rapsölkraftstoff in einem Pflanzenölmotor wider. HEMMERLEIN (1991) [73] stellt fest, dass die Messergebnisse für die Cetanzahl von Rapsöl deutlich niedriger sind als die für Dieselkraftstoff. Untersuchungen hätten jedoch gezeigt, dass im realen Motorbetrieb Zündverzug und Verbrennungsverlauf ähnlich seien.

Kraftstoffe mit geringer Zündwilligkeit (Cetanzahl) bewirken einen höheren Zündverzug, was ein schlechteres Kaltstartverhalten, höhere Druckspitzen und damit höhere Abgas– und Geräuschemissionen zur Folge haben kann. Untersuchungen für Dieselkraftstoff zeigen, dass mit steigender Cetanzahl die NO_x-Emissionen zurück gehen.

CFPP (Cold Filter Plugging Point)

Mit dem CFPP lässt sich die Temperatur voraussagen, bei der Dieselkraftstoff noch störungsfrei fließt und filtergängig ist.

Gemessen wird der Durchgang durch ein Sieb mit 45 µm Maschenweite und einer Drahtstärke von 32 µm bei einer Abkühlrate von etwa 1 K/min. Bei Dieselkraftstoffen ohne Kälteschutzadditivierung liegt der CFPP nur geringfügig unter dem Cloudpoint. Die Anforderungen an den CFPP variieren mit der Jahreszeit. Wenn durch Motorabwärme oder Filterheizung Kraftstofffilter erwärmt werden, ist ein sicherer Betrieb auch bei niedrigeren Temperaturen als durch den CFPP angezeigt

möglich. Bei sehr niedrigen CFPP-Werten täuscht der CFPP jedoch oft ein besseres Kälteverhalten vor als tatsächlich gegeben.
DÖRMER (1997) [67] stellt fest, dass im CFPP-Verfahren noch Potential zur Erhöhung der Präzision steckt, aber eine Verbesserung der Korrelation mit der Fahrbarkeitsgrenze eher unwahrscheinlich ist. Anforderungen an die Kältefestigkeit des Kraftstoffs heutiger Pkw-Dieselfahrzeuge werden von BARON (2001) [12] beschrieben: Die Fahrbarkeitsgrenze ist abhängig vom Kraftstofffiltersystem und ob eine Kraftstoffvorwärmung vorhanden ist oder nicht. Die Kälte-Fahrbarkeitsgrenze (Operability) von Dieselkraftstoffen wird derzeit am Ford Escort 1,6D nach der Prüfmethode CEC M-11-T-91 [23] ermittelt. Ein Zusammenhang zwischen Operability von Diesel-Pkw im Fahrzeugtest und dem Kennwert CFPP ist nicht erkennbar. An der Verbesserung der CFPP-Bestimmungsmethode, beziehungsweise an Alternativmethoden wird gearbeitet [95].

Cloudpoint

Der Cloudpoint beschreibt die Temperatur bei Abkühlung von Dieselkraftstoff, bei der erstmals Paraffinkristalle (als „Wolke“) sichtbar werden. Eine Aussage zur Pump- und Filtrierfähigkeit ist nur möglich, wenn dem Kraftstoff keine Additive zur Fließverbesserung zugesetzt wurden. Die Aussage zum Kälteverhalten von Dieselkraftstoffen in Fahrzeugen ist begrenzt.

Crismer-Wert

Der Crismer-Wert ist ein Maß für die Mischbarkeit von Pflanzenöl mit einer standardisierten Lösungsmittelmischung, die aus t-Amyl-Alkohol, Ethylalkohol und Wasser in einem Volumenverhältnis von 5:5:0,27 besteht. Die Mischbarkeit eines Öls ist abhängig von der Löslichkeit der Glyceride und wird hauptsächlich beeinflusst durch den Sättigungsgrad und die Kettenlänge der Fettsäuren.

Destillation

Dieselkraftstoff besteht aus Kohlenwasserstoffgemischen, die im Bereich von 170 bis 380 °C sieden. Destillation in der Anforderungsnorm für Dieselkraftstoff beschreibt als Eckpunkte des Siedeverlaufs den Volumenanteil, der bei Erwärmung der Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Temperatur verdampft ist, beziehungsweise die Temperatur, bei der ein bestimmter Volumenanteil der Flüssigkeit ver-

dampft ist. Das Siedeende nimmt Einfluss auf Ablagerungen, Partikelemissionen und Rauchbildung. Ein zu hohes Siedeende wirkt sich negativ auf das Abgasverhalten aus [94]. Die Ermittlung eines Siedeverlaufs bei Pflanzenölen und FAME ist problematisch, da Crackprozesse das Siedeverhalten stören.

Dichte

Die gemessene Dichte dient zur Ermittlung der Masse eines Kraftstoffvolumens bei einer bestimmten Temperatur. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, also zunehmender Kettenlänge, und steigender Anzahl Doppelbindungen nimmt die Dichte zu. Der Handel mit Kraftstoff wird zumeist volumenbezogen abgewickelt. Auch die Einspritzung in den Verbrennungsraum erfolgt volumetrisch. Der Energiegehalt ist jedoch massenabhängig. Bei einem eingestellten maximalen Einspritzvolumen eines Dieselmotors wird bei zunehmender Dichte des Kraftstoffs der volumetrische Kraftstoffverbrauch gesenkt, gleichzeitig erhöhen sich aber die Partikel- und Rußemissionen. Anhand der Dichte lassen sich Pflanzenöle voneinander unterscheiden.

Diglyceride

Der Gehalt an Diglyceriden ist ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterung von Triglyceriden. Ein hoher Gehalt an Diglyceriden, der einen niedrigen Umesterungsgrad anzeigt, kann zu Ablagerungen im Einspritzsystem und im Brennraum führen.

Ester

Der Gehalt an Ester ist für die Beschreibung von FAME notwendig, um FAME eindeutig zu charakterisieren und Vermischungen mit anderen Kraftstoffen aufzudecken.

Fettsäuremuster

Das Fettsäuremuster gibt Aufschluss darüber, welche Fettsäuren und in welchen Anteilen diese in einem Pflanzenöl oder in FAME enthalten sind. Daraus lassen sich zum Beispiel die Anfälligkeit für Oxidation und Polymerisation, mögliche Wechselwirkungen mit dem Motorenöl oder die Neigung zu Ablagerungen im Brennraum ableiten. Die Analyse des Fettsäuremusters erfolgt durch Gaschromatographie.

Flammpunkt

Der Flammpunkt ist die gemessene Temperatur bei der in einem geschlossenen Gefäß sich Dämpfe entwickeln, die zu einem durch Fremdzündung entflammbaren Dampf-Luft-Gemisch führen. Der Flammpunkt hat vor allem Bedeutung bei der Einstufung von Flüssigkeiten in Gefahrenklassen nach der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF) [7]. Entsprechend der Gefahrenklasse müssen Sicherheitsvorkehrungen für Lagerung und Transport getroffen werden. Bereits geringfügige Mischungen verschiedener Kraftstoffe, zum Beispiel durch den Transport, haben Abweichungen vom charakteristischen Flammpunkt zur Folge.

Freies Glycerin

Der Gehalt an freiem Glycerin ist ein Maß für die Güte der Phasentrennung von Glycerin und Fettsäuremethylester bei der Umesterung. Ein hoher Gehalt an Glycerin im Kraftstoff kann zu Ablagerungen im Einspritzsystem und im Brennraum führen. Das Glycerinmolekül hat reaktive OH-Gruppen, die gegenüber Nichteisenmetallen und Chromlegierungen chemisch aggressiv sind und zu Korrosion führen können. [87]

Gesamtglycerin

Der Gehalt an Gesamtglycerin ist ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterung von Triglyceriden. Ein hoher Gehalt an Glycerin im Kraftstoff kann zu Ablagerungen im Einspritzsystem und im Brennraum führen.

Gesamtverschmutzung

Die Gesamtverschmutzung ist der Massenanteil ungelöster Fremdstoffe (Partikel) im Kraftstoff. Die Bestimmung erfolgt durch Filtration der Probe über eine Membran mit einer mittleren Porenweite von 0,8 µm. Der Rückstand wird mit einem Lösungsmittel gewaschen, anschließend getrocknet und gewogen. Hohe Fremdstoffgehalte führen zu Filterverstopfung, Verstopfung von Einspritzdüsen und verursachen möglicherweise Abrasion an Einspritzpumpe und -düsen sowie Ablagerungen im Verbrennungsraum.

Heizwert

Der Heizwert ist der Messwert für die Wärme (Energie), die bei der vollständigen Verbrennung eines Stoffes pro Volumen oder Masse freigesetzt werden kann. Die Messung erfolgt im Bombenkalorimeter. Beim Heizwert wird unterschieden zwischen dem oberen Heizwert und dem unteren Heizwert. Der obere Heizwert, auch als Brennwert bezeichnet, schließt die Energie, die bei der Kondensation des bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampfs freigesetzt wird, mit ein und ist deshalb höher als der untere Heizwert. Der untere Heizwert errechnet sich aus dem oberen Heizwert abzüglich der Verdampfungswärme des Wassers. Für die Beschreibung von Kraftstoffen wird der für die motorische Verbrennung relevante untere Heizwert herangezogen.

Iodzahl

Die Iodzahl ist ein Maß für die Anzahl an Doppelbindungen der Fettsäuremoleküle. Der Kennwert gibt an, wie viel Gramm Iod von 100 g Öl oder Fettsäuren gebunden werden. Die Bestimmung der Iodzahl erfolgt durch Titration. Je niedriger die Iodzahl ist, desto höher ist der Sättigungsgrad der Moleküle. Die Iodzahl ist ein charakteristisches Merkmal für unterschiedliche Pflanzenöle. Sie gibt Aufschluss über die Neigung zu Ablagerungen im Brennraum und an Einspritzdüsen bei der motorischen Verbrennung. Fettsäuremethylester mit einer Iodzahl größer 115 g/100g verursachen Ablagerungen an Einspritzdüsen, Kolbenringen und an der Kolbenringnut. Außerdem erhöht ein zunehmender Anteil ungesättigter Fettsäuren die Gefahr der Polymerisation des Motorenöls, wenn der Kraftstoff in das Motorenöl eingetragen wird. Es bildet sich Ölschlamm. [87] Von der Iodzahl lässt

sich auch die Gefahr des oxidativen Verderbs (zum Beispiel „Verharzung“) während der Lagerung ableiten.

Koksrückstand

Durch Verschwelen der letzten 10 % des Destillationsrückstands wird der Koksrückstand von Dieselkraftstoff und FAME ermittelt. Da bei der Destillation von Pflanzenölen Crack-Prozesse einsetzen, kann die Bestimmung des Koksrückstands nicht an den letzten 10 % des Destillationsrückstands durchgeführt werden. Bei Pflanzenöl erfolgt die Bestimmung des Koksrückstands an der Gesamtprobe. Die Koksrückstandsbestimmung simuliert die Verbrennung von Kraftstoff an einer Oberfläche ohne Sauerstoff. Der Koksrückstand besteht aus organischen und anorganischen Bestandteilen und ist ein Maß für die Verkokungsneigung des Kraftstoffs an den Einspritzdüsen und Rückstandsbildung im Verbrennungsraum. Kraftstoffadditive, wie zum Beispiel Zündbeschleuniger, können den Koksrückstand erhöhen und zu Fehlinterpretationen führen.

Korrosionswirkung auf Kupfer

Bei Vorhandensein von freiem Wasser, zum Beispiel Kondenswasser durch längere Lagerung mit Temperaturwechsel, können Kraftstoffe korrosiv wirken. Zur Ermittlung der Korrosionswirkung auf Kupfer wird der auf 50 °C erwärmte Kraftstoff über drei Stunden mit einem Kupferstreifen in Berührung gebracht und danach der Kupferstreifen bonitiert. Additive können den Korrosionsschutz verbessern.

Lubricity

Der Kennwert Lubricity beschreibt die Schmierfähigkeit von Dieselkraftstoff. Durch die Entschwefelung verliert Dieselkraftstoff an Schmierfähigkeit, weil bei dem Raffinationsverfahren, bei dem Schwefel aus dem Kraftstoff entfernt wird, auch der Anteil polarer Verbindungen im Kraftstoff vermindert wird. Bei Schwefelgehalten um 0,05 Masse-% (500 ppm) tritt bei fossilem Dieselkraftstoff langfristig Verschleiß auf, bei Schwefelgehalten im Bereich weniger ppm tritt bereits kurzfristig Verschleiß an Einspritzpumpen und Pumpe-Düse-Systemen auf. Die Lubricity beschreibt den Verschleiß an einer Kugel, die 75 Minuten auf einer Stahlplatte im Flüssigkeitsbad bei 60 °C und unter konstanter Anpresskraft gerieben wurde.

Pflanzenöl und FAME weisen bei geringen Schwefelgehalten eine sehr gute Schmierfähigkeit auf.

Mehrfach ungesättigte Methylester C18:3 und höher

Mehrfach ungesättigte Methylester, siehe auch "Iodzahl" S. 53, können zu Ablagerungen im Brennraum und an Einspritzdüsen führen. Außerdem besteht das Risiko einer Motorenöl-Unverträglichkeit (Neigung zu Polymerisation), wenn Kraftstoff mit einem hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren im Ester in das Motorenöl eingetragen wird. Die Analyse des Anteils dieser mehrfach ungesättigten Methylester in FAME erlaubt exaktere Aussagen, als sie durch Rückschluss über die Iodzahl möglich sind.

Methanol

Methanol ist ein Ausgangsprodukt bei der FAME-Herstellung und kann als Rückstand im FAME verbleiben. Mit steigendem Methanolgehalt sinkt der Flammpunkt.

Monoglyceride

Der Gehalt an Monoglyceriden ist ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterung von Triglyceriden. Ein hoher Gehalt an Monoglyceriden zeigt eine niedrigen Umesterungsgrad an und kann zu Ablagerungen im Einspritzsystem und im Brennraum führen. Monoglyceride haben reaktive OH-Gruppen, die gegenüber Nichteisenmetallen und Chromlegierungen chemisch aggressiv sind und zu Korrosion führen. [87]

Neutralisationszahl

Die Neutralisationszahl, auch als Säurezahl bezeichnet, ist ein Maß für den Gehalt an freien Fettsäuren im Pflanzenöl oder FAME und beschreibt die Menge Kalilauge, die für die Neutralisation der freien Fettsäuren erforderlich ist. Die Säurezahl ist stark vom Raffinationsgrad und dem Alterungsgrad eines Öles abhängig. Durch Wasser im Öl sowie Mikroorganismen und Enzyme, kann eine hydrolytische Spaltung der Triglyceride auftreten und zu einem Anstieg der Neutralisationszahl führen. Saure Verbindungen im Kraftstoff führen zu Korrosion, Verschleiß und Rückstandsbildung im Motor. Freie Fettsäuren können außerdem mit basischen Komponenten des Motorenöls reagieren.

Der Gehalt an freien Fettsäuren wird bereits durch die Ernte beeinflusst. Je höher der Anteil beschädigter Rapssaat im Pressgut ist, desto höher ist der Anteil freier Fettsäuren im Rapsöl. Bei der Lagerung steigt die Säurezahl mit zunehmender Saatfeuchte [96].

Oxidationsstabilität

Bei der Lagerung von Kraftstoffen können Oxidations- und Polymerisationsvorgänge einsetzen, die zur Bildung unlöslicher Verbindungen führen und dadurch Filterverstopfung hervorrufen können. Außerdem können zwischen dem gealterten Kraftstoff und dem Motorenöl Wechselwirkungen auftreten, wenn unverbrannter Kraftstoff in das Motorenöl eingetragen wird. Die Oxidationsstabilität von Dieselkraftstoff wird gemessen, indem über 16 Stunden bei einer Temperatur von 95 °C in einem offenen Gefäß der Kraftstoff mit 3 l/h Sauerstoff belüftet wird. Anschließend wird der Anteil löslicher und unlöslicher Harzstoffe bestimmt. Die Oxidationsstabilität von FAME und Rapsöl wird bestimmt, indem bei konstanter Temperatur in einem geschlossenen Gefäß ein gereinigter Luftstrom durch die Kraftstoff-Probe geleitet wird. Die freiwerdenden flüchtigen Zersetzungsprodukte werden in ein Gefäß mit entmineralisiertem oder destilliertem Wasser überführt, in dem die Leitfähigkeit gemessen wird. Der Messwert für die Oxidationsstabilität ist das Ende der Induktionsperiode, nach der es zu einem schnellen Anstieg der Leitfähigkeit durch die Zersetzungsprodukte kommt. Die Oxidationsstabilität ist ein Kennwert, der den Alterungszustand und gleichzeitig die Lagerfähigkeit von FAME und Pflanzenöl beschreibt.

Peroxidzahl

Die Peroxidzahl stellt ein Maß für den Gehalt eines Öles an peroxidisch gebundenem Sauerstoff, insbesondere an Hydroperoxiden, dar. Sie spiegelt den Verdorbenheitsgrad (Ranzidität) eines Öls wieder und ist gleichzeitig Indiz für den Wirkungsverlust fetteigener Antioxidantien. Während des oxidativen Verderbs des Öls steigt die Peroxidzahl zunächst an und fällt nach Erreichen des Maximumwerts wieder ab, was die Interpretation der Messwerte erschwert. Bei der Peroxidzahl handelt es sich um eine dynamische Größe, welche stark von der Vorgeschichte des Untersuchungsmaterials abhängt. Es gibt Hinweise, dass sich oxidativ verdorbene Pflanzenöle bei der motorischen Verbrennung negativ auf das Motorenöl

auswirken können. Oxidativer Verderb tritt zumeist bei der Lagerung auf und wird gefördert durch das Vorhandensein von Sauerstoff, Licht, erhöhten Temperaturen und katalytisch wirkenden Metallen. Eine Viskositätserhöhung im Öl und die Neigung zu Verharzungen können die Folge sein.

Phosphor

Phosphor liegt in Pflanzenölen und FAME in Form von Phospholipiden vor. Mit steigendem Anteil an Phospholipiden verringert sich die Oxidationsstabilität, außerdem neigen Phospholipide zur Hydratisierung (Quellung in Wasser) und können dadurch zum Beispiel Filterverstopfung hervorrufen. Phosphor senkt die Verbrennungstemperatur, kann im Brennraum zu Ablagerungen führen und möglicherweise eine Änderung des Emissionsverhaltens hervorrufen. Oxidationskatalysatoren weisen zudem eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Phosphorverbindungen hinsichtlich ihrer Umsetzrate beziehungsweise Dauerfunktion auf. Auf der katalytisch aktiven Oberfläche bildet sich ein Phosphorniederschlag [87]. Die Phosphorgehalte in Pflanzenölen sind vom Raffinationsgrad abhängig. Phosphorgehalte in nicht raffinierten Pflanzenölen können durch entsprechende Prozessführung bei der Ölsaatenverarbeitung niedrig gehalten werden [120].

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Gemäß der Norm DIN EN 590 werden polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe definiert als der Gesamtgehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen abzüglich des Gehalts an mono-aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Analyse erfolgt mit Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie. Polyaromaten im Dieselkraftstoff führen zu einer Erhöhung der Partikelemission.

Pourpoint

Der Pourpoint wird bei unterschiedlichen Mineralölprodukten angewendet. Er beschreibt die Temperatur, bei der das Mineralöl, das unter festgelegten Bedingungen abgekühlt wurde, gerade noch fließt. Die Fließfähigkeit wird in Temperaturschritten von 3 K überprüft. Als Probengefäße werden spezielle Pourpointgefäße verwendet. Durch die Abkühlung des Mineralöls bilden sich Paraffinwachs-Kristalle, welche die Fließfähigkeit beeinträchtigen. Der Pourpoint gilt als erreicht, wenn bei Waagerechthalten des Probengefäßes über fünf Sekunden keinerlei

Bewegung des Kraftstoffs zu beobachten ist. Der Pourpoint kann durch vorangegangene Wärmebehandlung des Kraftstoffs großen Abweichungen unterworfen sein.

Rauchpunkt

Der Rauchpunkt beschreibt die Temperatur, bei der an einer Pflanzenölprobe, die unter definierten Bedingungen erhitzt wird, Rauchentwicklung einsetzt. Aus dem Rauchpunkt lässt sich die Anwesenheit von leicht flüchtigen Bestandteilen ableiten, die nach Überschreiten einer bestimmten Temperatur Aerosole (Rauch und/oder Nebel) bilden. Die Methode dient vor allem zur Beurteilung von Frittierfetten.

Säurezahl

siehe Neutralisationszahl, S. 55

Schwefel

Der Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff ist abhängig vom Schwefelgehalt des eingesetzten Rohöls. Ohne Entschwefelung läge der Schwefelgehalt von Dieselkraftstoff zwischen 0,2 bis > 1 %. Der Schwefelgehalt im FAME ist ebenfalls abhängig vom Ausgangsprodukt. Pflanzenöle weisen jedoch einen von Natur aus geringen Schwefelgehalt auf, der jedoch möglicherweise durch den Ölsaatenanbau, über die Schwefel-Düngung, beeinflusst wird. Bei der Kraftstoffverbrennung werden mehr als 95 % des Schwefels zu SO_2 umgesetzt. Der verbleibende Schwefel wird an Partikel angelagert. Im Oxidationskatalysator steigt in Abhängigkeit von Katalysatortyp und Katalysatortemperatur der Anteil des Schwefels, der zu SO_3 umgesetzt wird. Aus SO_3 und Wasserdampf bilden sich Schwefelsäuretröpfchen, die sich am Ruß anlagern und zur Erhöhung der Gesamtpartikelmasse führen. Schwefelverbindungen können sich an die katalytisch aktive Schicht des Katalysators anlagern und bewirken dadurch eine irreversible Verminderung der Umsetzrate. Katalysatorkonzepte zur Verminderung der Partikelemissionen erfordern deshalb neue Katalysatortechniken oder extrem niedrige Schwefelgehalte im Kraftstoff. Schwefel im Kraftstoff kann außerdem zur Versauerung des Motorenöls beitragen. Der Schwefelgehalt hat auch Auswirkung auf die Langlebigkeit des Motors. Die bei der Verbrennung entstehenden sauren Verbindungen führen zu kor-

rosivem Verschleiß. Dem wirken entsprechende Motorenöladditive entgegen, die zur Neutralisierung saurer Reaktionsprodukte eingesetzt werden.

Siedeverhalten

siehe Destillation, S. 50

Sterine (Sterole)

Sterine, im anglo-amerikanischen Sprachraum spricht man von Sterolen, zählen zu den Nebenbestandteilen von pflanzlichen Fetten und Ölen. Der Anteil Sterine bei Pflanzenfetten liegt zwischen 0,15 und 0,9 %. Die bekanntesten Sterine sind Cholesterin und Lecithin. Cholesterin galt lange als Indikator für tierische Fette, kommt aber auch in geringen Konzentrationen in Pflanzenfetten vor.

Sulfatasche

Unter Sulfatasche ist der mineralische Rückstand zu verstehen, der beim Veraschen und einer Behandlung mit Schwefelsäure als Sulfat verbleibt. Die Sulfatasche stammt aus anorganischen Fremdstoffen. Bei der Analytik von FAME wird nicht die Asche, sondern die Sulfatasche bestimmt, um Natrium- und Kaliumreste, die vom Katalysator bei der Umesterung stammen können, mit zu erfassen. Der Anstieg des Analysenwertes für Sulfatasche ist bei zunehmendem Alkalimetallgehalt aufgrund der höheren Molmasse etwas höher als bei Oxidasche [107].

Tocopherole

Tocopherole (Vitamin E) liegen in zahlreichen Verbindungen vor und sind natürliche Antioxidantien, wirken sich also positiv auf die Haltbarkeit der Pflanzenöle aus. 30 bis 40 % des Tocopherolgehalts gehen bei der Raffination von Pflanzenölen verloren.

Triglyceride

Fette und Öle bestehen zu etwa 98 % aus Triglyceriden. Triglyceride sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin und der Fettsäuren. Bei der Umesterung reagieren die Triglyceride durch Zugabe von Methanol unter Verwendung eines Katalysators zu Glycerin und Fettsäuremethylester. Ein hoher Gehalt an Triglyceriden ist ein Hinweis auf eine unvollständige Umesterung.

Unverseifbares

Verseifung ist die Hydrolyse von Estern durch die Einwirkung von Alkali, wodurch die betreffende Verbindung wieder in die dem Ester zugrundeliegenden Bausteine Alkohol und Säure zurückgeführt wird. Unter dem Unverseifbaren ist der nach Verseifen mit einem Lösungsmittel (Diethylether oder Petrolether) extrahierbare Anteil eines Öles zu verstehen. Bei Pflanzenölen besteht dieser im Wesentlichen aus verschiedenen Phytosterinen. Im unverseifbaren Anteil können Fremdverunreinigungen nachgewiesen werden, wie zum Beispiel Mineralöle und Biozide.

Verseifungszahl

Die Verseifungszahl beschreibt die Menge Kalilauge, welche zur Neutralisation der freien Säuren und zur Hydrolyse der Ester im Öl erforderlich ist. Da von den Fettsäuren jeweils ein Molekül KOH gebunden wird, ist die Verseifungszahl indirekt ein Maß für das durchschnittliche Molekulargewicht der Triglyceride und somit eine charakteristische Kenngröße. Bei Ölen mit einem hohen Anteil an kurzkettigen Fettsäuren als Esterkomponenten treten hohe Verseifungszahlen auf und umgekehrt. Die Verseifungszahl ist also umso größer, je kleiner das durchschnittliche Molekulargewicht der Fettsäuren ist. In der Motorentechnik ist die Verseifungszahl von geringem Interesse, wird aber zur Beschreibung der Lagerfähigkeit des Kraftstoffs herangezogen. Besser eignen sich dazu jedoch Oxidationsstabilität und Neutralisationszahl.

Viskosität

Die Viskosität des Kraftstoffs nimmt Einfluss auf das Förderverhalten und die Zerstäubung des Kraftstoffs an den Einspritzdüsen (Tröpfchenspektrum und Geometrie des Einspritzstrahls). Die Viskosität ist in hohem Maße temperatur- und druckabhängig. Dies ist besonders bei den vorherrschenden hohen Drücken in moder-

nen Einspritzsystemen zu berücksichtigen. Hohe Viskositäten führen durch das verschlechterte Fließ-, Pump- und Zerstäubungsverhalten zu Kaltstartproblemen. Zu geringe Viskositäten erschweren den Heißstart, führen zu Leistungsverlust bei hohen Temperaturen und zu Pumpenverschleiß. Es wird unterschieden zwischen dynamischer Viskosität und kinematischer Viskosität. Bei Kraftstoffen wird die kinematische Viskosität ermittelt. Die kinematische Viskosität ist der Quotient aus der dynamischen Viskosität und der Dichte der Flüssigkeit. Mit dem Viskosimeter nach Ubbelohde wird zum Beispiel die Zeit gemessen, die eine Probemenge bei einer bestimmten Temperatur benötigt, um durch eine definierte Kapillare zu fließen.

Wasser

In Rohölen enthaltene geringe Wassermengen und beim Raffinationsprozess eingetragenes Wasser bestimmen den Wassergehalt im Dieselkraftstoff. Der Wassergehalt in FAME wird durch den Wassergehalt im Ausgangsprodukt und den Umesterungsprozess bestimmt. Der Wassergehalt im Pflanzenöl wird hauptsächlich durch die Saatfeuchte beeinflusst und bei Pflanzenölraffinaten zusätzlich durch die Raffinationsschritte. Bei allen Kraftstoffen kann der Wassergehalt durch Lagerung und Transport ansteigen. Bei niedrigen Temperaturen führt Wasser durch Kristallbildung möglicherweise zu Filterverstopfung. In modernen Einspritzsystemen kann durch die vorherrschenden hohen Drücke freies Wasser auftreten, das im Einspritzsystem zu Schäden führen kann. An der Grenzschicht zwischen freiem Wasser und Kraftstoff können Mikroorganismen wachsen, die zur Filterverstopfung führen können. Mikroorganismen beschleunigen außerdem die Ölalterung.

Größere Wassermengen im Kraftstoff können Korrosion verursachen zum Beispiel an der Chromatschicht von verchromten Messing-Komponenten. Dabei kann die Messinglegierung angegriffen werden. Diese wirkt wiederum katalytisch auf Polymerisierungsvorgänge bei Fettsäuremethylester und Pflanzenöl. [87]

Generell ist Wasser bei der motorischen Verbrennung nicht von Nachteil. Bei der Verbrennung von Kraftstoff/Wasser-Emulsionen sinkt die Verbrennungstemperatur, was eine Senkung der NO_x-Emissionen zur Folge hat. Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt zum Beispiel durch Titrieren mit Karl-Fischer-Reagenz.

2.6 Anforderungen an Rapsölkraftstoff

Die aus der Speiseölanalytik für Rapsöl und aus den Normen für Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester bekannten Kennwerte bildeten die Grundlage für die in der Literatur dokumentierten Qualitätsbeschreibungen von Pflanzenöl- oder Rapsölkraftstoff für den Einsatz in Dieselmotoren.

PRYDE (1982) [100] nennt bei der Nutzung von Pflanzenöl als Kraftstoff als Hauptproblem die höhere Viskosität von Pflanzenölen im Vergleich zu Dieselkraftstoff und als weitere beachtenswerte Besonderheiten die freien Fettsäuren, Phosphatide und den Grad der Sättigung der Fettsäuren. Da Pflanzenöl-Raffinerien verschiedene Ölqualitäten anbieten, schlägt PRYDE den in Tabelle 10 gezeigten Standard für Pflanzenölkraftstoff vor.
PRYDE erläutert außerdem einige der aufgeführten Kennwerte. Er zweifelt die Aussagekraft der Cetanzahl zur Charakterisierung von Pflanzenölkraftstoff an. Zur Verbesserung der Eigenschaften Cloud Point und Pour Point von Pflanzenölen schlägt PRYDE eine Winterisierung, die Abscheidung von Wachsen durch gezielte Abkühlung, vor. Wachse treten jedoch bei Pflanzenölen in unterschiedlichen Mengen auf. Die Ermittlung der Destillationskurve vom Pflanzenölen ist nicht möglich, da bei Temperaturen ab 300 °C Zersetzungsprozesse eintreten. Eine sichtbare Trübung im Öl, hervorgerufen durch Wachse, Wasser oder unlösliche Stoffe, signalisiert, dass Probleme bei der Nutzung als Kraftstoff auftreten werden. Freie Fettsäuren reagieren bei höheren Temperaturen mit verschiedenen Metallen. Die dabei entstehenden Fettsäure-Metallsalze können im Motor am Zylinder Verschleiß verursachen. Der Gehalt an freien Fettsäuren im Öl kann durch Raffinationsschritte gesenkt werden. Eine hohe Iodzahl bedeutet einen hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren im Öl. Ungesättigte Fettsäuren halten das Öl bei niedrigen Temperaturen flüssig, neigen aber zur Oxidation. Phospholipide können mit Wasser zu unlöslichen Verbindungen reagieren, die in Tanks, Leitungen und Filtern Ablagerungen bilden. Eine Entfernung von Phospholipiden durch Raffination ist möglich.

Tabelle 10: Vorschlag eines Standards für Pflanzenölkraftstoff nach PRYDE (1982) [100]

Property	**Test Method**	**Unit**	**Suggested Standards ***	
			min.	**max.**
Physical				
Cetane number	ASTM D613	—	(30-40)	
Cloud Point	AOCS Cc6 ASTM D2500	°C		20
Distillation temperatures, 90 % point	ASTM D86	°C	(> 300)	
Flash point	AOCS Cc9a ASTM D93	°C	(~ 300)	
Pour Point	ASTM D97	°C		-5
Specific gravity 15/15 °C	AOCS Cc10a ASTM D1217	o.A.	0,910	0,930
Turbidity	—	—	—	
Viscosity, at 100 °F	ASTM D445	cSt	30	50
Compositional				
Ash	AOCS Ca11 ASTM D482	%		0,05
Carbon residue on 10 % residuum	ASTM D524	%	—	
Copper Strip Corrosion	ASTM D130	—	—	
Free fatty acid	AOCS Ca5a	%		0,2
Insolubles	AOCS Ca3 ASTM D128	%		0,001
Iodine value	AOCS Cd1	o.A.	80	145
Moisture (Karl Fischer)	AOCS Ca2e ASTM D1744	%		0,2
Phosphorus	AOCS D1091 ASTM D1091	%		0,02
Sulfur	ASTM D129	%	—	
Volatile matter	AOCS Ca2b, c, d	%		0,3
Water and sediment	ASTM D1796	%	—	
Wax	ASTM D3117	%		0,02

o.A. ohne Angabe

* Zahlenwerte in Klammern sind tatsächliche Werte oder Spannweiten und nicht unbedingt Grenzwerte

WIDMANN (1990) [117] und WIDMANN et al. (1992) [118] beschreiben verschiedene Einflussgrößen auf Kennwerte von Rapsölkraftstoff. Es wurden die Fettsäuremuster von sieben Rapssorten (00-Raps mit niedrigem Gehalt an Erucasäure und Glucosinolaten), angebaut an vier Standorten, und deren Auswirkung auf Kraftstoff-Kennwerte ermittelt. Außerdem werden verschiedene Lagerbedingungen für

Rapsöl, der Einfluss von Ölgewinnung und Raffination sowie Mischungen von Rapsöl mit Dieselkraftstoff und Rapsölmethylester in ihrer Auswirkung auf Kraftstoffkennwerte untersucht. Während der zweijährigen Lagerung werden im achtwöchigen Turnus die Viskosität, die Peroxidzahl, die Säurezahl, der Tocopherolgehalt sowie der Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffgehalt analysiert. Zur Beschreibung der Kraftstoffqualität werden die Dichte, die kinematische Viskosität, der Flammpunkt, der Cloudpoint, der CFPP-Wert, der Wassergehalt, der Schwefelgehalt und die Cetanzahl herangezogen. Eine Cetanzahlmessung bei Rapsöl nach der üblichen Prüfmethode, ohne Anpassung des Prüfmotors, wird als nicht praktikabel gewertet. Darum wird für die Messung der Cetanzahl von Rapsöl im Prüfmotor der Düsenabspritzdruck von 125 auf 160 bar erhöht und der Kraftstoff auf 45 - 50 °C vorgewärmt. Trotzdem werden die Bildung trompetenförmiger Ablagerungen an den Einspritzdüsen, Ablagerungen im Brennraum und zum Teil eine unregelmäßige Zündung im Prüfmotor festgestellt. Ein Anstieg der Cetanzahl von Rapsöl in Verbindung mit steigender Peroxidzahl, beeinflusst durch die Dauer der Lagerung, wird beobachtet. Bei der Ermittlung des Siedeverlaufs zeigt sich, dass bei Rapsöl ab einer Temperatur von ca. 320 °C Crack-Prozesse einsetzen, die eine ordnungsgemäße Messung des Siedeverlaufs verhindern.

Die Bestimmung des Cold Filter Plugging Point (CFPP) von Rapsöl ist problematisch, da durch die höhere Viskosität im Vergleich zu Dieselkraftstoff der Durchgang durch den Prüffilter behindert wird.

WIDMANN stellt fest, dass Rapssorte, Anbaustandort und Erntejahr signifikanten Einfluss auf das Fettsäuremuster von Rapsöl nehmen; zwischen dem Fettsäuremuster und verschiedenen Kraftstoffkennwerten besteht jedoch kein nennenswerter Zusammenhang. Mittelwerte der Kraftstoffkennwerte sind in Tabelle 11 dargestellt. Die Untersuchungen zeigten außerdem, dass sich kaltgepresstes Rapsöl und Rapsöle der Raffinationsstufen superdegummed (teilraffiniert) und vollraffiniert bezüglich der kinematischen Viskosität nahezu nicht unterscheiden. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 11: Kraftstoffkennwerte von Rapsöl nach WIDMANN et al. (1992) [118], Mittelwerte aus drei Sorten von drei beziehungsweise vier Standorten aus den Jahren 1988 und 1989

Kenngröße	**Einheit**	**Analysenergebnisse**			**Prüfmethode**
		$\bar{x}$	s	n	
Dichte (15 °C)	kg/dm³	0,921	0,000	21	DIN 51757
Kin. Viskosität (20 °C)	cSt	74,9	1,506	21	DIN 51562-1
Cloudpoint	°C	-11	2,136	21	DIN ISO 3015
CFPP-Wert*	°C	> +27	2,474	21	DIN EN 116
Flammpunkt geschlossener Tiegel n. Abel-Pensky	°C	321	3,189	9	DIN 51755
Wassergehalt	ppm	372	354,9	21	DIN 57777-1
Schwefelgehalt	%	< 0,03	0,000	9	DIN EN 41
Cetanzahl	—	39,3	1,656	9	in Anlehnung an DIN 51773
Koksrückstand nach Conradson	%	0,28	0,079	9	DIN 51551
Oxidasche	%	< 0,01	0,000	9	DIN EN 7

* viskositätsbedingte Verlegung des Prüffilters

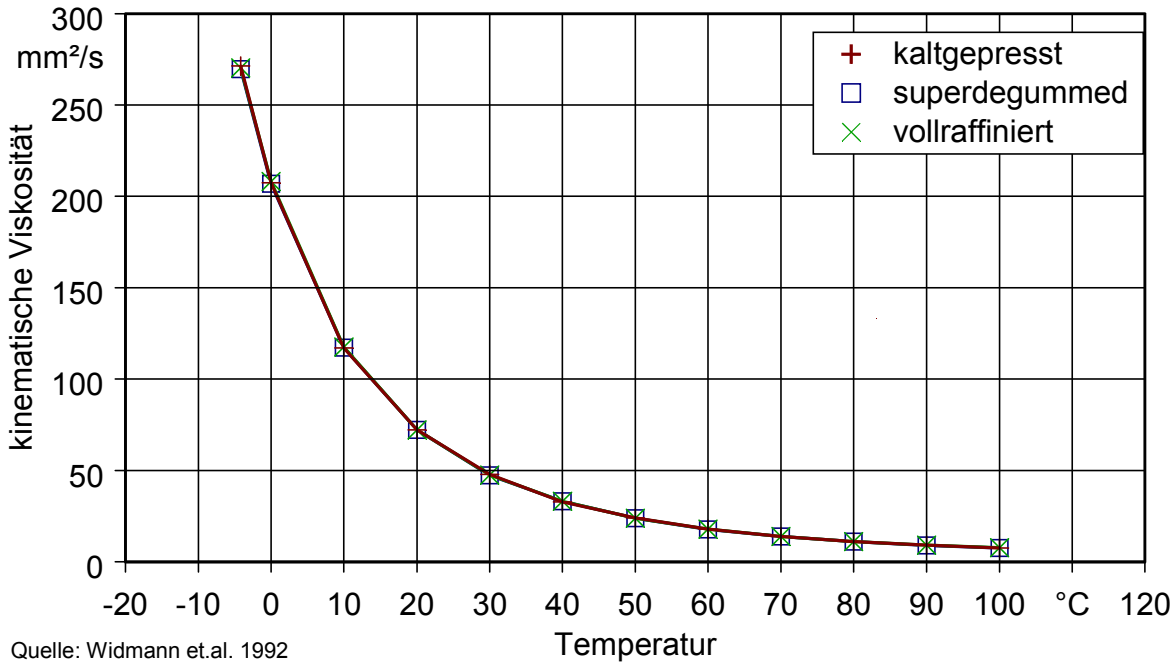


Abbildung 1: Viskositätsverlauf von kaltgepresstem, teilraffiniertem und vollraffiniertem Rapsöl nach WIDMANN (1992) [118]

Ein erster Vorschlag für einen Standard für Rapsöl als Kraftstoff wird von MAURER (1994) [90] veröffentlicht. Den „Vorschlag für einen Qualitätsstandard für Rapsöl zur Verwendung als Treibstoff in Pflanzenölmotoren“ zeigt Tabelle 12.

Tabelle 12: Vorschlag für einen Qualitätsstandard für Rapsöl zur Verwendung als Treibstoff in Pflanzenölmotoren nach MAURER (1994) [90]

Spezifikation	**Einheit**	**Anforderung**	**Prüfmethode**
Dichte bei 15 °C	g/ml	0,90 - 0,93	DIN 51757
kin. Viskosität bei 20 °C	mm²/s	max. 80	DIN 51562
Heizwert bei 20 °C	MJ/kg	min. 35	o.A.
Flammpunkt	°C	min. 55	DIN 51755
Cetanzahl	—	~ 39	DIN 51773
CFPP	°C	+ 15	DIN EN 116
Neutralisationszahl	mg KOH/g	max. 1,5	DIN 51558
Verseifungszahl	mg KOH/g	max. 190	DGF C-V 3 (77)
Iodzahl	g Iod/100g	max. 115	DIN V 51606
Freie Fettsäuren	Gew.-%	max. 1	DGF C-III 4 (53)
Gesamtphosphor	mg/kg	30	DGF C-VI 4
Schwefelgehalt	Gew.-%	max. 0,03	DIN EN 41
Koksrückstand nach Conradson	Gew.-%	max. 0,5	DIN 51551
Aschegehalt	Gew.-%	max. 0,02	DIN EN 7
Wassergehalt	mg/kg	max. 1000	DIN 51777
Siedebeginn 50 Vol.-% verdampft	°C °C	~ 210 ~ 340	DIN 51751
Filterfeinheit	µm	max. 5	o.A.

o.A. ohne Angabe

Eine Zusammenstellung aus dem Jahr 1996 zeigt, dass von Seiten der Umrüster und Hersteller pflanzenöltauglicher Motoren sowie diversen Planungsbüros für Rapsöl-BHKW unterschiedlichste Vorgaben für die Qualität des zu verwendenden Kraftstoffs existieren [81]. Stark abweichende Mindestanforderungen an die Kraftstoffqualität von Herstellern direkteinspritzender Pflanzenölmotoren sind auch in [91] dokumentiert.

Im LTV-Arbeitskreis[1] „Dezentrale Pflanzenölgewinnung“ wurde unter Federführung der Arbeitsgruppe Pflanzenöle, der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, am 29.04.1996 eine Arbeitskreissitzung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff durchgeführt. Dort wurden Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte für Rapsöl als Kraftstoff im Expertenkreis (Hersteller und Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren, Ölmühlenbetreiber, Analyselabors, Wissenschaftler, Behörden und Verbände, sowie andere interessierte Kreise) diskutiert. Als Ergebnis der Arbeitskreissitzung [81] und zweier Nachbesprechungen [82] [83] wurde ein „Vorläufiger Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff vom 22.08.1996" [84] verabschiedet. Dieser vorläufige Qualitätsstandard, wurde im Internet sowie in Veröffentlichungen [84] [85] [122] publiziert und zur Diskussion gestellt. Tabelle 13 zeigt die Qualitätsanforderungen an Rapsölkraftstoff des "Vorläufigen Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff vom 22.08.1996". Dieser vorläufige Standard diente als Spezifikation für die Verwendung von Rapsöl als Kraftstoff bis zur Änderung des Standards durch Beschlüsse des LTV-Arbeitskreises vom 02.03.1999 und 23.05.2000.

[1] LTV: Landtechnischer Verein in Bayern e.V., Freising-Weihenstephan

Tabelle 13: Vorläufiger Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) vom 22.08.1996 [83] [84] [85] [122]

Eigenschaften/ Inhaltsstoffe	**Einheit**	**Grenzwert**		**Prüfverfahren**
		min.	**max.**	
Dichte (15 °C)	g/ml	0,90	0,93	ISO 3675
Kin. Viskosität (40 °C)	mm²/s		38	ISO 3104
Flammpunkt nach Pensky-Martens	°C	300		ISO 2719
Heizwert H_u	MJ/kg	35		DIN 51900 T3
Zündwilligkeit (Cetanzahl)	—	38		ISO 5165
Koksrückstand nach Conradson	Masse-%		0,03	ISO 10370
Kälteverhalten	°C	noch festzulegen		DIN V 51608
Gesamtverschmutzung	mg/kg		25	DIN 51419
Gesamtverschmutzung mit 5 µm-Filter	mg/kg	noch festzulegen		in Anlehnung an DIN 51419
Asche	Masse-%		0,02	ISO 6245
Wassergehalt	mg/kg		1000	ASTM D1744
Phosphorgehalt	mg/kg		25	DIN 51363 T1
Schwefelgehalt	Masse-%		0,03	ASTM D5453
Neutralisationszahl	mg KOH/g		1,5	DIN 51558 T1
Iodzahl	g/100g		120	DIN 53241

DOBIASCH (2000) [66] untersuchte den Einfluss von chemischen und physikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Pflanzenöle, Methylester, synthetischer Öle und Mischkraftstoffe auf das Emissionsverhalten eines Blockheizkraftwerks mit Dieselmotor. Er stellt fest, dass sich ein hoher Ölsäuregehalt, ein geringer Anteil an freien Fettsäuren, ein niedriger Asche- und Phosphorgehalt, ein geringer Koksrückstand und eine niedrige Jodzahl positiv auf das Emissionsverhalten auswirken. Zur Beschreibung der Eigenschaften der Pflanzenöle nutzt DOBIASCH die Kennwerte und Prüfverfahren, die im „Vorläufigen Qualitätsstandard für Rapsölkraftstoff vom 02.03.1999“ [102] festgelegt wurden. Er überprüft anhand der Analysenergebnisse der untersuchten Kraftstoffe, ob verschiedene Kennwerte miteinander korrelieren. Negativ korrelieren Dichte und Heizwert sowie Viskosität und Jodzahl. Positive Korrelationen werden ermittelt für Dichte und Jodzahl, Koksrückstand und Asche, Koksrückstand und Jodzahl, Koksrückstand und Phosphorgehalt, Schmutz und Asche, Schmutz und Phosphorgehalt sowie Asche und Phosphorgehalt.

Die Literatur zeigt, dass in den Vorschlägen zur Beschreibung einer Mindestqualität von Rapsölkraftstoff auf Kennwerte zurückgegriffen wird, die zumeist aus der Speiseölanalytik oder aus den Normen für Dieselkraftstoff oder Fettsäuremethylester bekannt sind. Es wurde jedoch nicht geprüft, ob die Kennwerte die Anforderungen für die Nutzung als Kraftstoff ausreichend gut beschreiben und ob Qualitätsmerkmale von verschiedenen Kennwerte möglicherweise redundant beschrieben werden. Außerdem ist nicht dokumentiert, nach welchen Kriterien die Kennwerte ausgewählt wurden.

Die in den Vorschlägen genannten Prüfverfahren wurden nicht auf ihre Eignung für Rapsölkraftstoff geprüft, zum Teil wurde sogar ihre Eignung für Rapsölkraftstoff angezweifelt (zum Beispiel Cetanzahlbestimmung im Prüfmotor, Bestimmung des Kälteverhaltens mit dem CFPP).

Verschiedene Qualitätsmerkmale von Rapsölkraftstoff unterliegen unterschiedlich starken Schwankungen. Es ist nicht bekannt, welche Grenzwerte für die jeweiligen Kennwerte bei der Herstellung von Rapsölkraftstoff eingehalten werden können.

3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, aus den bekannten Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren und den spezifischen Eigenschaften von Rapsöl Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte für die Beschreibung einer Mindestqualität von Rapsölkraftstoff festzulegen.

Hierzu sollen zunächst die Anforderungen an Rapsölkraftstoff definiert werden. Hauptkriterien sind der sichere motorische Betrieb, die Einsetzbarkeit von Systemen zur Abgasnachbehandlung, das Emissionsverhalten, die Charakterisierung von Rapsölkraftstoff zur Abgrenzung von anderen Kraftstoffen sowie Lagerung und Transport. Zur Beschreibung dieser Anforderungen sollen Kennwerte ausgewählt werden, welche die realen Zusammenhänge möglichst gut widerspiegeln. Ein Vergleich von Kraftstoffen für Dieselmotoren anhand der Kennwerte soll möglich sein. Um eine Redundanz von Kenngrößen zu vermeiden, sollen Kennwerte untereinander auf Korrelationen geprüft werden.

Für die quantitative oder qualitative Bestimmung der einzelnen Kennwerte müssen Prüfverfahren ausgewählt werden, die einen Vergleich der Kennwerte mit anderen Kraftstoffen ermöglichen und für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff geeignet sind. Ziel ist es, Prüfverfahren auszuwählen, die dem aktuellen Stand der Laborpraxis entsprechen und genormt sind. Gegebenenfalls müssen die Anwendbarkeit der Testmethoden für Rapsölkraftstoff geprüft, die Methoden angepasst oder neue Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff entwickelt werden. Zur raschen Abschätzung des Qualitätskriteriums, das den größten Schwankungen unterliegt, soll für dieses eine Schnelltestmethode entwickelt werden.

Zur Untersuchung der Prüfverfahren und als Ergänzung der Datengrundlage für die Festlegung von Grenzwerten sollen Rapsölkraftstoffproben aus der Praxis analysiert werden. Die Proben stammen zum einen direkt aus dezentralen Ölsaatenverarbeitungsanlagen und zum anderen aus Kraftstofftanks von rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken. Überwiegend sollen Rapsölkraftstoffe aus dezentralen Ölmühlen (kaltgepresstes Rapsöl) untersucht werden, da im Gegensatz zu Rapsölvollraffinaten aus zentralen Ölmühlen größere Qualitätsschwankungen zu

erwarten sind. Zusätzlich werden Daten von WIDMANN (1998) [123], welche den Einfluss der Ölgewinnungsanlage auf die Rapsölqualität zeigen, neu ausgewertet. Um den Einfluss von Rapssorten auf die Rapsölkraftstoffqualität erfassen zu können, werden in einer dezentralen Ölgewinnungsanlage verschiedene Rapssaat-Qualitäten zu Rapsöl verarbeitet und die Ölproben anschließend analysiert.

Die Festlegung der Grenzwerte und die Reflexion des Vorgehens bei der Auswahl von Kennwerten und Prüfverfahren erfolgt im Expertenkreis. Eine gezielte Festschreibung der Grenzwerte für Rapsölkraftstoff zum Erreichen eines bestimmten Emissionsniveaus kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Die Qualitätsanforderungen an Rapsölkraftstoff sollen im "Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff - RK-Qualitätsstandard" zusammengefasst werden.

Bei der Erarbeitung des „Qualitätsstandards von Rapsöl als Kraftstoff“ erfolgt eine Verknüpfung von Kenntnissen über Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren mit Informationen zur Qualität von Rapsöl. Abbildung 2 veranschaulicht die Verknüpfung des Stoffstroms "Ölsaatenverarbeitung" mit dem Informationsstrom "Definition der Qualitätsanforderungen".

Der Prozess der Ölsaatenverarbeitung unter Berücksichtigung der Eingangsgrößen der Rapssaat und der Einflussfaktoren der Ölsaatenverarbeitung liefert als Zielgröße die Informationen über die Eigenschaften von Rapsöl. Diese chemischen und physikalischen Eigenschaften sind durch die Qualität der Rapssaat und den Ölsaatenverarbeitungsprozess beeinflusst und variieren deshalb unterschiedlich stark in ihrer Ausprägung. Das bei der Ölgewinnung entstehende Koppelprodukt Presskuchen bleibt in dieser Arbeit unberücksichtigt.

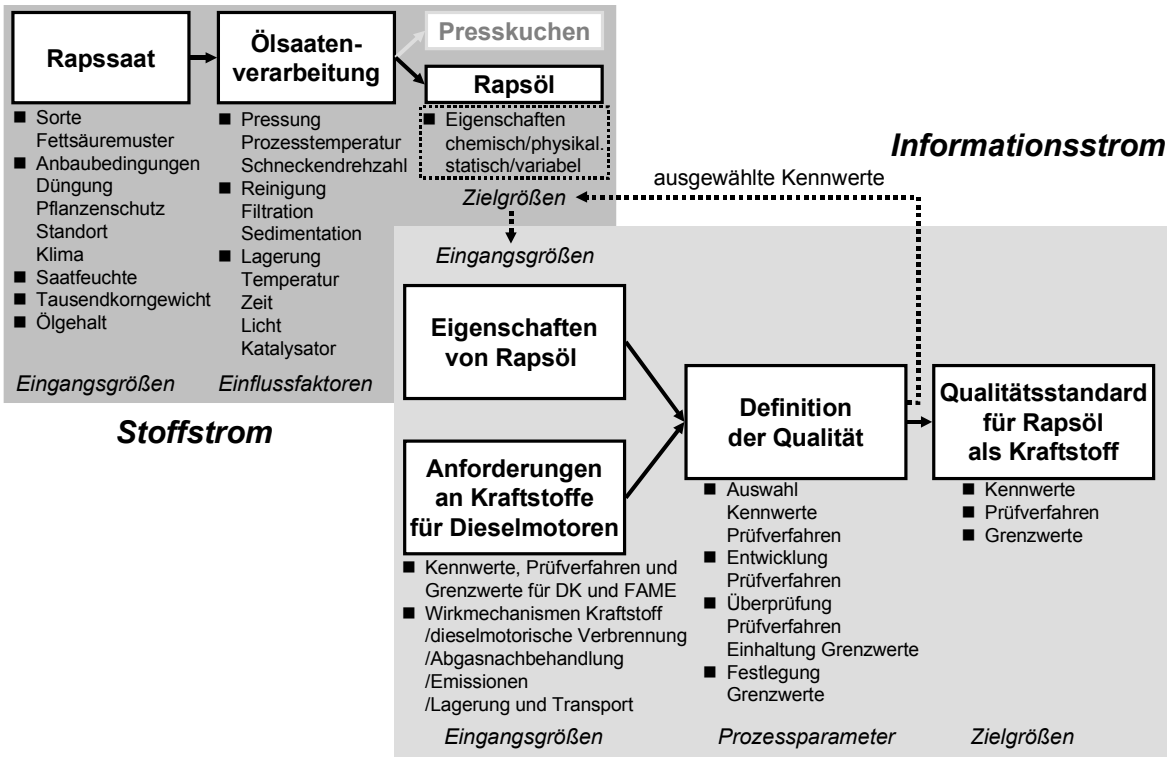


Abbildung 2: Systemmodell der Verknüpfung von Stoff- und Informationsstrom bei der Festlegung eines Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff

Die Eigenschaften von Rapsöl und die bekannten Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren sind wiederum Eingangsgrößen für den Prozess der Qualitätsdefinition von Rapsölkraftstoff mit den Zielgrößen Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte. Die Anforderungen an Kraftstoffe für Dieselmotoren lassen sich zum einen aus den Normen für Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester ableiten, zum anderen aus beschriebenen Einflüssen von Kraftstoffeigenschaften auf die dieselmotorische Verbrennung, die Abgasnachbehandlung und Emissionsbildung sowie Lagerung und Transport. Der eigentliche Prozess der Definition einer Mindestqualität für Rapsöl als Kraftstoff umfasst die Auswahl von geeigneten Kennwerten und Prüfverfahren und die Festlegung von Grenzwerten. Dies schließt eine Überprüfung der Eignung und gegebenenfalls Entwicklung von Prüfverfahren für den bestimmten Anwendungszweck und die Überprüfung der Einhaltbarkeit der Grenzwerte ein.

4 Methodisches Vorgehen

4.1 Auswahl der Kenngrößen für Rapsölkraftstoff

Die Anforderungen an Rapsölkraftstoff werden durch quantifizierbare Kenngrößen definiert. Der Begriff Kenngröße oder Kennwert kann sowohl für einen Inhaltstoff als auch für eine chemische oder physikalische und motortechnische Eigenschaft stehen.

Als Ausgangspunkt für die Auswahl der Kennwerte für Rapsölkraftstoff werden die in Kapitel 2.6, S. 62 dokumentierten Standardisierungsvorschläge verwendet. Außerdem werden die Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590 [25], die geplante europäische Norm für Fettsäuremethylester [99] und der Norm-Entwurf E DIN 51606 Dieselkraftstoff aus Fettsäuremethylester [45] herangezogen. Spezifische Kennwerte von Rapsöl, siehe Kapitel 2.4, S. 39, werden berücksichtigt.

Die Kennwerte für Rapsölkraftstoff werden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Der **motorische Betrieb** muss sichergestellt sein. Das bedeutet, dass weder Kraftstoffsystem, Einspritzsystem, Verbrennungssystem, die mechanischen Systeme, das Schmiersystem noch das Kühlsystem durch den Kraftstoff beeinträchtigt werden. Daraus ergeben sich Anforderungen unter anderem an das Fließverhalten, die Filtergängigkeit, das Verbrennungsverhalten, die Bildung von Ablagerungen und Verkokungen sowie an das Korrosionsverhalten.
2. Durch den Kraftstoff sollen **Abgasreinigungssysteme** in ihrer Funktion nicht beeinträchtigt werden. Katalysatorgifte im Kraftstoff müssen vermieden werden.
3. Beim Betrieb eines Motors mit Rapsölkraftstoff dürfen die maximal zulässigen **Emissionen** nicht überschritten werden.
4. Während **Lagerung und Transport** von Kraftstoff soll dieser über einen bestimmten Zeitraum nicht durch chemische Umsetzungsvorgänge oder mikrobielles Wachstum verändert werden. Außerdem sind bezüglich Lagerung und Transport sicherheitsrelevante Eigenschaften des Kraftstoffs anzuzeigen.
5. Kennwerte die zwar bei Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester Anwendung finden, sind jedoch auf ihre spezielle **Relevanz für Rapsölkraftstoff** zu prüfen.

6. Um Rapsölkraftstoff von anderen Kraftstoffen, aber auch zum Beispiel von anderen Pflanzenölen oder Altfetten unterscheiden zu können (**Unterscheidbarkeit**), sind Kennwerte zu charakteristischen Eigenschaften von Rapsöl auszuwählen.
7. Kennwerte sind auf **Redundanz** zu prüfen. Der jeweilige Kennwert, der ein Kraftstoffmerkmal am besten beschreibt, sollte ausgewählt werden. Redundante Kennwerte sollten, unter anderem um zusätzliche Analysenkosten zu vermeiden, nicht aufgeführt werden.

Abbildung 3 zeigt zusammenfassend das Systemmodell zur Auswahl von Kennwerten für die Beschreibung der Anforderungen an Rapsölkraftstoff. Die Entscheidung für oder gegen die Auswahl eines Kennwerts erfolgt unter Berücksichtigung der entsprechenden Literatur zu den einzelnen Kennwerten, siehe Kapitel 2.5, S. 44, und in Expertengesprächen.

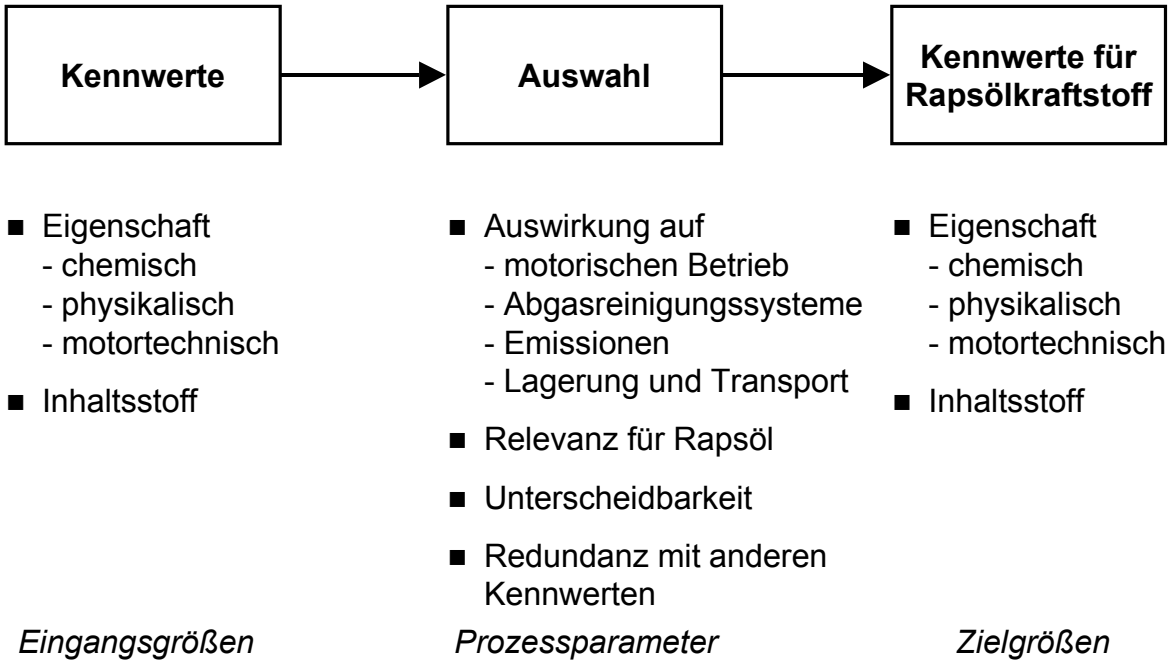


Abbildung 3: Systemmodell Auswahl von Kennwerten für Rapsölkraftstoff

4.2 Auswahl, Anpassung und Weiterentwicklung von Prüfverfahren

4.2.1 Auswahl von Prüfverfahren

Mit Hilfe von Prüfverfahren können Kennwerte qualitativ oder quantitativ dargestellt werden. Prüfverfahren sind in der Regel genormt um eine hohe Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit von Prüfergebnissen zu erreichen. Prüfverfahren sind definiert durch ihren Anwendungszweck, den Anwendungsbereich, den Messbereich, das Auflösungsvermögen und durch die Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit. In Normen wird die Vergleichbarkeit definiert als der Unterschied zwischen zwei Ergebnissen, die unabhängig von verschiedenen Beobachtern in verschiedenen Laboratorien an gleichen Proben ermittelt werden. Dieser Unterschied darf nur in einem von 20 Fällen überschritten werden. Die Wiederholbarkeit ist hingegen der Unterschied zwischen aufeinanderfolgenden Ergebnissen, die von demselben Beobachter mit demselben Gerät unter konstanten Arbeitsbedingungen an derselben Probe ermittelt werden. Dieser Unterschied darf wiederum nur in einem von 20 Fällen überschritten werden darf.

Wie bei der Auswahl der Kennwerte für Rapsölkraftstoff, werden als Ausgangspunkt für die Auswahl der Prüfverfahren die in Kapitel 2.6, S. 62 dokumentierten Standardisierungsvorschläge verwendet. Außerdem werden die Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590 [25], die geplante europäische Norm für Fettsäuremethylester [99] und der Norm-Entwurf E DIN 51606 Dieselkraftstoff aus Fettsäuremethylester herangezogen [45]. Spezifische Prüfverfahren für Pflanzenöle, siehe Kapitel 2.4, S. 39, werden berücksichtigt.

Die Zuordnung von Prüfverfahren zu den für Rapsölkraftstoff ausgewählten Kennwerten erfolgt nach folgenden Kriterien:

1. Die Prüfverfahren für Kennwerte von Rapsölkraftstoff sollen dem aktuellen **Stand der Laborpraxis** entsprechen. International oder national genormte Prüfverfahren werden bevorzugt.
2. Die Prüfverfahren sollen in ihrem Anwendungsbereich Pflanzenöle mit einschließen, das heißt, die Methode soll **für Rapsöl geeignet** sein. Sind im Anwendungsbereich Pflanzenöle nicht aufgeführt, muss die Anwendbarkeit überprüft werden. Dies geschieht zunächst durch Expertenbefragung. Im Zweifelsfalle werden Vergleichsanalysen mit unterschiedlichen Prüfmethoden an Rapsölkraftstoffproben durchgeführt.
3. Der Grenzwert des Kennwerts für Rapsölkraftstoff sollte nicht im Randbereich des **Messbereichs** des Prüfverfahrens liegen.
4. Das **Auflösungsvermögen** der Analysenmethode, soll vor allem im Bereich des Grenzwerts ausreichend genau sein. Die jeweiligen Anforderungen sind von Fall zu Fall abzustimmen.
5. Die Prüfmethode soll eine möglichst hohe **Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit** aufweisen. Bei genormten Prüfverfahren ist die Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit für den jeweiligen Anwendungsbereich ausgewiesen.
6. Prüfverfahren, die in den Normen für Dieselkraftstoff und FAME Verwendung finden, werden bevorzugt, um einen **Vergleich** von Rapsölkraftstoff **mit anderen Kraftstoffen** zu ermöglichen.
7. Das Analyseverfahren sollte weit verbreitet und die **Analysenkosten** sollten gering sein.

Abbildung 4 zeigt im Systemmodell die Vorgehensweise bei der Auswahl der Prüfverfahren für Kennwerte von Rapsölkraftstoff. Die Auswahlentscheidung bei den Prüfverfahren erfolgt nach Studium der Prüfnormen und unter Berücksichtigung der entsprechenden Literatur, siehe Kapitel 2.5, S. 44f, sowie in Expertengesprächen.

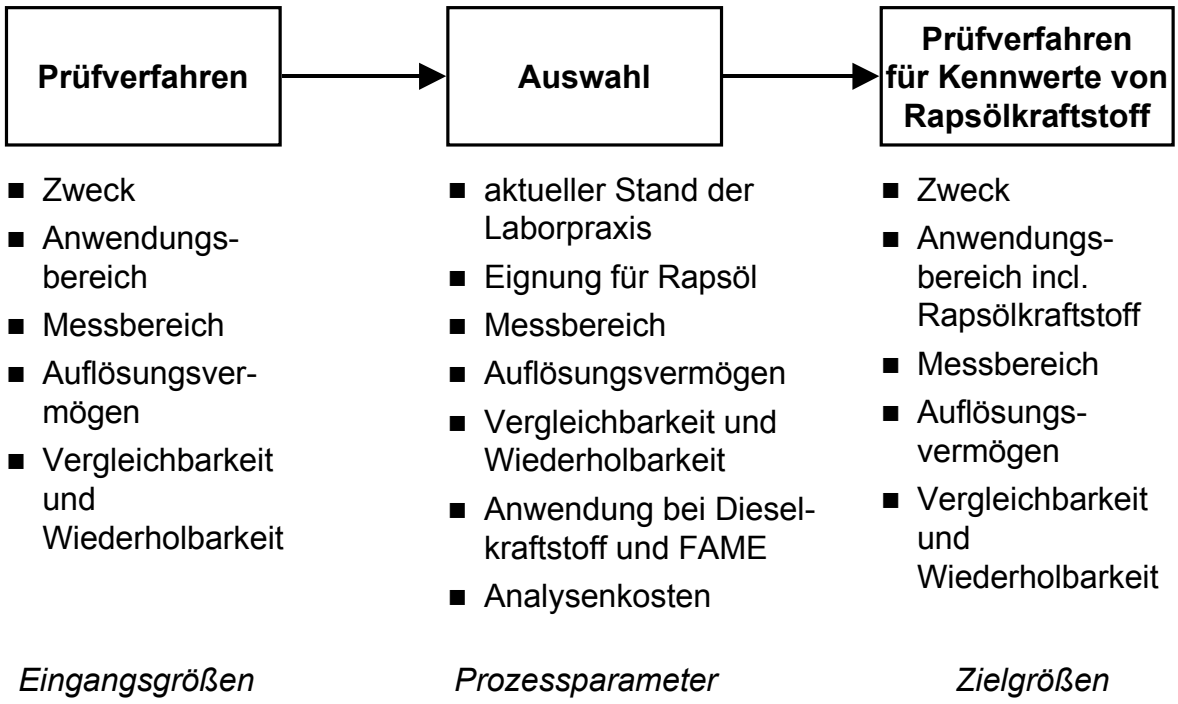


Abbildung 4: Systemmodell Auswahl von Prüfverfahren für Kennwerte von Rapsölkraftstoff

Eine notwendige Überprüfung der Vergleichbarkeit und Wiederholbarkeit der Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff durch Ringversuche in Analyselabors kann aufgrund der anfallenden hohen Kosten im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

4.2.2 Anpassung und Weiterentwicklung von Prüfverfahren

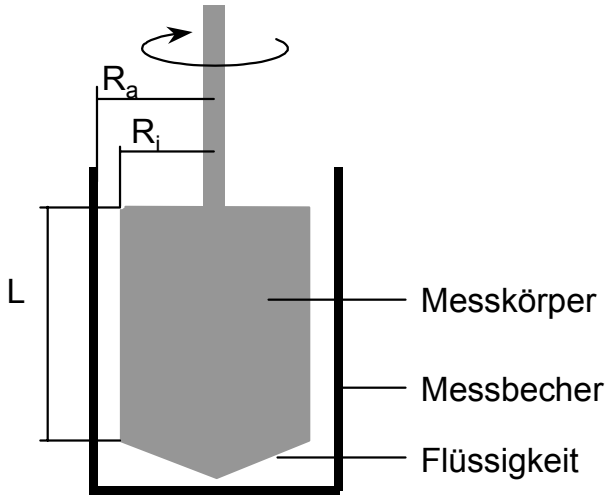
Wie in der Literatur beschrieben, sind die in der Dieselnorm und für FAME genannten Prüfverfahren zur Bestimmung des Kälteverhaltens und der Zündwilligkeit nicht für die Anwendung bei Pflanzenölen geeignet, siehe Kapitel 2.6, S 63 und 68 sowie Kapitel 2.5, S. 48 und 49.
In dieser Arbeit werden erste Voruntersuchungen unternommen, um ein Prüfverfahren für das Kälteverhalten und die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoffen zu entwickeln.

4.2.2.1 Kälteverhalten

Um einen sicheren motorischen Betrieb im Winter garantieren zu können, ist es notwendig, das Verhalten von Rapsölkraftstoff bei Einwirkung niedriger Temperaturen zu kennen und gegebenenfalls einen Grenzwert für das Kälteverhalten festzulegen. Über den Kennwert Kälteverhalten wird mit Hilfe einer Labormethode beschrieben, bis zu welcher Temperatur der Kraftstoff noch fließfähig und filtergängig sowie ein Kaltstart möglich ist. Die Prüfmethode soll die realen Vorgänge bei der Einwirkung niedriger Temperaturen auf den Kraftstoff im Kraftstoffsystem wiederspiegeln.

Das temperaturabhängige Verhalten von Kraftstoff in einem Kraftstoffsystem wird von vielen Faktoren beeinflusst: Dies sind unter anderem die physikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs wie zum Beispiel Wärmeleitfähigkeit und spezifischer Energiegehalt, die physikalischen Eigenschaften der Bauteile des Kraftstoffsystems, der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Bauteilen und Kraftstoff und der einwirkende Temperaturgradient. Aus der Literatur ist bekannt, dass Rapsöl eine temperaturabhängige Viskosität ausweist und bei niedrigen Temperaturen den Aggregatszustand von flüssig zu fest wechselt.

Mit einem Rotationsviskosimeter sollen Viskositätsverläufe von Rapsölkraftstoff bei kontinuierlicher Abkühlung und unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten ermittelt werden. Der Grenzwert könnte in der Grenzviskosität bestehen, bei der Kraftstoffförderpumpen noch problemlos funktionieren. Der Versuchsaufbau erfolgte durch die Firma ASG, Analytik-Service Gesellschaft, Augsburg.
Bei den Versuchen wurde ein Rotationsviskosimeter der Firma Haake verwendet. Das Rotationsviskosimeter ist ein Messgerät, das in vielen Laboratorien zur Standardausrüstung zählt und zum Beispiel bei der Messung der dynamischen Viskosität von Motorölen verwendet wird. Das Gerät besteht aus einem Messkörper, der in der Prüfflüssigkeit in einem temperierbaren Messbecher rotiert. Am Messkörper wird das Drehmoment gemessen und daraus die dynamische Viskosität der Flüssigkeit berechnet. Die Versuchseinrichtung mit ihren technischen Daten ist in Abbildung 5 dargestellt.



Messkörper	
Radius R_i [mm]	19,36
Höhe L [mm]	58,08
Messbecher	
Radius R_a [mm]	21,0
Allgemein	
Radienverhältnis R_a/R_i	1,0847
Spaltweite [mm]	1,64
Füllvolumen [cm^3]	46,0

Abbildung 5: Aufbau und technische Daten des Rotationsviskosimeters

In Vorversuchen wurde die Viskosität nach verschiedenen Verweilzeiten bei Raumtemperatur, -5 °C, -10 °C und -20 °C ermittelt. Bei den ersten Messungen ergab sich das Problem, dass durch Kondensation Wasser in die Messeinrichtung gelangte. Dabei bildeten sich Eiskristalle, die schon in geringer Menge die Viskosität der Probe veränderten. Als Abhilfe wurde die Messzelle mit einem Außenmantel versehen, der mit Stickstoff gespült wurde. Es zeigte sich jedoch, dass immer

noch geringe Mengen Wasserdampf in die Messzelle diffundierten. Bei längeren Verweilzeiten der Rapsölprobe bei bis zu -20 °C kommt es nach einiger Zeit zu Messfehlern durch die Bildung von Eiskristallen. Durch weitere Optimierung der Abdichtung konnte das Problem gelöst werden. In einem nächsten Schritt wurde die Regelung für die Probenabkühlung programmiert. Die Probentemperierung erfolgt über ein Wasserbad. Mit der zur Verfügung stehenden Gerätekonfiguration können Abkühlraten zwischen ca. 0,05 K/min und 4 K/min realisiert werden.

Die Messung der dynamischen Viskosität erfolgt an vier verschiedenen Rapsölproben, die sich im Fettsäuremuster und im Raffinationsgrad unterscheiden, bei einer Abkühlrate von 0,5 K/min und 2,5 K/min. An einer Rapsölprobe wird die Abkühlrate in den Stufen 0,1 K/min, 0,5 K/min und 2,5 K/min variiert.

Die Validierung der Abkühlrate, wie sie zum Beispiel im Winter in den Kraftstoffleitungen eines Fahrzeugs auftritt, kann in dieser Arbeit nicht erfolgen. Datenmaterial von der Fahrzeugindustrie steht derzeit nicht der Öffentlichkeit zur Verfügung. Versuchsanstellungen, wie sie von der Fahrzeugindustrie vorgenommen werden, mit verschiedenen Fahrzeugen in einer Klimakammer sind überaus aufwendig.

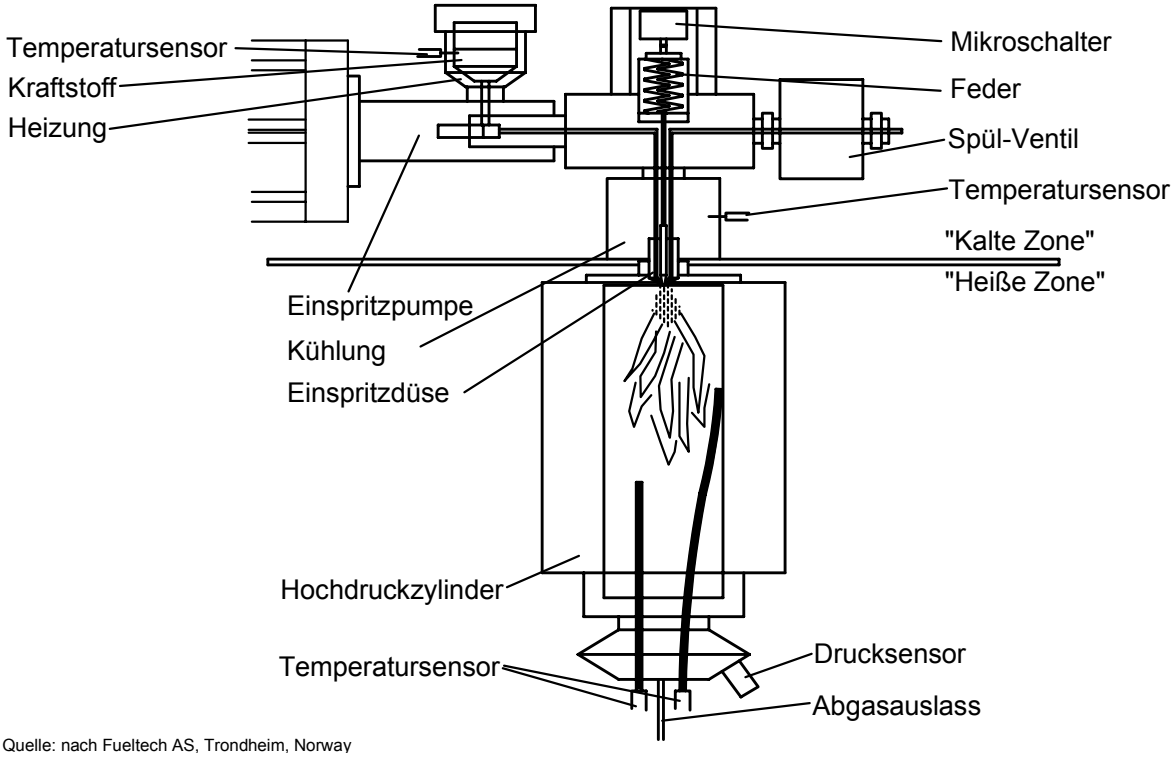
4.2.2.2 Zündwilligkeit

Die Zündwilligkeit (Cetanzahl) stellt ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung von Kraftstoffen für Dieselmotoren dar. Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, erfolgt die Cetanzahlbestimmung von Dieselkraftstoff nach DIN EN ISO 5165 [29], die Wiederholbarkeit des Prüfverfahrens liegt in Abhängigkeit vom Cetanzahl-Niveau zwischen 0,8 und 1,0 und die Vergleichbarkeit zwischen 2,8 und 4,8. Eine Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff ist mit den üblichen Prüfmotoren nicht möglich, da diese auf den Betrieb mit Dieselkraftstoff optimiert sind. Eine Anpassung der Prüfmotoren für den Pflanzenölbetrieb ist aufwendig und kostenintensiv, außerdem ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Rapsöl mit den Ergebnissen für Dieselkraftstoff gering. Bei der Cetanzahlmessung von Rapsölkraftstoff in den genannten, nicht auf Pflanzenöl optimierten Prüfmotoren, erfolgt eine mangelhafte Einspritzung des Kraftstoffs. Dies führt zu einer unvollständigen Verbrennung des

eingespritzten Kraftstoffs. Zudem verkoken die Einspritzdüsen bereits nach kurzer Prüfdauer.

Von der Firma Fueltech AS, Trondheim, Norwegen ist ein Messgerät „Fuel Ignition Analyser“ (FIA) entwickelt worden, mit dem es möglich sein soll, die Zündqualität von Kraftstoffen mit unterschiedlichster Viskosität zu messen. Es handelt sich hierbei um die Weiterentwicklung eines Messgeräts, das bisher hauptsächlich zur Charakterisierung der Verbrennungseigenschaften von Schwerölen [97] eingesetzt wurde. Die messbaren Kraftstoffe reichen nach Herstellerangaben von niedrig viskosem Dieselkraftstoff bis hochviskosem Marine-Schweröl (HFO). Die Eignung des Messgeräts für die Analyse von Diesel- und Rapsölkraftstoff wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Für die Untersuchungen steht ein Fuel Ignition Analyser mit der Gerätenummer 002.05.0601 zur Verfügung, der im Folgenden beschrieben wird.

Der FIA besteht aus einem beheizbaren Hochdruckzylinder, einem Einspritzsystem mit austauschbarer Einspritzdüse, der Sensorik zur Aufnahme der Druckdaten und Temperaturen sowie einer speziellen Mikroprozessorsteuerung. Die Verbrennung des Kraftstoffs in der Prüfeinrichtung erfolgt nach dem dieselmotorischen Prinzip. Zur Bestimmung der Zündwilligkeit wird Kraftstoff in den Hochdruckzylinder eingespritzt, in dem sich verdichtete, erhitzte Luft befindet. Die Temperatur des Hockdruckzylinders und damit die Verbrennungstemperatur kann vorgewählt werden, ebenso der Druck der Verbrennungsluft im Hochdruckzylinder. Das Kraftstoff/Luft-Gemisch zündet und verbrennt. Der Druckverlauf im Hochdruckzylinder bei der Verbrennung wird gemessen und ausgewertet. Anhand von Zündverzug, Druckanstieg und maximalem Druck wird ein Maß für die Zündwilligkeit des Kraftstoffs ermittelt. Durch Kalibrierung der Prüfeinrichtung mit Referenzkraftstoffen mit bekannter Cetanzahl (CN) ist es möglich, auf die FIA-Cetanzahl (FIA-CN) zu schließen, die mit der Cetanzahl, die in einem Prüfmotor ermittelt wird, vergleichbar ist. Für die Messung hochviskoser Kraftstoffe kann der Kraftstoff vorgewärmt werden. Der schematische Aufbau des Fuel Ignition Analysers ist in Abbildung 6 dargestellt.



Quelle: nach Fueltech AS, Trondheim, Norway

Abbildung 6: Schemazeichnung des Fuel Ignition Analyser (FIA) der Firma Fueltech AS, Trondheim, Norwegen

Vorteile der Bestimmung der Cetanzahl mit dem Fuel Ignition Analyser im Vergleich zur Messung im Prüfmotor:

- die Messung hochviskoser Kraftstoffe ist möglich
- die Kraftstofftemperatur und somit die Viskosität des Kraftstoffs kann frei gewählt werden
- die Temperatur des Verbrennungszylinders und damit die Motortemperatur kann gewählt werden
- der Druck der Verbrennungsluft im Hochdruckzylinder zum Zeitpunkt der Einspritzung ist einstellbar
- Messungen können vollautomatisiert durchgeführt und statistisch ausgewertet werden
- das Volumen des benötigten Versuchskraftstoffes für eine Mehrfachmessung beträgt weniger als 0,05 l im Gegensatz zum CFR- und BASF-Prüfmotor mit einem Kraftstoffvolumen von 3 l
- anhand des Druckverlaufs im Zylinder kann zusätzlich das Verbrennungsverhalten des Kraftstoffs untersucht werden
- verschiedene Einspritzdüsen, gegebenenfalls auch Einspritzsysteme, können eingesetzt werden

In Vorversuchen soll zunächst die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem FIA an einer Dieselkraftstoffprobe ermittelt werden. Für die Messungen wird mit Dieselkraftstoffen bekannter Cetanzahl eine Kalibrierkurve erstellt. Die Dieselkraftstoffe mit abgestufter Cetanzahl werden aus zwei ASTM-Referenzkraftstoffen T-22 mit CN = 74,8 und U-15 mit CN = 18,7 des Herstellers Chevron Phillips Chemical gemischt. Die Kalibrierkurve deckt einen Cetanzahl-Wertebereich zwischen 29,9 und 65,2 ab.

Mit einem Dieselkraftstoff bekannter Cetanzahl CN = 50 (Kraftstoffprobe aus einem Ringversuch zur Cetanzahlmessung mit dem CFR- und BASF-Motor) wird die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit mit der Cetanzahlmessung am CFR- und BASF-Motor ermittelt.

Anschließend wird die Cetanzahlbestimmung an drei unterschiedlichen Rapsölkraftstoffproben durchgeführt und die Wiederholbarkeit ermittelt. Die drei Rapsölkraftstoffproben unterscheiden sich vor allem in ihrer Oxidationsstabilität. Rapsölkraftstoff 1 hat eine Oxidationsstabilität von 8,6 h, Rapsölkraftstoff 2 von 6,2 h, und die Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff 3 beträgt 0,5 h. Dadurch soll der von WIDMANN (1992) [118], siehe auch Seite 63, beschriebene Einfluss der Lagerung auf die Cetanzahl nachvollzogen werden. Die Rapsölkraftstoffproben werden auf 70 °C erwärmt. Da die Cetanzahlbestimmung an einem Rapsölkraftstoff mit dem Fuel Ignition Analyser erstmalig vorgenommen wird, liegen keine Erfahrungen vor, welche Prüfbedingungen geeignet sind. Die Einstellungen am FIA orientieren sich deshalb an den vom Hersteller empfohlenen Einstellungen für Dieselkraftstoff. Tabelle 14 zeigt die für die Messungen an Diesel- und Rapsölkraftstoff ausgewählten Einstellungen am FIA.

Tabelle 14: Ausgewählte Parameter für die Bestimmung der Cetanzahl mit dem Fuel-Ignition-Analyser für Dieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff

Parameter	**Einheit**	**für Dieselkraftstoff**	**für Rapsölkraftstoff**
Einspritzdüse		Einloch, Bosch	Einloch, Bosch
Durchmesser Düsenöffnung	mm	0,25	0,25
Verbrennungsluft-Druck in der Kammer	bar	20	20
Verbrennungsluft-Temperatur	°C	500	500
Verbrennungskammer-Wandtemperatur	°C	525	525
Kraftstofftemperatur	°C	—*	50/70/90
Kühlwassertemperatur an der Einspritzdüse	°C	30	40/60/80
Einspritzdruck	bar	330	330
Kraftstoffspüldauer vor der Einspritzung	ms	200	300
Zeitintervall zwischen Kraftstoffspülung u. Einspritzung	ms	500	500
Zeitintervall zwischen zwei Einspritzungen	s	45	45

* Umgebungstemperatur

Da davon ausgegangen wird, dass die Viskosität Einfluss auf das Einspritzverhalten des Kraftstoffs und damit auf die Zündwilligkeit nimmt, wird in einem ersten Schritt der Einfluss der Kraftstofftemperatur auf die Cetanzahlbestimmung untersucht. Das Viskositäts-Temperaturverhalten von Rapsöl ist in Abbildung 1, Seite 65, dargestellt. Variiert wird die Kraftstofftemperatur in den Stufen 50 °C, 70 °C und 90 °C an einer vierten Rapsölkraftstoffprobe. Eine vollständige Methodenentwicklung für die Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff mit dem FIA kann im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Pro Messdurchgang werden zwölf Einspritzungen vorgenommen, von denen jeweils acht Einspritzungen ausgewertet werden. Offensichtliche Ausreißer beziehungsweise Minimum- und Maximum-Werte werden verworfen. Aus den acht Messwerten berechnet die Software des Fuel-Ignition-Analysers die FIA-Cetanzahl.

4.3 Festlegung von Grenzwerten

Die Festlegung der Grenzwerte von Kennwerten für Rapsölkraftstoff erfolgt im Rahmen von Expertengesprächen. Die Expertenrunde setzt sich zusammen aus:

- Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren
- Betreibern von Ölgewinnungsanlagen und Anbietern von Pflanzenöl
- Komponentenherstellern für Ölgewinnungsanlagen
- Planungsbüros für Ölgewinnungsanlagen und Pflanzenöl-BHKW
- Analyselabors
- Wissenschaftlern
- interessierte Kreise (Vertreter von Ministerien, Behörden und Verbänden)

Die Grenzwertfestlegung erfolgt nach folgender Vorgehensweise:

1. Die Hersteller und Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren benennen den Grenzwert, der für einen sicheren motorischen Betrieb wünschenswert ist.
2. Die Hersteller und Lieferanten von Rapsöl benennen den Grenzwert für die Rapsölqualität, die von ihnen unter vertretbarem Aufwand erzeugt werden kann.
3. Analyselabors und Wissenschaftler nehmen Stellung, ob der Grenzwert mit der vorgeschlagenen Prüfmethode hinreichend genau analysiert werden kann.
4. Durch Moderation wird zwischen den Beteiligten auf eine Einigung hingewirkt. Die Grenzwertfestlegung erfolgt im Konsens zwischen Herstellern und Lieferanten von Rapsöl und den Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren.

Die Expertengespräche werden im LTV[1]-Arbeitskreis „Dezentrale Pflanzenölgewinnung“ geführt. Der LTV-Arbeitskreis wird als Plattform gewählt, da es sich hierbei um eine etablierte Expertenrunde handelt, die sich bereits seit 1996 mit der Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff beschäftigt, siehe auch Kapitel 2.6, S. 68. Zur Diskussion der Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte werden zwei ganztägige Arbeitskreissitzungen im Abstand von ca. einem Jahr einberufen. Es wird gesondert darauf hingewiesen, dass nach Kenntnisstand alle Hersteller und Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren zu den Arbeitskreissitzungen eingeladen wurden. Die Diskussionsbeiträge und die Ergebnisse der Arbeitskreissitzungen wurden in ausführlichen Protokollen festgehalten und den Teilnehmern und anderen Interessierten zur Verfügung gestellt.

[1] LTV: Landtechnischer Verein in Bayern e.V., Freising-Weihenstephan

4.4 Überprüfung von Grenzwerten

Die Überprüfung der Grenzwerte erfolgt im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich der Frage, ob die geforderte Rapsölqualität von den Herstellern und Lieferanten von Rapsölkraftstoff bereitgestellt werden kann. Gezielte Untersuchungen zur Auswirkung der festgelegten Rapsölqualität auf den sicheren motorischen Betrieb und das Emissionsverhalten der pflanzenöltauglichen Motoren werden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Um die Einhaltbarkeit der Grenzwerte beurteilen und die Qualitätsschwankungen quantifizieren zu können, werden aus den Analysenwerten der arithmetische Mittelwert, der Median und die Standardabweichung berechnet.
Folgende Rapsölkraftstoffproben werden für die Untersuchungen verwendet.

4.5 Rapsölkraftstoffproben

Bei den Rapsölkraftstoffen handelt es sich zum einen um Proben, die direkt von Ölgewinnungsanlagen stammen und zum anderen um Proben, die aus Kraftstofftanks von rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken entnommen wurden. Des weiteren wurden in einer Versuchsanlage zur dezentralen Ölgewinnung unter gleichbleibenden Bedingungen Rapsölkraftstoffproben erzeugt, die den Einfluss unterschiedlicher Rapssorten, Standorte und Anbauvarianten auf die Ölqualität beschreiben. Zusätzlich wurden Mischungen von Rapsölkraftstoff mit anderen Kraftstoffen hergestellt und analysiert. Zur Untermauerung der Datenbasis, sofern sinnvoll, wurden Daten von Rapsölproben von WIDMANN (1998) [123] neu ausgewertet.

Die für die Analysen bereitgestellten Rapsölkraftstoffproben lassen sich wie folgt in Gruppen einteilen:

I. Rapsölproben aus der Praxis, Probenahme bei Ölgewinnungsanlagen, zum Teil Vorgeschichte der Proben ungewiss, Rapssorte unbekannt, die Herkunft der Proben wird codiert mit den Buchstaben B-L

II. Rapsölproben aus der Praxis, Probenahme aus Kraftstofftanks von drei rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken, zum Teil Vorgeschichte der Proben ungewiss, Rapssorte unbekannt, die Herkunft der Proben wird codiert mit den Buchstaben A, B, D, die Codierung bezieht sich auf die Ölmühle, die den Kraftstoff liefert (siehe Gruppe I und III)

III. Speziell hergestellte Rapsölproben aus der Versuchsanlage zur dezentralen Ölgewinnung (Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, Weihenstephan) unter Dokumentation wichtiger Prozessparameter der Ölgewinnung, bekannte Herkunft der Rapssaat, bekannte Rapssorte (Idol Erntejahr 1996 und 1997, Wotan Erntejahr 1997 und 1998, Mohican Erntejahr 1999), Probencodierung A

IV. Speziell hergestellte Rapsölproben aus der Versuchsanlage zur dezentralen Ölgewinnung (Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, Weihenstephan) von unterschiedlichen Rapssaaten aus Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, bekannte Herkunft, bekannte Sorten, Sommerraps, Winterraps, HighOleic-Raps (Rapssaat mit hohem Ölsäureanteil), verschiedene Düngestufen, verschiedene Bestandesdichten, die speziellen Eigenschaften der Rapssaaten sind in Kapitel 4.5.2, S. 88 aufgeführt

V. Rapsölvollraffinat, Herkunft industrielle Ölsaatenverarbeitungsanlage, Codierung R

VI. hochölsäurehaltiges Rapsöl, Codierung *

VII. erucasäurehaltiges Rapsöl, Codierung **

VIII. Speziell hergestellte Rapsölproben mit Verunreinigungen in definierten Beimischungen (Wasser, Dieselkraftstoff, Ottokraftstoff, Fettsäuremethylester), die speziellen Mischungen sind in Kapitel 4.5.4, S. 95 aufgeführt

4.5.1 Probenahme von Rapsölkraftstoff

Die Entnahme von Rapsölkraftstoffproben der Gruppe I, II, III und VII erfolgt mit dem Ziel, eine Teilmenge aus der Kraftstoffgesamtmenge zu entnehmen, die repräsentativ für die Gesamtmenge ist. Mit der Prüfung dieser Probe auf bestimmte Kennwerte wird beabsichtigt, die Gesamtkraftstoffmenge zu beurteilen. Die Probenahme von Rapsölkraftstoff erfolgt in Anlehnung an die Probenahme bei Mineralölen, DIN 51750 Teil 1 [46] und Teil 2 [47]. Die Vorgehensweise bei der Probenahme und Probenlagerung von Rapsölkraftstoff ist bei REMMELE et al. (2000) [102] beschrieben. Die Rapsölkraftstoffproben der Gruppe I, II und VII werden als Allschichtenprobe, Hauptstromprobe oder Nebenstromprobe entnommen. Rapsölkraftstoffe der Gruppe III und VI sind Nebenstromproben. Rapsölkraftstoffe der Gruppen II, IV, V und VII stellen eine Durchschnittsprobe dar.
Eine Probe mit einem Volumen von 1 l dient als Probe zur Analyse eine zweite Probe mit gleichem Volumen dient als Rückstellprobe. Als Probenbehälter werden Chemikalien-Weithalsflaschen aus HDPE verwendet. Bis zur Analyse werden die Proben möglichst gleichbleibend kühl, bei ca. 5 °C und lichtgeschützt im Kühlschrank gelagert. Proben der Gruppe VIII wurden direkt im Probengefäß gemischt, auf ein Rückstellmuster wurde in diesem Falle verzichtet.

4.5.2 Eigenschaften der verarbeiteten Rapssaaten

Die Eigenschaften der verarbeiteten Rapssaaten zur Herstellung der Rapsölkraftstoffproben der Gruppe III und IV werden ausführlich dokumentiert, um mögliche Zusammenhänge zwischen der Qualität der Rapssaat und der Rapsölkraftstoffqualität ableiten zu können. Die Rapsaaten stammen zum einen aus Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau und aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik.
In Tabelle 15 bis Tabelle 18 sind die verwendeten Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau beschrieben, die Anbaubedingungen zusammengestellt und die Eigenschaften der Rapssaaten charakterisiert. Tabelle 19, Tabelle 20 und Abbildung 7 zeigen die Eigenschaften der verarbeiteten Rapssaaten aus den Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik.

Tabelle 15: Kurzbeschreibung der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14]

Nr.	Sorte	Ernte	Saatzeitpunkt	Saatdichte	Pflanzenschutz Düngung
1	Express	WR	normal	70 Körner/m²	—
2	Express	WR	normal	70 Körner/m²	Folicur 0,5 l/ha Derosal 0,5 l/ha 20 kg N/ha als Blattdüngung
3	Artus[1)]	WR	normal	50 Körner/m²	—
4	Artus[1)]	WR	normal	50 Körner/m²	Folicur 0,5 l/ha Derosal 0,5 l/ha 20 kg N/ha als Blattdüngung
5	Zenith	WR	normal	70 Körner/m²	—
6	Zenith	WR	normal	70 Körner/m²	Folicur 0,5 l/ha Derosal 0,5 l/ha 20 kg N/ha als Blattdüngung
7	Pronto[1)]	WR	normal	50 Körner/m²	—
8	Pronto[1)]	WR	normal	50 Körner/m²	Folicur 0,5 l/ha Derosal 0,5 l/ha 20 kg N/ha als Blattdüngung
9	Rapid	WR	normal	70 Körner/m²	—
10	Artus[1)]	WR	spät	60 Körner/m²	—
11	Artus[1)]	WR	spät	100 Körner/m²	—
12	Rapid	WR	spät	60 Körner/m²	—
13	Rapid	WR	spät	100 Körner/m²	—
14	Star	SR	—	120 Körner/m²	50 kg N/ha
15	Star	SR	—	120 Körner/m²	100 kg N/ha
16	Star	SR	—	120 Körner/m²	150 kg N/ha
17	Star	SR	—	120 Körner/m²	200 kg N/ha
18	Star	SR	—	120 Körner/m²	250 kg N/ha
19	Hyola 401[1)2)]	SR	—	120 Körner/m²	50 kg N/ha
20	Hyola 401[1)2)]	SR	—	120 Körner/m²	100 kg N/ha
21	Hyola 401[1)2)]	SR	—	120 Körner/m²	150 kg N/ha
22	Hyola 401[1)2)]	SR	—	120 Körner/m²	200 kg N/ha
23	Hyola 401[1)2)]	SR	—	120 Körner/m²	250 kg N/ha

[1)] restaurierte Hybride
[2)] hoch ölsäurehaltig

WR: Winterraps
SR: Sommerraps

Tabelle 16: Standortbeschreibung und Anbaubedingungen der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14]

Standortbeschreibung und Anbaubedingungen	**Winterraps**	**Sommerraps**
Versuchsort	Frankendorf	Pulling
Niederschlag [mm] langjähriges Jahresmittel	878	814
mittlere Tagestemperatur [°C] langjähriges Jahresmittel	7,5	7,7
Höhe über NN [m]	450	450
Bodenart	uL*	tL**
Bodenzahl	80	48
N_{min} 0-90 [kg/ha]	28	58
P_2O_5 [mg/100g]	21	20
K_2O	26	11
pH-Wert	6,8	7,5
Vorfrucht	Sommergerste	Hafer
Aussaat normal spät	20.08.1998 10.09.1998	26.03.1999
Ernte	17.07.1999	09.08.1999

* uL: schluffiger Lehm ** tL: toniger Lehm

Tabelle 17: Düngung und Pflanzenschutz bei den Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14]

Pflanzenbaul. Maßnahmen	**Winterraps**	**Sommerraps**
Düngung		
N_{min}-Gehalt [kg/ha]	28	58
N Düngung [kg/ha]	100 (04.03.1999) 60 (31.03.1999) Σ=160	bis 100 kg N/ha: Bor-Ammonsulfatsalpeter (12.04.1999) über 150 - 250 kg N/ha: zusätzlich Kalkammonsalpeter (18.05.1999)
P_2O_5 [kg/ha]	140 (17.08.1998)	120 (24.03.1999)
K_2O [kg/ha]	180 (17.08.1998)	180 (24.03.1999)
MgO [kg/ha]	104 (17.08.1998)	—
Pflanzenschutz		
Butisan Top [l/ha]	2,0 (01.09.1998)	2,0 (13.04.1999)
Folicur E [l/ha]	1,0 (26.04.1999)	Mischprobe aus verschiedenen Behandlungsstufen
Decis flüssig [l/ha]	0,3 (16.03.1999)	0,3 (13.05.1999) 0,3 (25.05.1999)
Karate [l/ha]	0,1 (01.04.1999)	0,2 (23.04.1999)
Karate WG [l/ha]	0,1 (26.04.1999)	0,1 (31.05.1999)

Tabelle 18: Eigenschaften der Rapssaaten aus den Anbauversuchen der Bayerischen Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau [14] und eigene Analysen

Nr.	Sorte	Ertrag dt/ha	TKG g	TS Ernte %	TS Probe %	TKG b.V. g	Feuchte b.V. %	Ölgehalt TS %	Sclerotinia *
1	Express	46,7	4,4	89,1	95,2	3,97	7,93	42,8	1
2	Express	48,8	4,3	89,6	95,7	4,02	6,99	42,4	1
3	Artus	55,4	4,8	87,9	95,0	4,59	9,98	39,8	2
4	Artus	60,8	4,9	86,5	95,7	4,74	8,26	39,0	2
5	Zenith	49,3	5,1	88,5	95,1	4,87	6,89	42,2	3
6	Zenith	54,5	5,1	88,4	95,8	4,82	7,67	42,1	3
7	Pronto	53,0	4,7	87,2	95,1	4,17	7,76	40,6	3
8	Pronto	56,8	4,8	86,0	95,8	4,15	7,34	41,7	3
9	Rapid	47,5	4,7	88,8	95,3	4,33	7,16	42,0	2
10	Artus	40,9	4,3	87,0	94,7	4,17	8,20	39,6	3
11	Artus	38,8	4,5	86,3	94,5	4,16	7,65	39,1	3
12	Rapid	44,2	4,1	88,7	94,7	3,97	6,95	40,9	2
13	Rapid	37,6	4,1	88,7	94,5	4,03	7,03	41,3	2
14	Star	27,4	3,2	n.e.	95,5	3,30	7,47	48,1	2
15	Star	32,1	3,3	n.e.	96,1	3,42	5,51	48,6	2
16	Star	36,0	3,4	n.e.	95,6	3,27	6,98	47,1	3
17	Star	37,2	3,3	n.e.	95,6	3,12	6,32	44,0	3
18	Star	38,7	3,1	n.e.	96,3	3,26	6,59	42,6	4
19	Hyola	25,0	3,3	n.e.	96,2	3,46	n.e.	47,8	2
20	Hyola	30,0	3,5	n.e.	95,2	3,55	6,86	47,0	2
21	Hyola	37,3	3,5	n.e.	94,8	3,62	6,87	46,6	2
22	Hyola	39,4	3,5	n.e.	94,7	3,62	6,34	45,3	2
23	Hyola	37,5	3,5	n.e.	95,7	3,25	6,76	44,7	3

Nr.: die Probencodierung bezieht sich auf Tabelle 15
TKG Tausendkorngewicht
TS Trockensubstanz
b.V. bei der Verarbeitung
* Bonitur: 1 geringer Befall bis 9 starker Befall
n.e. nicht ermittelt

Tabelle 19: Eigenschaften der Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik

Nr.	Sorte	Erntejahr	TKG b.V. g	Feuchte b.V. Masse-%	Ölgehalt TS Masse-%
24	Wotan	1998	4,27	7,77	43,38
25	Mohican	1999	3,92	6,81	42,00
26	Idol	1996	3,80	7,90	44,13
27	Wotan	1997	3,64	8,11	43,43
28	Idol	1997	3,80	7,36	39,47
29	Express	1999	4,81	7,34	n.e.

TKG Tausendkorngewicht
b.V. bei der Verarbeitung
TS Trockensubstanz
n.e. nicht ermittelt

Tabelle 20: Fettsäuremuster von Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik

	C 14:0 Myristinsäure	C16:0 Palmitinsäure	C16:1 Palmitoleinsäure	C18:0 Stearinsäure	C18:1 Ölsäure	C18:2 Linolsäure	C18:3 Linolensäure	C20:0 Arachinsäure	C20:1 Eicosensäure	C22:0 Behensäure	C22:1 Erucasäure	C24:0 Lignocerinsäure	C 24:1 Nervonsäure
Idol 96	0,1	4,7	0,2	2,6	59,4	20,0	9,2	0,7	2,1	0,4	n.n.	0,5	n.n.
Idol 97	n.n.	3,2	0,3	1,6	60,3	22,5	9,2	0,6	1,5	0,2	0,1	0,1	n.n.
Wotan 97	0,1	3,8	0,3	1,3	63,6	20,5	8,9	0,3	0,1	0,2	n.n.	0,1	n.n.
Wotan 98	0,1	3,6	0,3	1,4	61,2	21,7	9,2	0,5	1,3	0,2	0,1	0,1	n.n.
Mohican 99	n.n.	4,5	0,2	1,6	62,8	20,9	6,2	0,4	1,2	0,2	n.n.	0,1	0,1

n.n. nicht nachweisbar

Die grafische Darstellung der Fettsäuremuster der verschiedenen Rapssaaten aus den Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik, Weihenstephan zeigt Abbildung 7.

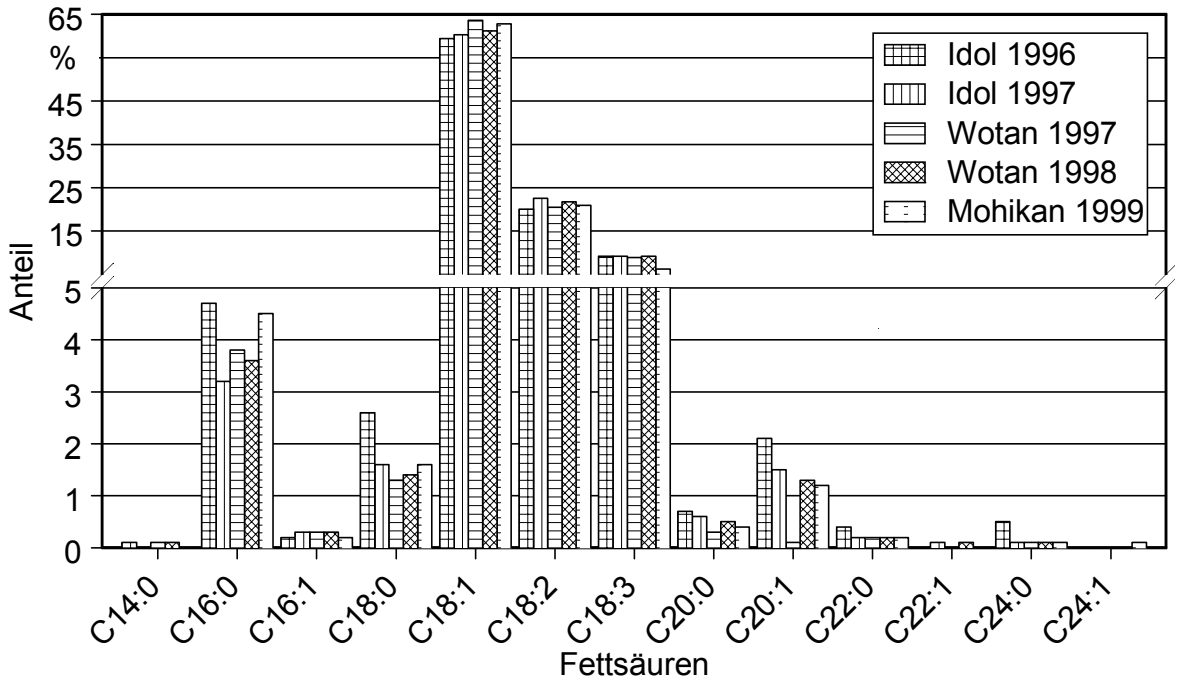


Abbildung 7: Fettsäuremuster von Rapssaaten aus Beständen der Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik

4.5.3 Verarbeitung der Rapssaaten

Die in Kapitel 4.5.2 beschriebenen insgesamt 29 Rapssaaten wurden in einer Versuchsanlage zur dezentralen Ölgewinnung (Bayerischen Landesanstalt für Landtechnik) verarbeitet. Bei der Ölpresse handelt es sich um eine Doppelspindelpresse Typ Komet DD 85 G, der Firma IBG Monforts. Die Ölgewinnungsanlage ist von WIDMANN (1994) [120] ausführlich beschrieben. Die Verarbeitung der Rapsproben erfolgte nur mit einer Spindel der Presse, die mit einer Pressdüse mit einer Bohrung von 8 mm Durchmesser bestückt war. Um den Einfluss der Rapssaat auf die Ölqualität zu erfassen, wurden die Einflussgrößen der Ölsaatenverarbeitung sowohl bei der Pressung als auch bei der Ölreinigung möglichst konstant gehalten. Als Parameter für die Ölpressung wurden sowohl die Pressschneckendrehzahl (40 min^{-1}) als auch die Presskopftemperatur (60 °C) vorgegeben. Die Presskopftemperatur wurde durch Beheizung oder Kühlung über ein Wasserbad geregelt. Zur Überwachung des Ölgewinnungsprozesses wurden wichtige Prozessparameter über die Datenerfassung der Ölgewinnungsanlage aufgezeichnet. Die Prozessparameter bei der Ölpressung der verarbeiteten Rapssaaten zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21: Prozessparameter bei der Ölsaatenverarbeitung (Mittelwerte und Standardabweichung)

Nr.	Drehzahl Presse min^{-1}		Presskopf-temperatur °C		Saat-temperatur °C		Ölaustritts-temperatur °C		Abpress-grad * %	Restölge-halt im Pk.* %
	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s		
1	40,0	0,13	59,3	1,29	18,4	0,86	33,6	0,81	76,3	15,1
2	40,0	0,23	61,2	0,70	20,1	0,98	37,3	0,68	79,4	13,2
3	40,0	0,05	59,4	2,21	15,4	1,03	29,4	1,55	69,9	16,6
4	40,0	0,02	60,2	1,11	15,0	1,29	31,4	1,17	69,7	16,2
5	40,0	0,25	60,0	0,29	16,7	0,60	31,9	0,74	77,2	14,3
6	39,9	0,80	61,0	0,58	19,2	0,94	35,2	0,63	78,2	13,7
7	40,0	0,04	59,8	1,49	17,6	0,82	34,3	1,06	71,5	16,3
8	40,0	0,24	60,4	0,73	18,0	0,63	33,3	0,41	69,1	18,1
9	40,0	0,30	60,1	1,02	16,1	0,82	32,4	1,23	76,2	14,7
10	40,0	0,26	59,1	2,18	15,0	0,78	30,5	0,74	72,0	15,5
11	40,1	0,25	59,5	1,41	13,2	0,95	30,4	0,89	75,9	13,4
12	40,0	0,27	69,6	0,51	14,9	0,55	31,9	0,73	79,0	12,7
13	40,1	0,07	59,2	4,31	17,3	1,50	32,9	1,12	n.e.	n.e.
14	40,0	0,47	59,1	1,67	19,1	0,40	32,4	1,48	61,4	26,3
15	40,0	0,23	59,6	0,93	19,6	0,70	36,7	0,66	72,9	20,4
16	40,0	0,25	60,7	0,73	18,8	0,44	35,2	0,52	69,9	21,1
17	40,0	0,09	61,2	0,91	17,6	0,62	34,6	0,88	71,5	18,3
18	40,0	0,23	61,6	1,31	19,2	0,96	35,7	1,37	71,5	17,5
19	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
20	40,0	0,33	60,0	0,65	17,3	0,62	34,3	0,72	72,7	19,5
21	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
22	40,0	0,24	59,9	0,61	17,5	0,61	36,7	0,54	72,6	18,5
23	40,0	0,22	61,3	1,08	17,0	1,10	36,8	1,28	71,8	18,5
24	40,0	0,10	60,6	0,39	13,5	1,09	30,7	1,08	73,7	17,0
25	40,0	0,26	60,2	0,47	14,4	0,78	31,9	1,00	87,5	8,3
26	39,8	2,26	60,8	0,29	15,7	1,26	32,7	0,85	78,5	14,5
27	40,0	0,28	60,1	0,27	13,7	0,72	29,6	0,90	74,5	16,4
28	40,0	0,25	60,8	0,31	14,9	0,89	31,7	0,84	78,3	12,4
29	40,1	0,05	59,5	1,41	19,9	0,65	33,7	0,82	81,0	12,3

* berechnet
Pk Presskuchen
n.e. nicht ermittelt

Die Rapsprobe mit der Nummer 19 konnte nicht ordnungsgemäß verarbeitet werden, da die Probenmenge zu gering war. Bei den Rapsproben 13 und 21 kam es zu einem teilweisen oder vollständigen Ausfall des Datenerfassungsprogramms, so dass die Messdaten nicht ausgewertet werden konnten.

Die Reinigung der gewonnenen Ölproben erfolgte bei allen Proben durch Sedimentation und anschließende Filtration. Nachdem die Partikel über einen Zeitraum von 1-2 Wochen in HDPE-Flaschen (2 l Volumen) bei einer Lagertemperatur von 5 °C sedimentiert waren, wurde der Überstand über eine Cellulose-Acetat-Membran mit einem mittleren Porendurchmesser von 8 µm filtriert. Alle Ölproben weisen nach der Reinigung eine Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662 [36] kleiner 25 mg/kg auf, mit Ausnahme des Rapsöls Nr. 29 mit einer Gesamtverschmutzung von 38 mg/kg. Diese Probe ist auffällig durch schlechte Filtrierbarkeit und einem vermutlich hohen Anteil Feinpartikel.

4.5.4 Rapsölproben mit Verunreinigungen in definierten Beimischungen

Um den Einfluss von Verunreinigungen durch andere Kraftstoffe und Wasser, die vor allem durch Lagerung und Transport in Rapsölkraftstoff auftreten können, auf bestimmte Kennwerte zu ermitteln, wurden Rapsölproben gezielt mit Wasser, Dieselkraftstoff, Ottokraftstoff und Rapsölmethylester vermischt.

Folgende Rapsölproben wurden hergestellt:

Zumischung von **Wasser**:
0,05 Masse-%, 0,20 Masse-% und 0,30 Masse-%

Zumischung von **Dieselkraftstoff** (Diesel):
0,5 Masse-%; 1,0 Masse-%, 5,0 Masse-%, 10,0 Masse-%

Zumischung von **Ottokraftstoff** (Benzin):
0,5 Masse-%; 1,0 Masse-%, 5,0 Masse-%, 10,0 Masse-%

Zumischung von **Rapsölmethylester** (RME):
0,5 Masse-%; 1,0 Masse-%, 5,0 Masse-%, 10,0 Masse-%

Die Eigenschaften des Rapsöls und der Kraftstoffe (Praxisproben), die zur Herstellung der Mischungen verwendet wurden, sind in Tabelle 22 aufgelistet.

Tabelle 22: Eigenschaften des Rapsöls und der Kraftstoffe (Praxisproben) zur Herstellung der Rapsöl/Kraftstoff-Mischungen

Kennwert	Prüfmethode	Einheit	Rapsöl	RME	Diesel	Benzin
Dichte (15 °C)	EN ISO 12185	kg/m³	919,8	883,4	824,4	761,4
Flammpunkt nach P.-M.	EN 22719	°C	238	172	64	< -20
Heizwert	DIN 51900-3	kJ/kg	37855	39784	43145	30823
Kinematische Viskosität (40 °C)	DIN 51562-1	mm²/s	35,009	4,527	2,331	0,484
Koksrück-stand	DIN EN ISO 10370	Masse-%	0,35	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Wassergehalt	pr EN ISO 12937	mg/kg	371	206	36	46
Schwefel-gehalt	EN 24260 ASTM D5453	Masse-% mg/kg	9	2	0,028	0,015

4.5.5 Rapsöldaten aus der Literatur

Zu Kennwerten, bei denen die Vergleichbarkeit der Prüfmethoden gegeben ist, werden Daten aus der Literatur neu ausgewertet, die den Einfluss der Ölgewinnungsanlage (Ölpresse) auf die Rapsölqualität zeigen. Die Daten der Rapsölproben stammen aus einem Ringversuch, bei dem an 23 Ölgewinnungsanlagen mit einer einheitlichen Charge Rapssaat Rapsöl produziert wurde. Als Rapssaat wurde die Sorte Idol aus dem Erntejahr 1996 verwendet. Der Ringversuch ist von WIDMANN (1998) [123] beschrieben.

4.6 Entwicklung der Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung

Schnelltestmethoden sind zur laufenden Qualitätskontrolle geeignet, ersetzen jedoch nicht Laboranalysen nach den genormten Prüfverfahren. Mindestziel ist eine schnelle Abschätzung der Einhaltbarkeit von Grenzwerten bestimmter Kenngrößen, gegebenenfalls sollen auch quantitative Abschätzungen der Kennwerte möglich sein. Als Anforderung an die Schnelltestmethoden wird gestellt, dass diese auch von ungeübtem und im Umgang mit Chemikalien nicht geschulten Personen durchgeführt werden können.

Die in der Arbeit begleitend durchgeführten Rapsölkraftstoffanalysen haben gezeigt, dass bei dem Kennwert Gesamtverschmutzung die größten Qualitätsschwankungen auftreten.

Die Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung wurde in Anlehnung an das Prüfverfahren DIN EN 12662 [36] entwickelt. Ziel war es, anstelle der gravimetrischen Bestimmung der Verschmutzung im Öl eine optische Beurteilung der Verschmutzung zu realisieren.

In Vorversuchen wurde in einer Einwegspritze aus einer repräsentativen, gut homogenisierten Rapsölkraftstoffprobe ein Volumen von 20 ml für den Schnelltest aufgenommen. Auf die Spritze wurde ein Polycarbonat-Kunststofffilterhalter aufgesteckt, der mit einem Membranfilter (Celluloseacetat, ∅ 25 mm, mittlere Porenweite 5 µm) bestückt war. Das gesamte Probenvolumen wurde durch die Filtermembran gedrückt. Der Filterhalter wurde abgenommen, die Spritze wurde mit Petrolether aufgezogen und anschließend wurde der Filterhalter wieder aufgesteckt. Das Petrolethervolumen wurde durch die Filtermembran gedrückt und damit der Rückstand auf der Membran ölfrei gewaschen. Gegebenenfalls wurde der Vorgang wiederholt. Der Rückstand auf der ursprünglich weißen Membran, also der Filterbelag beziehungsweise die -färbung soll nach Abdampfen des Lösungsmittels mit Abbildungen von Filtermembranen bekannter Gesamtverschmutzung verglichen werden. Dies soll eine annähernde Abschätzung der tatsächlichen Gesamtverschmutzung der Rapsölkraftstoffprobe zulassen und eine Entscheidung über die Einhaltung des Grenzwerts ermöglichen. Abbildung 8 zeigt Ergebnisse von Vorversuchen zur Praktikabilität des Schnelltests.

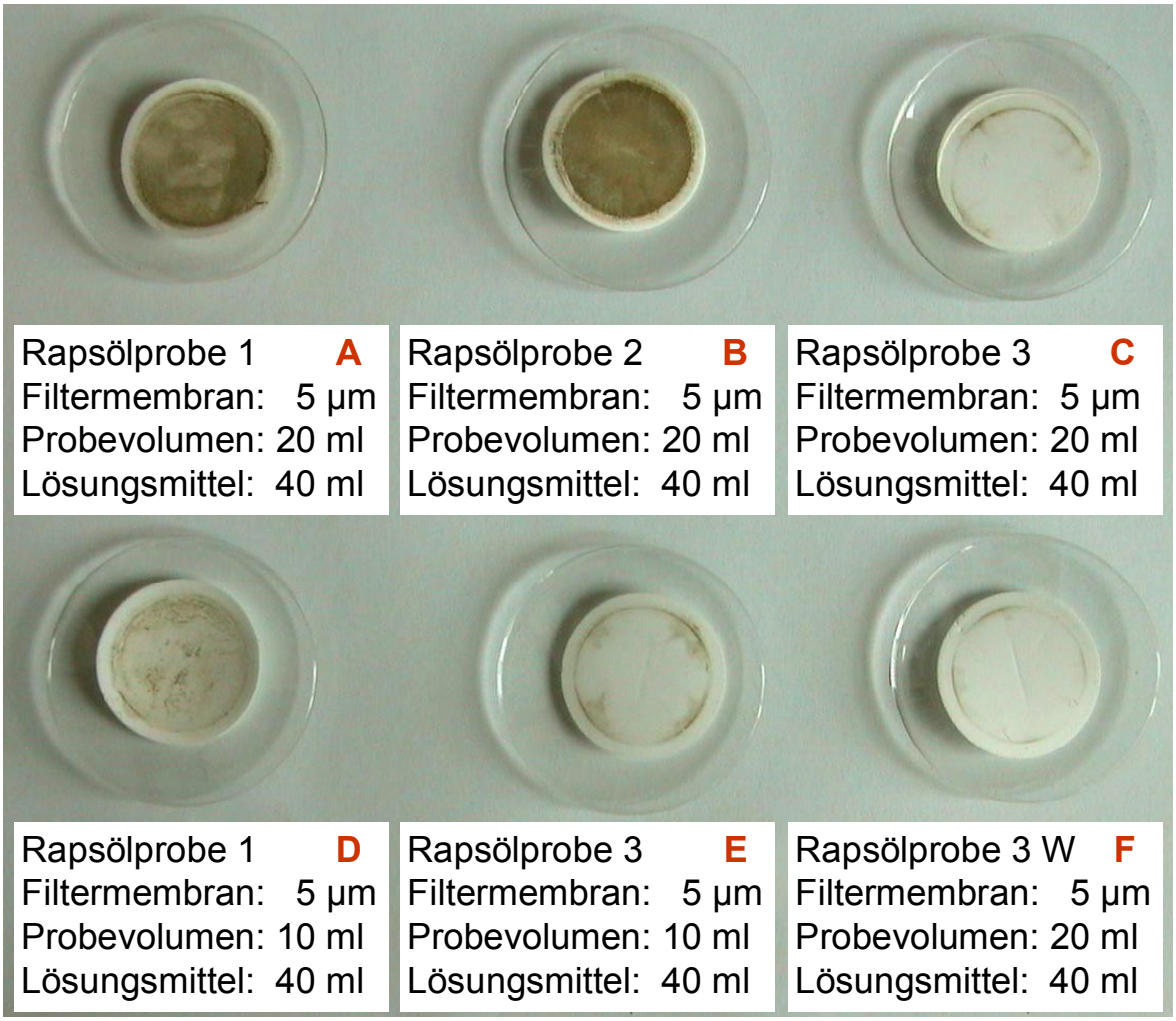


Abbildung 8: Filtermembranen mit Rückstand beim Schnelltest Gesamtverschmutzung zum Vergleich verschiedener Rapsölproben und Verfahrensvarianten (Vorversuche)

Die Rapsölproben 1 bis 3 weisen unterschiedliche Gesamtverschmutzungen auf. Die Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) von Rapsölprobe 1 beträgt 250 mg/kg von Rapsölprobe 2 190 mg/kg und von Rapsölprobe 3 5 mg/kg. Die Filterrückstände auf den Filtermembranen A, B und C lassen eine abnehmende Gesamtverschmutzung von A nach C erkennen. Auch die Unterschiede zwischen den Rückständen auf den Filtermembranen D und E sind deutlich. Durch Filtermembran A und D wurde jeweils Rapsölprobe 1 gefiltert. Bei Filtermembran A wurden 20 ml Probenvolumen, durch Filtermembran D 10 ml Probenvolumen gedrückt. Die Filtermembranen C und E zeigen einen Vergleich der Probenvolumina 10 ml und 20 ml für ein Öl mit sehr geringer Gesamtverschmutzung. Filtermembran C und F zeigen eine gute Wiederholbarkeit, bei gleichen Versuchsparametern. Pro-

benvolumina größer 20 ml erfordern einen hohen Kraftaufwand um die Probe durch die Filtermembran zu drücken. Außerdem steigt der Kraftaufwand mit zunehmender Gesamtverschmutzung der Probe.
Am Rand der Filtermembran, an dem die Membran mit Hilfe einer Dichtung gegen den Filterhalter abgedichtet wird, waren bei einigen Proben „Randeffekte“ wahrnehmbar, siehe Abbildung 8, zum Beispiel C, E und F. Beim Durchdrücken des Öls oder/und Spülen des Filterrückstands werden die Partikel vermehrt am Rand der Membran abgelagert. Die Partikel sind nicht mehr gleichmäßig über die gesamte Filterfläche verteilt. Dies kann zu Fehlinterpretationen führen.

Im weiteren Vorgehen wird der geeignete mittlere Porendurchmesser der Filtermembran und das geeignete Probenvolumen bestimmt und anschließend das günstigste Verhältnis von Probenvolumen und Lösungsmittelvolumen ermittelt.
Der in DIN EN 12662 vorgeschriebene mittlere Porendurchmesser der Filtermembran beträgt 0,8 µm. Filtermembranen der Größe ∅ 25 mm sind jedoch in dieser Porosität nicht verfügbar. Darum wurde mit einer Filtermembran mit einem mittleren Porendurchmesser von 1,2 µm geprüft, ob bessere Ergebnisse erzielt werden können als mit Membranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 5 µm. In Reihenversuchen wurden drei Rapsöle mit einer bekannten Gesamtverschmutzung von 9 mg/kg, 51 mg/kg und 250 mg/kg im Schnelltest bestimmt. Der Versuchsplan ist in Abbildung 9 dargestellt. Insgesamt wurden hierzu ca. 110 Schnelltests durchgeführt.

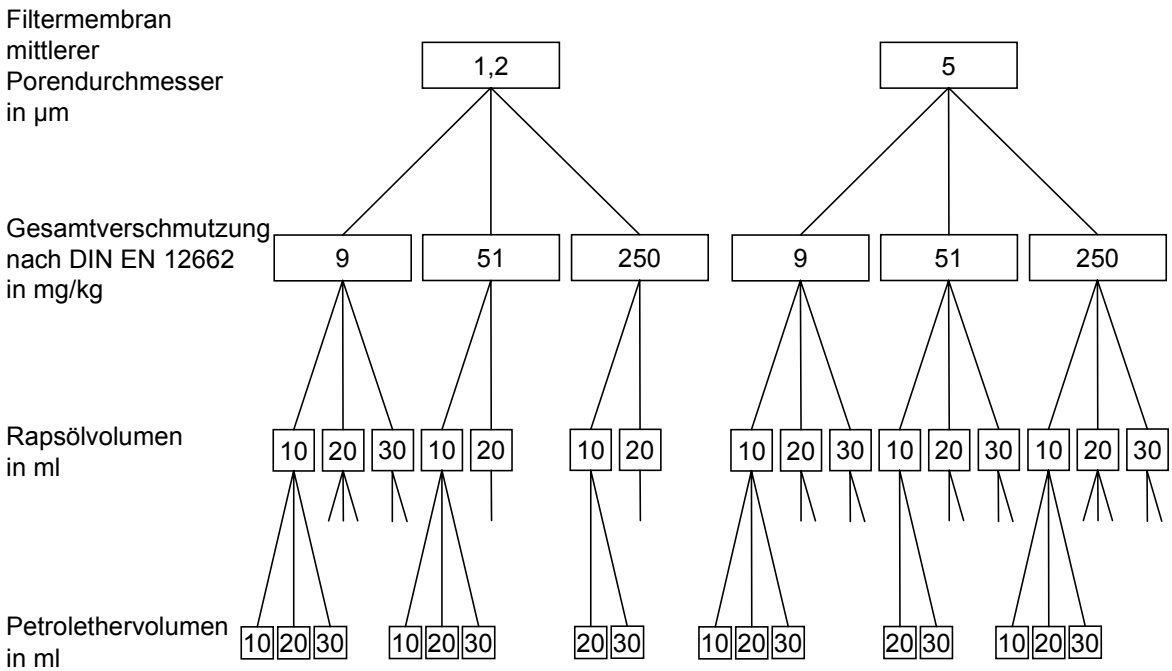


Abbildung 9: Versuchsplan zur Entwicklung eines Schnelltests Gesamtverschmutzung

An die Erarbeitung der Schnelltestmethode schließt sich die Überprüfung der Wiederholbarkeit der Methode an: Mit ca. 30 Schnelltests wurden zusätzlich neun Rapsölproben unterschiedlicher Gesamtverschmutzung mit je mindestens drei Wiederholungen geprüft.

Abschließend erfolgte die Erstellung eines Tableaus, anhand dessen die Zuordnung der Rapsölproben zu einer bestimmten Gesamtverschmutzung erfolgen kann.

4.7 Verabschiedung des "Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff"

Die erarbeiteten Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte für Rapsölkraftstoff sollen in einem Dokument zusammengestellt werden, das den Titel "Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff - RK-Qualitätsstandard Monat/Jahr" erhält. Um für die laufende Qualitätskontrolle die Auswahl der wichtigen Kennwerte zu erleichtern, werden in dem Dokument die ausgewählten Kenngrößen untergliedert in charakteristische und variable Eigenschaften. Die charakteristischen Eigenschaften unterliegen nur geringen Schwankungen und dienen dazu, den Kraftstoff zu beschreiben. Die variablen Eigenschaften werden zum Beispiel durch Rapssorte, Anbauparameter und durch Gewinnung, Lagerung und Transport von Rapsölkraftstoff beeinflusst und bedürfen der ständigen Qualitätskontrolle. Der RK-Qualitätsstandard wird von den Teilnehmern des zweiten Expertengesprächs, siehe Kapitel 4.3, S. 85, im LTV-Arbeitskreis "Dezentrale Pflanzenölgewinnung" verabschiedet. Den Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren wird der RK-Qualitätsstandard gesondert zur nochmaligen Prüfung vorgelegt und eine Einspruchsfrist von einem Monat eingeräumt. Nach Ablauf dieser Frist gilt der RK-Qualitätsstandard als endgültig verabschiedet. Der RK-Qualitätsstandard soll nach Ablauf von zwei Jahren ab der Verabschiedung überprüft und gegebenenfalls überarbeitet werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zunächst werden die aufgrund der definierten Anforderungen an Rapsölkraftstoff ausgewählten Kenngrößen vorgestellt. Anschließend werden die Untersuchungsergebnisse an Rapsölkraftstoffproben zur Auswahl der Kennwerte und Prüfverfahren für Oxidationsstabilität und Aschegehalt erläutert. Es folgen die Ergebnisse zur Entwicklung der Prüfverfahren für Kälteverhalten und Zündwilligkeit. Abschließend werden ausführlich die einzelnen Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerte für Rapsölkraftstoff unter Einbezug der durchgeführten Untersuchungen an den Rapsölkraftstoffproben erläutert und der Qualitätsstandard für Rapsölkraftstoff präsentiert. Die Ergebnisse der Überprüfung der Kennwerte auf Korrelation schließen sich an. Zum Schluss wird die Schnelltestmethode für die Kenngröße Gesamtverschmutzung beschrieben.

Die vorgeschlagenen Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerte für Rapsölkraftstoff wurden von der Expertenrunde begutachtet und für den "Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff" ausgewählt. Der Ablauf der Entscheidungsfindung ist in ausführlichen Protokollen [102] dokumentiert, soll aber an dieser Stelle nicht wiedergegeben werden.

5.1 Kenngrößen für Rapsölkraftstoff

In einer Übersicht zeigt die Tabelle 23, welche Kenngrößen ausgewählt wurden um die definierten Anforderungen an Rapsölkraftstoff zu beschreiben. Kennwerte, die auch in der Norm für Dieselkraftstoff DIN EN 590 [25] und in der geplanten Norm für Fettsäuremethylester verwendet werden, sind gekennzeichnet (ohne Berücksichtigung der Übereinstimmung der Prüfverfahren). Eine Beschreibung der ausgewählten Kenngrößen erfolgt im Kapitel 5.3, S. 124.

Tabelle 23: Kenngrößen und ihre Aussage bezüglich der Anforderungen an Rapsölkraftstoff

	motorischer Betrieb	Abgasreinigungssystem	(Emissionen)	Lagerung	Transport	Unterscheidbarkeit	Relevanz für Rapsölkraftstoff
Dichte [1 2]	(✓)			✓	✓	(✓)	✓
Flammpunkt [1 2]					✓	✓	✓
Heizwert	(✓)					✓	✓
Kinematische Viskosität [1 2]	✓						✓
Kälteverhalten [1 2]	✓			✓			✓
Zündwilligkeit [1 2]	✓						✓
Koksrückstand [1 2]	✓		✓				✓
Iodzahl [2]	✓		✓			✓	✓
Schwefelgehalt [1 2]		✓	✓				(✓)
Gesamtverschmutzung [1 2]	✓						✓
Neutralisationszahl [2]	✓		✓	✓			✓
Oxidationsstabilität [1 2]	✓			✓			✓
Phosphorgehalt [2]	✓	✓	✓				✓
Aschegehalt [1 2]	✓		✓				✓
Wassergehalt [1 2]	(✓)			✓			✓

✓ große Bedeutung
(✓) eingeschränkte Bedeutung
[1] Anwendung bei Dieselkraftstoff
[2] Anwendung bei Fettsäuremethylester

Die ausgewählten 15 Kennwerte erweisen sich für die Beschreibung einer Mindestqualität von Rapsölkraftstoff als relevant. Eine Ausnahme ist der Kennwert Schwefelgehalt, da natürlicherweise in Rapsöl nur sehr geringe Schwefelgehalte auftreten, siehe auch Kapitel 5.3.9, S. 139. Der Hinweis auf den geringen Schwefelgehalt im Qualitätsstandard soll bei Rapsölkraftstoff, wie auch bei Fettsäuremethylester, auf den besonderen Umweltvorteil bei der Emissionsbildung hinweisen.

Obwohl die Kenngröße Heizwert weder in der Norm für Dieselkraftstoff noch in der geplanten Norm für Fettsäuremethylester aufgeführt ist, wird der Kennwert zur Beschreibung von Rapsölkraftstoff ausgewählt. Die Nennung des Heizwerts weist auf die Unterschiede zu Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester hin.

Ob ein Kennwert für das Kälteverhalten von Rapsölkraftstoff sinnvoll ist, bleibt weiterhin umstritten. Nach Stand des Wissens sind alle pflanzenöltauglichen Motoren aufgrund der höheren Viskosität von Rapsölkraftstoff im Vergleich zu Dieselkraftstoff mit einer direkten oder indirekten Kraftstoffvorwärmung ausgerüstet. Diese technische Lösung zur Senkung der Viskosität beeinflusst natürlich auch das Betriebsverhalten der Motoren im Winterhalbjahr. Das Kälteverhalten lässt darum keine Aussage über ein temperaturabhängige Fahrbarkeitsgrenze zu. NIERHAUVE (2000) [95] stellt fest, dass der CFPP bei Dieselkraftstoff keine Vorhersage der Fahrbarkeitsgrenze erlaubt. Bei Dieselkraftstoff können Paraffine bei Abkühlung spontan ausfallen und sind dann irreversibel im Kraftstoff dispergiert. Dieser Vorgang tritt bei Rapsölkraftstoff jedoch nicht auf und muss deshalb auch nicht von einem Prüfverfahren nachgebildet werden.

Die Auswahl der Kennwerte berücksichtigt nur unzureichend den Aspekt der Auswirkung von Eigenschaften und Inhaltsstoffen auf das Emissionsverhalten pflanzenöltauglicher Motoren. Diese Zusammenhänge sind noch zu wenig untersucht. Die Liste der Kennwerte im Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff muss deshalb möglicherweise erweitert werden.
Von DOBIASCH (2000) [66] wurden erste Zusammenhänge aufgezeigt, jedoch noch nicht hinreichend quantifiziert. Die von DOBIASCH genannten Kennwerte, die Einfluss auf das Emissionsverhalten nehmen, sind mit Ausnahme des Ölsäuregehalts berücksichtigt. Der Ölsäuregehalt in Rapsöl unterliegt meist nur geringen Schwan-

kungen, da er genetisch fixiert ist. Bei vermehrtem Anbau hochölsäurehaltiger Rapssorten, sollte der Kennwert Ölsäuregehalt berücksichtigt werden.
Auf die Kengröße Stickstoffgehalt wurde bei der Definition der Mindestanforderungen an Rapsölkraftstoff verzichtet, da Untersuchungen [102] gezeigt haben, dass der Stickstoffgehalt (ASTM D4629-96) in 48 analysierten Rapsölproben stets kleiner gleich 10 mg/kg war. Außerdem ist der Einfluss des Stickstoffgehalts im Rapsölkraftstoff auf die Entstehung von Stickoxidemissionen bisher nicht untersucht.

PRYDE (1982) [100] und MAURER (1994) [90] schlagen vor, das Siedeverhalten als Kennwert für Rapsölkraftstoff zu verwenden. Das Siedeverhalten von Rapsölkraftstoff ist jedoch nicht ordnungsgemäß bestimmbar, und wurde deshalb nicht aufgenommen. Als weitere Kennwerte für Pflanzenölkraftstoff wurden von PRYDE Flüchtige Bestandteile und Wachse vorgeschlagen. Die Anteile Flüchtiger Bestandteile und Wachse in Rapsöl sind jedoch so gering, dass diese die Verwendung als Kraftstoff nicht beeinträchtigen. Auf die Auswahl der beiden Kennwerte wurde deshalb verzichtet. Der von MAURER (1994) [90] zusätzlich vorgeschlagene Kennwert Verseifungszahl wurde nicht aufgenommen. Die Verseifungszahl hat keine Auswirkung auf die Verwendung von Rapsöl als Kraftstoff. Die ausgewählten Kennwerte decken sich weitgehend mit dem Vorschlag von KERN et al. (1997) [84]. Die Liste der Kenngrößen wurden lediglich um den Kennwert Oxidationsstabilität als wichtiges Kriterium für den Alterungszustand von Rapsölkraftstoff ergänzt. "Gesamtverschmutzung mit 5 µm-Filter" wurde als Kenngröße nicht berücksichtigt, da es sich hierbei um keinen Kennwert, sondern um die Modifikation eines Prüfverfahrens handelt.

5.2 Prüfverfahren für Kenngrößen von Rapsölkraftstoff

Im Folgenden werden die ausgewählten Prüfverfahren für die zuvor genannten Kennwerte von Rapsölkraftstoff in einer Übersicht zusammengestellt. Eine Beschreibung der ausgewählten Methoden erfolgt in Kapitel 5.3, S. 124. Die Vergleichbarkeit mit Prüfverfahren für Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester wird erläutert. Im Anschluss werden die begleitenden Untersuchungen zur Auswahl bestimmter Prüfverfahren und der Stand der Entwicklung der Prüfverfahren für das Kälteverhalten und die Zündwilligkeit dargestellt.

5.2.1 Ausgewählte Prüfverfahren

Die für Kennwerte von Rapsölkraftstoff ausgewählten Prüfverfahren sind in der Tabelle 24 aufgeführt. Für viele Kennwerte stimmen die Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff mit den Prüfverfahren für Dieselkraftstoff oder/und Fettsäuremethylester überein. Eine Vergleichbarkeit dieser Kennwerte innerhalb der Kraftstoffe für Dieselmotoren ist demnach gegeben. Andere Prüfverfahren wurden, abweichend von den Vorschriften für Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester ausgewählt, weil diese nach Expertenmeinung für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff besser geeignet sind, eine bessere Auflösung der Analysenergebnisse versprechen oder der Wertebereich der zu erwartenden Analysenergebnisse besser im Anwendungsbereich der Prüfmethoden liegen. Nähere Erläuterungen dazu werden im Kapitel 5.3, S. 124 gegeben.

Tabelle 24: Kennwerte und Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff sowie deren Anwendung bei Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester (FAME)

Kennwerte	**Prüfverfahren**	**Dieselkraft-stoff [25]**	**FAME [99]**
Dichte [1 2]	DIN EN ISO 3675 DIN EN ISO 12185	✓	✓
Flammpunkt [1 2]	DIN EN 22719	✓	✓
Heizwert	DIN 51900-3	—	—
Kinematische Viskosität [1 2]	DIN EN ISO 3104	✓	✓
Kälteverhalten [1 2]	—		
Zündwilligkeit (Cetanzahl) [1 2]	—		
Koksrückstand [1 2] *	DIN EN ISO 10370	(✓)	(✓)
Iodzahl [2]	DIN 53241-1	—	
Schwefelgehalt [1 2]	ASTM D5453-93		
Gesamtverschmutzung [1 2]	DIN EN 12662	✓	✓
Neutralisationszahl [2]	DIN EN ISO 660	—	✓
Oxidationsstabilität [1 2]	ISO 6886		✓
Phosphorgehalt [2]	ASTM D3231-99	—	
Aschegehalt [1 2]	DIN EN ISO 6245	✓	
Wassergehalt [1 2]	pr EN ISO 12937	✓	

✓ Prüfverfahren identisch
(✓) Prüfverfahren bedingt vergleichbar
[1] Anwendung bei Dieselkraftstoff
[2] Anwendung bei Fettsäuremethylester
* bei Rapsölkraftstoff wird der Koksrückstand aus der Gesamtprobe ermittelt

Eine systematische Untersuchung der Präzision der Prüfverfahren speziell für Rapsölkraftstoff in Ringversuchen bei mehreren Laboratorien konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Die in Kapitel 5.3, S. 124 aufgeführten Angaben zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse beziehen sich deshalb ausschließlich auf die im „Anwendungsbereich“ der Prüfverfahren genannten Produkte.

5.2.2 Untersuchungen zu Prüfverfahren

Die Prüfverfahren für die Oxidationsstabilität und den Aschegehalt wurden auf ihre Eignung für Rapsölkraftstoff genauer untersucht. Bei dem Prüfverfahren Oxidationsstabilität galt es außerdem eine geeignete Prüftemperatur auszuwählen.
Für die Kennwerte Kälteverhalten und Zündwilligkeit wurde an der Entwicklung eines eigenen Prüfverfahrens für Rapsölkraftstoff gearbeitet

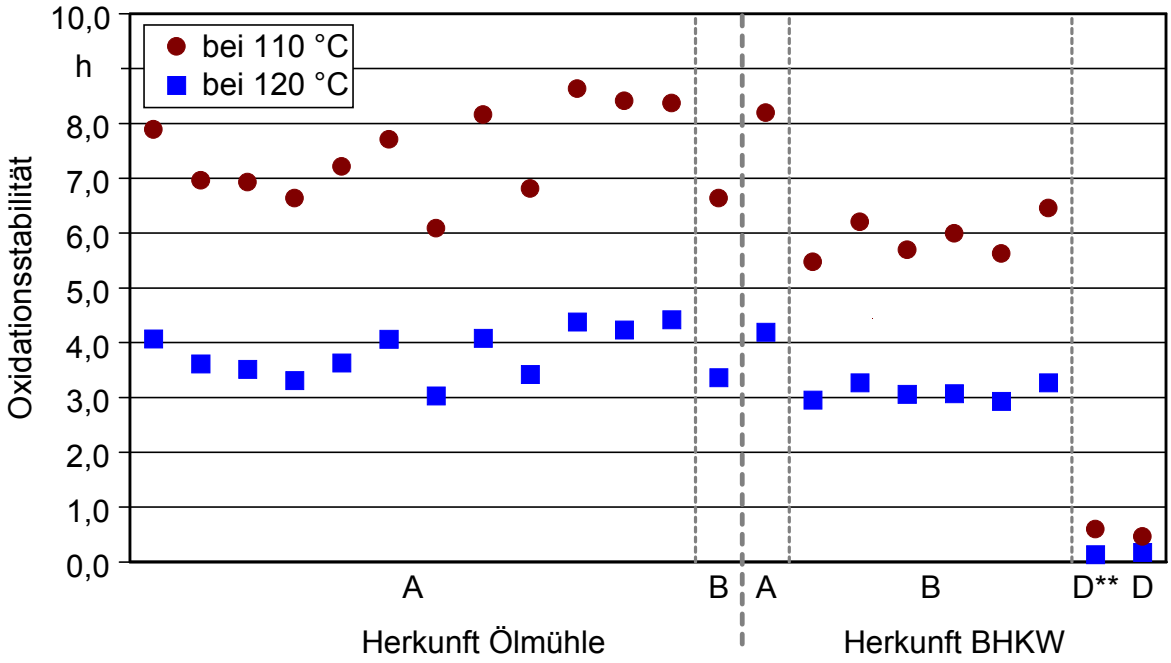
5.2.2.1 Prüfverfahren für die Oxidationsstabilität

Zur Beschreibung des oxidativen Fettverderbs stehen als verbreitete Prüfverfahren die Messung der Peroxidzahl und die Bestimmung der Oxidationsstabilität zur Verfügung, aus denen ein geeignetes ausgewählt werden muss.

Wie bereits in Kapitel 2.5 erwähnt, ist die Peroxidzahl ein Maß für den Gehalt des Rapsöls an peroxidisch gebundenem Sauerstoff, insbesondere an Hydroperoxiden. Für die Bestimmung der Peroxidzahl wird das Prüfverfahren ISO 3960 beziehungsweise DGF C-VI 6a (98) angewandt. Bei der Alterung des Öls durch Oxidation nimmt die Peroxidzahl zunächst zu und nimmt nach Überschreiten eines maximalen Werts wieder ab. Die Peroxidzahl ist darum kein geeigneter Kennwert um eine weit fortgeschrittene Ölalterung durch Oxidationsvorgänge zu beschreiben.

Da es sich bei dem Prüfverfahren zur Bestimmung der Oxidationsstabilität um ein Verfahren handelt, das bisher an Rapsöl nicht erprobt worden ist, muss dieses auf seine Eignung für die Analyse von Rapsölkraftstoff überprüft werden. Das Prüfverfahren ISO 6886 [76] zur Ermittlung der Oxidationsstabilität wird auch bei der Normierung von FAME [99] herangezogen und in einem europäischen Ringversuch [20] auf Eignung für FAME überprüft. Für die Prüfung von Rapsölkraftstoff muss eine geeignete Prüftemperatur festgelegt werden. Die Norm gibt vor, für gewöhnlich die Probe auf 100 °C zu erwärmen. Es ist aber auch möglich höhere Temperaturen anzuwenden, diese sollten aber so ausgewählt werden, dass Induktionszeiten zwischen 5 h und 10 h erreicht werden.

Wie Abbildung 10 zeigt, ist die Temperatur 110 °C besser geeignet als 120 °C, da bei 110 °C die Induktionszeit mit einem Mittel von ca. 6 h im geforderten Wertebereich liegt. Dahingegen beträgt die Induktionszeit bei 120 °C im Mittel ca. 3 h.
Die Prüftemperatur zur Ermittlung der Oxidationsstabilität von Rapsöl mit dem Prüfverfahren ISO 6886 wird deshalb auf 110 °C festgelegt.



** erucasäurehaltig

Abbildung 10: Oxidationsstabilität (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen ermittelt mit der Prüftemperatur 110 °C und 120 °C

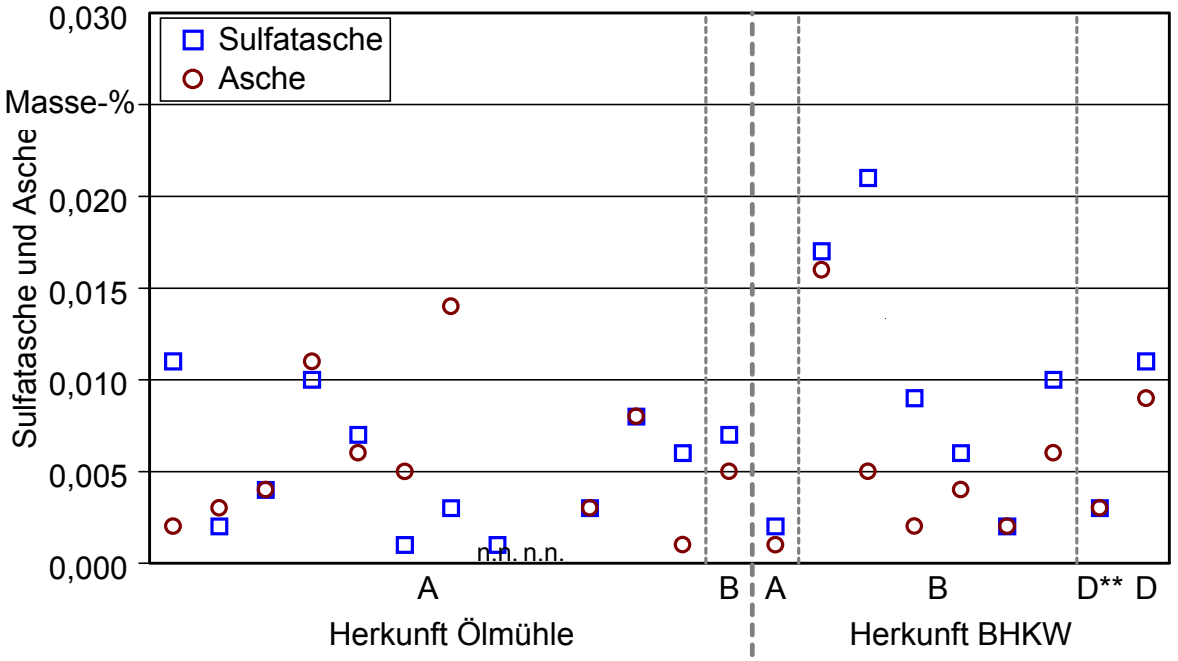
Aus den Erfahrungen bei der Analytik von Fettsäuremethylester und der Interpretation der in Abbildung 10 dargestellten Ergebnisse, unter Berücksichtigung des Alterungsgrads und der Lagerbedingungen der untersuchten Rapsölkraftstoffe, zeigt sich, dass die Prüfmethode ISO 6886 den Oxidationszustand von Rapsöl in geeigneter Weise wiedergibt. Deutlich ist zum Beispiel die geringe Oxidationsstabilität zweier stark oxidierter Öle „D“ zu erkennen. Die Prüftemperatur 110 °C ermöglicht eine bessere Differenzierung der Prüfergebisse als bei der Prüftemperatur 120 °C.

5.2.2.2 Prüfverfahren für Aschegehalt

In der Norm für Dieselkraftstoff wird der Kennwert Asche (Oxidasche) vorgeschrieben, in der FAME-Norm wird jedoch der Kennwert Sulfatasche gefordert. Mit der Analyse der Sulfatasche sollen bei Fettsäuremethylester Einträge von Alkalimetallen, die zum Beispiel von Katalysatoren bei der Umesterung stammen können, erkannt werden. Im Rahmen der Möglichkeiten wurde überprüft, welcher der beiden Kennwerte Oxidasche oder Sulfatasche besser als Qualitätskriterium für Rapsölkraftstoff geeignet ist. Mit dem Prüfverfahren DIN EN ISO 6245 [75] wird die Oxidasche bestimmt, mit dem Verfahren DIN 51575 [43] die Sulfatasche.

Das Prüfverfahren Sulfatasche weist bis zu einem Sulfataschegehalt von 1 Masse-% eine Wiederholbarkeit von 0,04 Masse-% absolut und eine Vergleichbarkeit von 0,06 Masse-% absolut auf. Das Verfahren DIN 51575 ist technisch gleichwertig mit dem Prüfverfahren ISO 3987. Das Prüfverfahren zur Bestimmung der Sulfatasche reagiert sensibler auf Erdalkalimetalle. An einem Teil der Rapsölproben wurden beide Kennwerte analysiert, die Ergebnisse sind in Abbildung 11, die Korrelation der Analysenergebnisse in Abbildung 12 dargestellt.

Die Analysenwerte für Asche und Sulfatasche weichen an ein und der selben Probe zum Teil deutlich voneinander ab. Dies ist vermutlich mitbedingt durch die ungenügende Wiederholbarkeit des Prüfverfahrens DIN 51575 bei geringen Sulfataschegehalten. An acht dieser Rapsölproben wurde zusätzlich der Natrium- und Kaliumgehalt, der sich deutlich in der Asche niederschlagen müsste, mit Atomemissionsspektroskopie (AES) untersucht. Die Analysenergebnisse dieser Rapsölproben zeigten jedoch, dass der Elementgehalt jeweils unterhalb der Nachweisgrenze von 1 mg/kg lag. Auch ein Zusammenhang mit den analysierten Phosphor-Werten, dargestellt in Abbildung 13, kann nicht festgestellt werden.



n.n.: nicht nachweisbar ** erucasäurehaltig

Abbildung 11: Asche (DIN EN ISO 6245) und Sulfatasche (DIN 51575) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

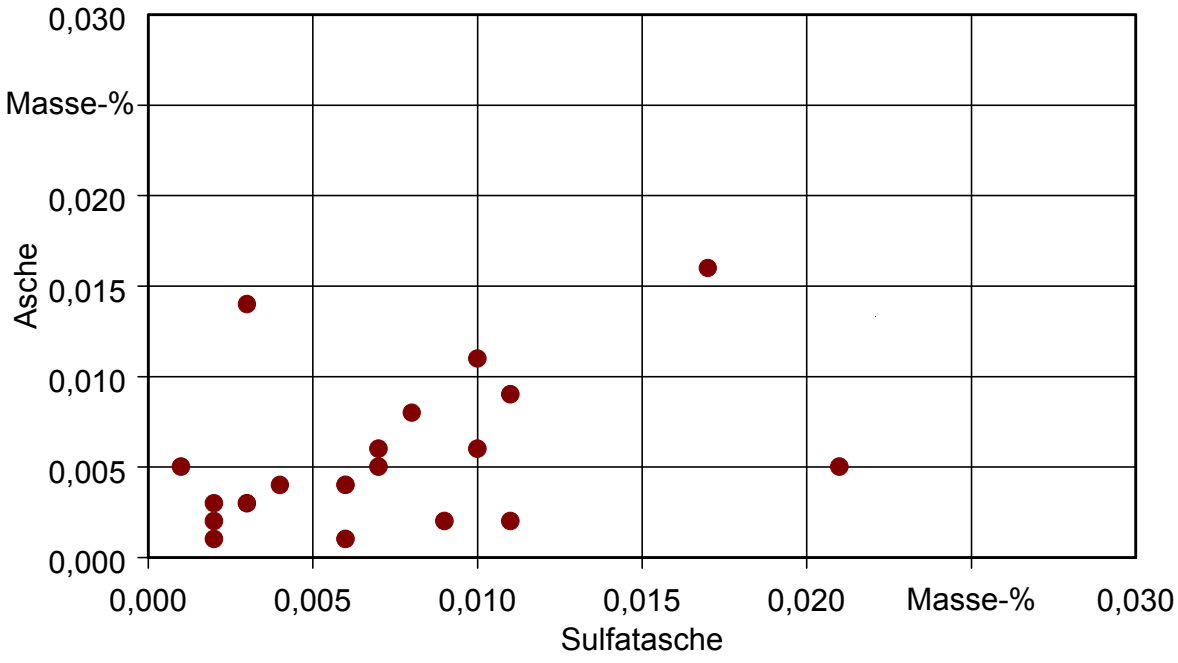


Abbildung 12: Korrelation zwischen Sulfatasche (DIN 51575) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

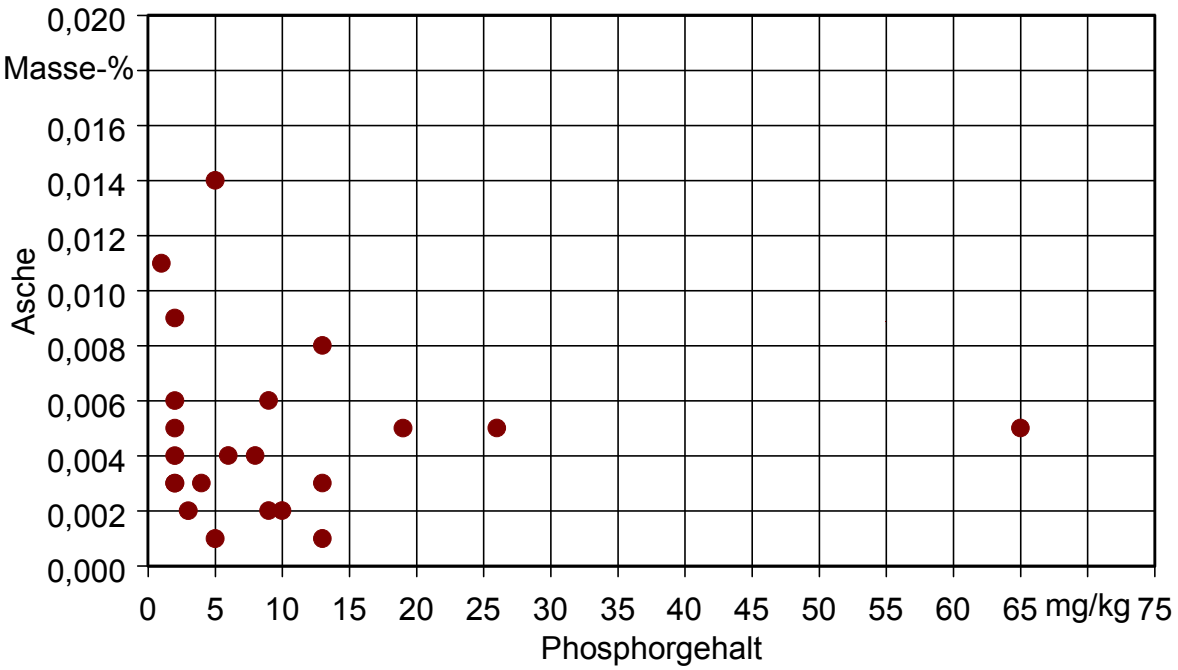


Abbildung 13: Korrelation zwischen Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Eine Überprüfung der Korrelation zwischen Koksrückstand und Asche liefert bei den analysierten Rapsölkraftstoffproben keinen Zusammenhang. Die Wertepaare sind in Abbildung 14 dargestellt.

Abbildung 15 zeigt die Korrelation zwischen der Gesamtverschmutzung und der Asche der Rapsölkraftstoffe verschiedener Herkunft. Eine Abhängigkeit der analysierten Werte voneinander kann nicht festgestellt werden.

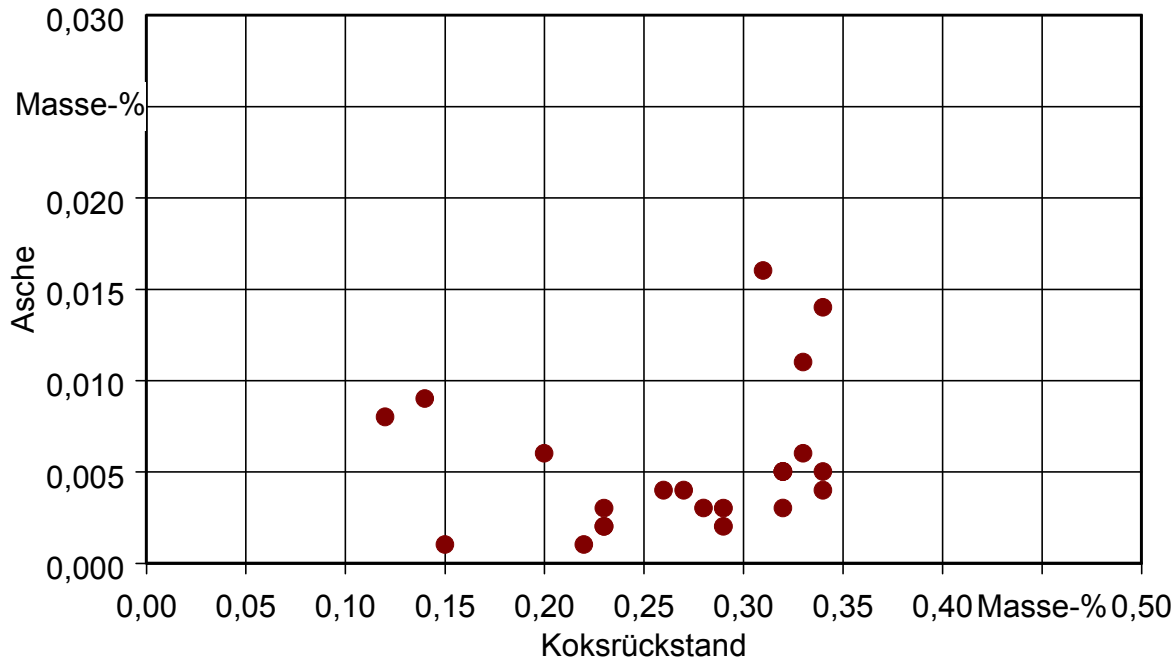


Abbildung 14: Korrelation zwischen Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

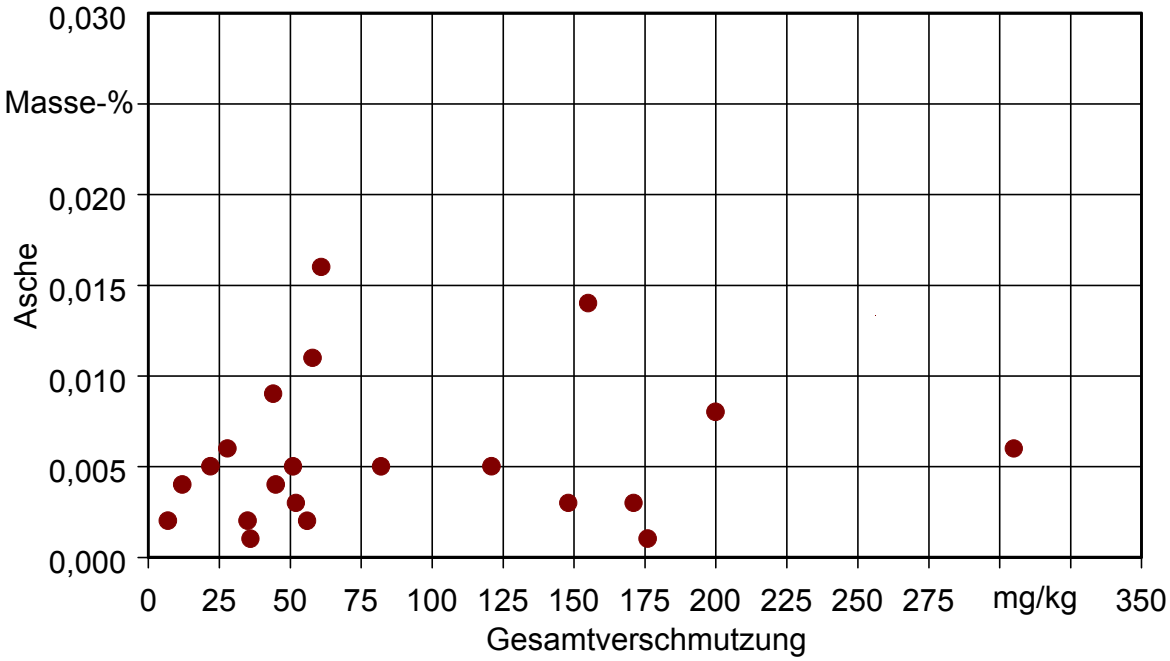


Abbildung 15: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN 51419 und DIN EN 12662) und Asche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Bei den Rapsölproben aus dem Ringversuch wurde die Oxidasche bestimmt, außerdem die Gehalte an Kalium, Natrium und Calcium. Die Bestimmung des Kalium-, Natrium- und Calciumgehalts erfolgte nach DIN 38406-22 [37]. Die Analysenwerte für die Oxidasche sind in Abbildung 51, S. 154, gezeigt. Abbildung 16 und Abbildung 17 zeigen die Korrelationen zwischen den Elementen Natrium sowie Calcium und der Oxidasche der Rapsölproben aus dem Ringversuch. Eine Abhängigkeit der Oxidasche von den Elementen ist nicht zu erkennen. Die analysierten Kaliumgehalte liegen alle unter der Nachweisgrenze von 1 mg/kg.

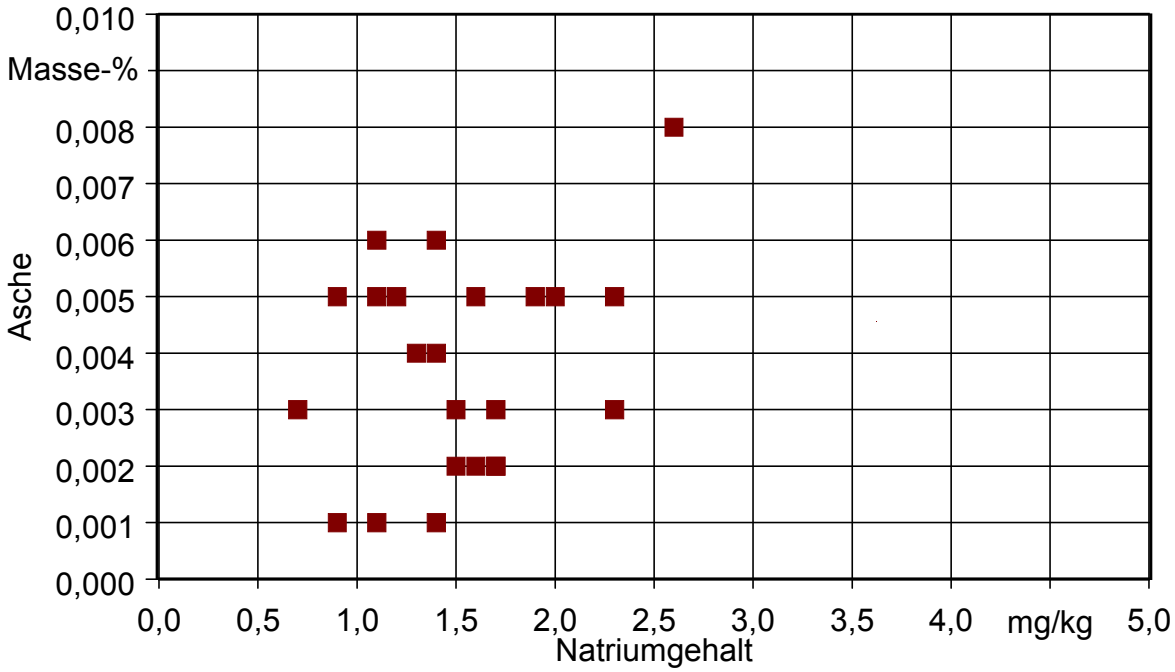


Abbildung 16: Korrelation zwischen Natriumgehalt (DIN 38406-22) und Oxidasche (DIN EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

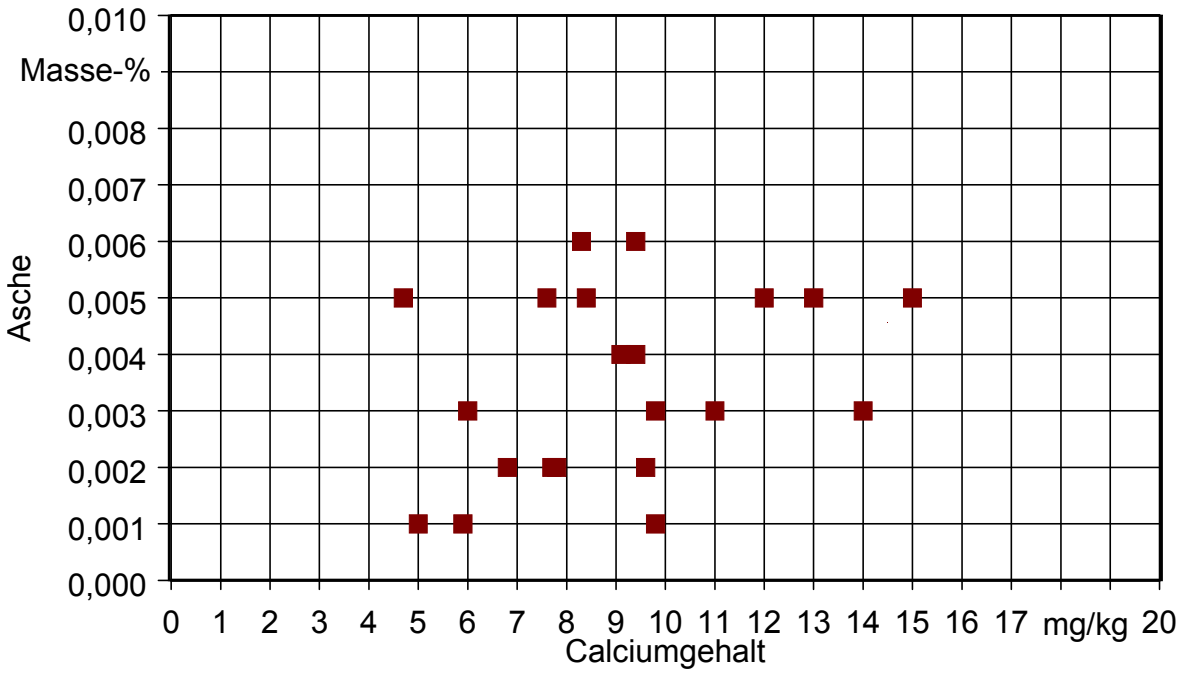


Abbildung 17: Korrelation zwischen Calciumgehalt (DIN 38406-22) und Oxidasche (EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Gehalt an Alkalimetallen im Rapsöl relativ gering ist und sich darum nicht merklich im Aschegehalt niederschlägt. Aus diesem Grund ist es nicht erforderlich, die Bestimmung der Sulfatasche als Prüfverfahren, das sensibler auf Alkalimetalle im Rapsöl reagiert, zu berücksichtigen. Zudem weist das Prüfverfahren DIN 51575 zur Bestimmung der Sulfatasche eine schlechtere Wiederholbarkeit im Vergleich zur Aschebestimmung nach DIN EN ISO 6245 auf.

Für die Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff wurde als Qualitätskriterium der Kennwert Asche mit dem Prüfverfahren DIN EN ISO 6245 festgelegt.

5.2.2.3 Prüfverfahren für Kälteverhalten

Der Ansatz für ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Kälteverhaltens von Rapsölkraftstoff beruht auf der Messung der dynamischen Viskosität in Abhängigkeit der Zeit und Temperatur. Die Ergebnisse beschreiben Einflüsse der Rapssorten, des Raffinationsgrads und der Abkühlrate auf die dynamische Viskosität.

Abbildung 18 zeigt den Verlauf der dynamischen Viskosität von vier Rapsölproben bei einer Abkühlrate von 0,5 K/min. Im unteren Temperaturbereich zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Rapsölen aus konventionellen Rapssorten und Rapsölen aus erucasäurehaltigen und hochölsäurehaltigen Rapssorten. In Abbildung 19 ist zu sehen, dass bei einer höheren Abkühlrate von 2,5 K/min die dynamische Viskosität nicht so schnell ansteigt. Ein Unterschied im Kälteverhalten zwischen eruca- und hochölsäurehaltigen Rapsölen zu Rapsölen aus konventionellen Rapssorten ist zu erkennen. Abbildung 20 zeigt am Beispiel eines Rapsöls der Rapssorte Mohican, dass die Abkühlrate starken Einfluss auf das Kälteverhalten nimmt: Je langsamer das Rapsöl abgekühlt wird, desto stärker steigt die dynamische Viskosität im unteren Temperaturbereich. Die von WIDMANN et al. (1994) [121] beschriebene Abhängigkeit der Viskosität von Rapsöl von Temperatur und Zeit kann bestätigt werden.

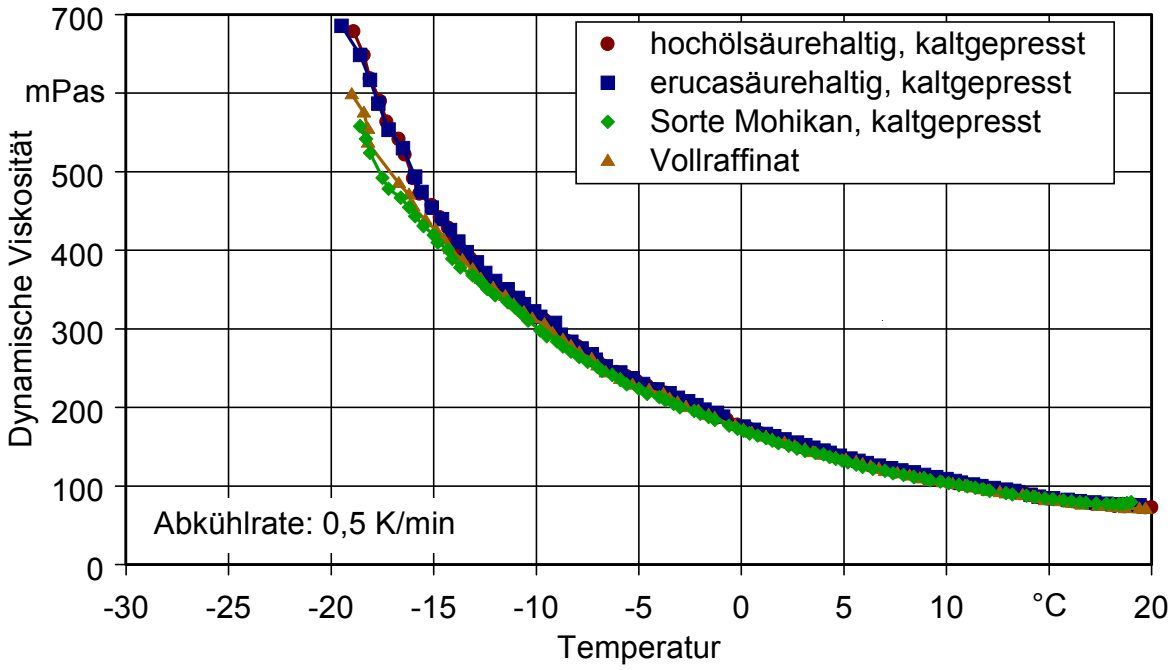


Abbildung 18: Dynamische Viskosität von Rapsöl, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei einer Abkühlrate von 0,5 K/min

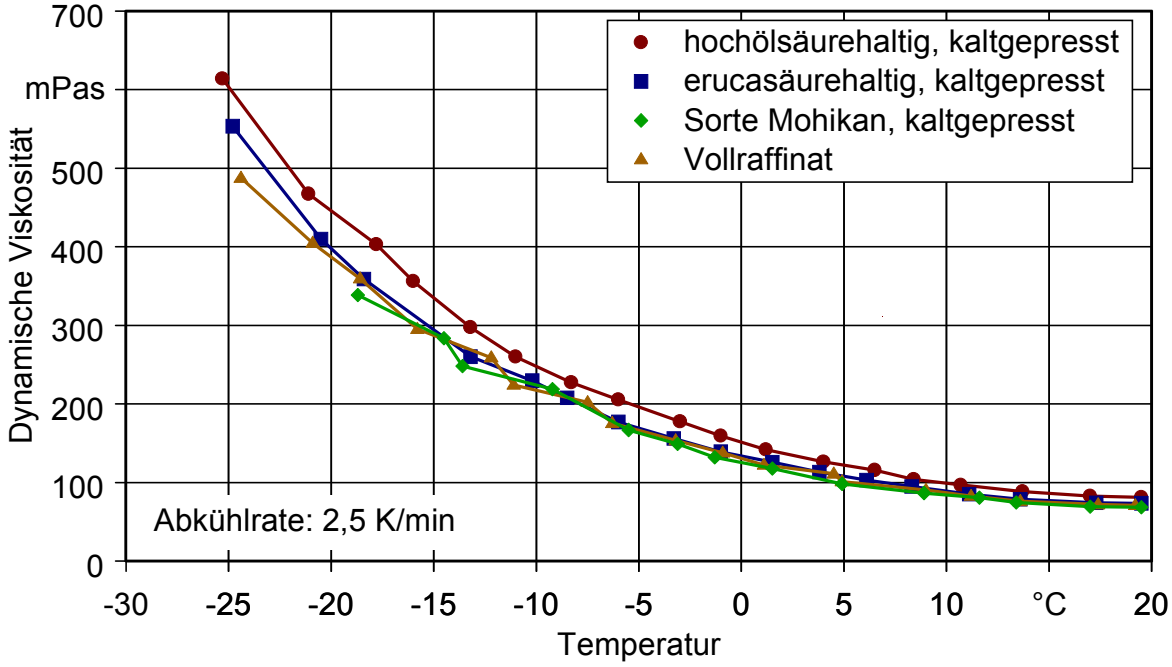


Abbildung 19: Dynamische Viskosität von Rapsöl, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei einer Abkühlrate von 2,5 K/min

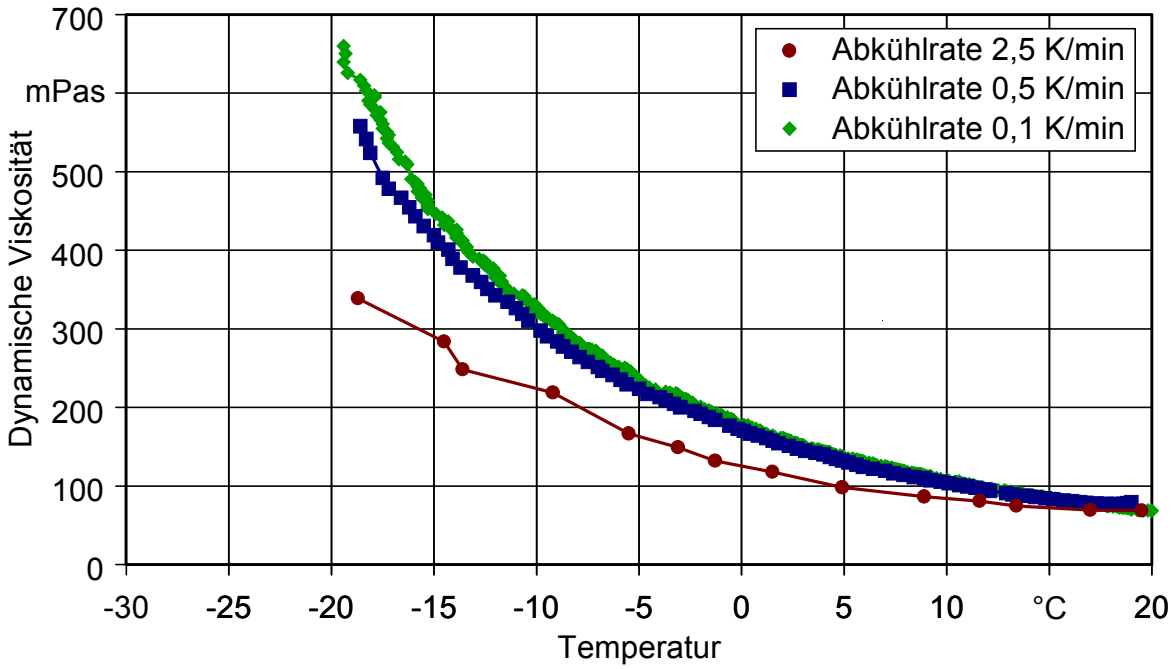


Abbildung 20: Dynamische Viskosität von Rapsöl der Rapssorte Mohican, gemessen mit einem Rotationsviskosimeter, bei unterschiedlichen Abkühlraten

Die Handhabung des Rotationsviskosimeters und die Durchführung der Messungen erwiesen sich als weitgehend problemlos, nachdem die Kondensation von Wasser in die Messeinrichtung ausgeschlossen werden konnte. Das angedachte Prüfverfahren scheint sensibel auf verschiedenen Rapsölqualitäten zu reagieren, da sich sowohl Abkühlraten, als auch Rapssorten auf die Ergebnisse im Viskositätsverlauf auswirken.

In weiteren Arbeiten muss eine geeignete Abkühlrate ausgewählt werden, die reale Bedingungen beim Betrieb eines Fahrzeugs im Winter widerspiegelt. Das Prüfverfahren muss in allen Einzelheiten dokumentiert, gegebenenfalls genormt werden. In einem Ringversuch müssen die Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit der Prüfergebnisse ermittelt werden. Außerdem bedarf es der Festlegung eines Grenzwerts.

5.2.2.4 Prüfverfahren für Zündwilligkeit

Die Bestimmung der Cetanzahl mit dem Fuel Ignition Analyser stellt eine zum Prüfmotor alternative Methode dar, eine mit Dieselkraftstoff vergleichbare Cetanzahl für Rapsölkraftstoff zu messen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der ersten Untersuchungen an Dieselkraftstoff und Rapsölkraftstoff mit dem Fuel Ignition Analyser dargestellt.

Mit dem Fuel Ignition Analyser wurde eine Dieselkraftstoffprobe mit der bekannten, im Prüfmotor ermittelten Cetanzahl CN = 50,0 gemessen. Der Mittelwert der acht mit dem FIA durchgeführten Messungen ergibt eine FIA-CN = 49,7. Die Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem FIA an dieser Dieselkraftstoffprobe erfüllt nicht ganz die Anforderungen wie sie bei der Bestimmung mit dem Prüfmotor von der Norm DIN EN ISO 5156 [29] gestellt werden (Wiederholbarkeit bei einer Cetanzahl von 50,0: ±0,9). Die Messwerte mit dem Fuel Ignition Analyser weisen eine Standardabweichung von 1,2 auf. Die Vergleichbarkeit der Analysenwerte mit der Cetanzahlbestimmung am Prüfmotor entspricht den Anforderungen der Norm (Vergleichbarkeit bei einer Cetanzahl von 50,0: ±4,05). Abbildung 21 zeigt die Analysenergebnisse von acht Wiederholungen sowie die Bereiche der Wiederholbarkeit und der Vergleichbarkeit wie sie bei der Cetanzahlbestimmung mit dem Prüfmotor gefordert werden.

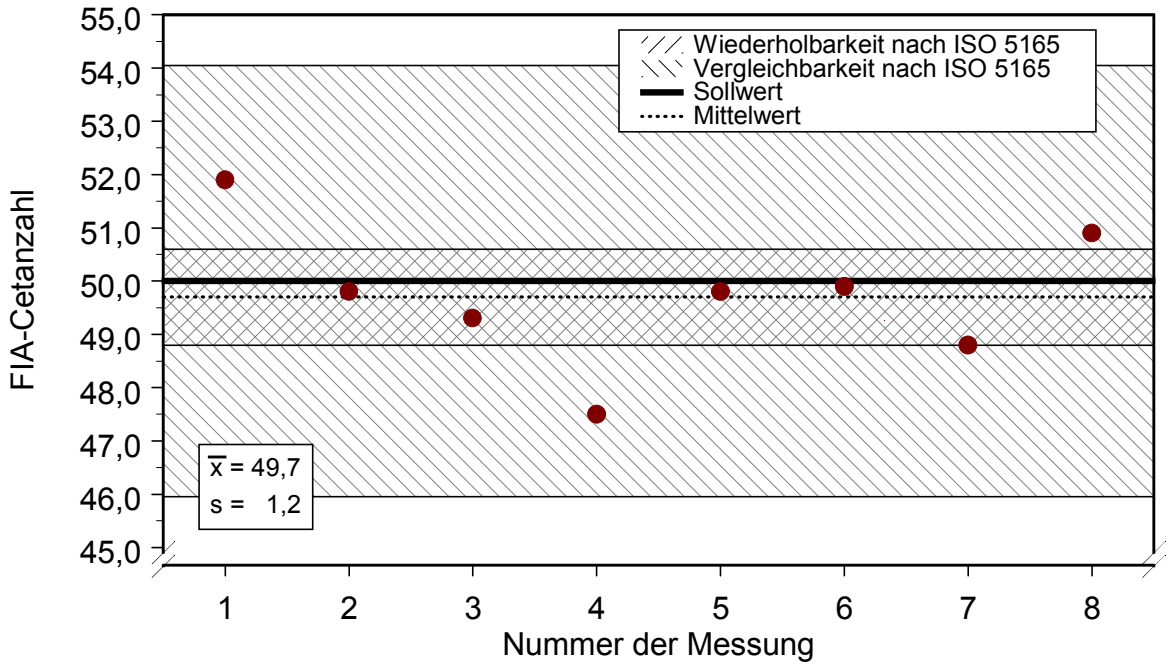


Abbildung 21: Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an einer Dieselkraftstoffprobe

An drei Rapsölkraftstoffproben, die sich vor allem in ihrer Oxidationsstabilität unterscheiden, wurde mit dem Fuel Ignition Analyser die Cetanzahl bestimmt. Die dabei ermittelten Werte stellen noch keine vergleichbaren und reproduzierbaren Ergebnisse für die Cetanzahl von Rapsölkraftstoff dar, da eine Prüfmethode noch nicht festgelegt ist. Die Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem FIA bei den Rapsölkraftstoffproben 1 und 2 entspricht nicht den Anforderungen der DIN EN ISO 6156 (Wiederholbarkeit bei einer Cetanzahl von 40,0: ±0,8). Bei der Rapsölkraftstoffprobe 3 mit nur drei Wiederholungen liegen die Messergebnisse im tolerierten Bereich. Für die Rapsölkraftstoffprobe 1, dargestellt in Abbildung 22, wurde mit sieben Wiederholungen im Mittel eine FIA-CN = 36,4 bei einer Standardabweichung von 0,8 gemessen. Die FIA-CN von Rapsölkraftstoff 2 beträgt im Mittelwert bei sieben Wiederholungen 36,8 mit einer Standardabweichung von 0,9. Die Streuung der Ergebnisse ist in Abbildung 23 aufgetragen. Rapsölkraftstoffprobe 3, dargestellt in Abbildung 24, weist gemittelt über drei Wiederholungen eine FIA-CN = 37,4 auf, bei einer Standardabweichung von 0,3. Tendenziell kann ein geringes Ansteigen der Cetanzahl mit abnehmender Oxidationsstabilität beobachtet werden. Der von WIDMANN (1992) [118] beschriebene Einfluss des Oxidationsgrads auf die Cetanzahl lässt sich hiermit jedoch noch nicht bestätigen.

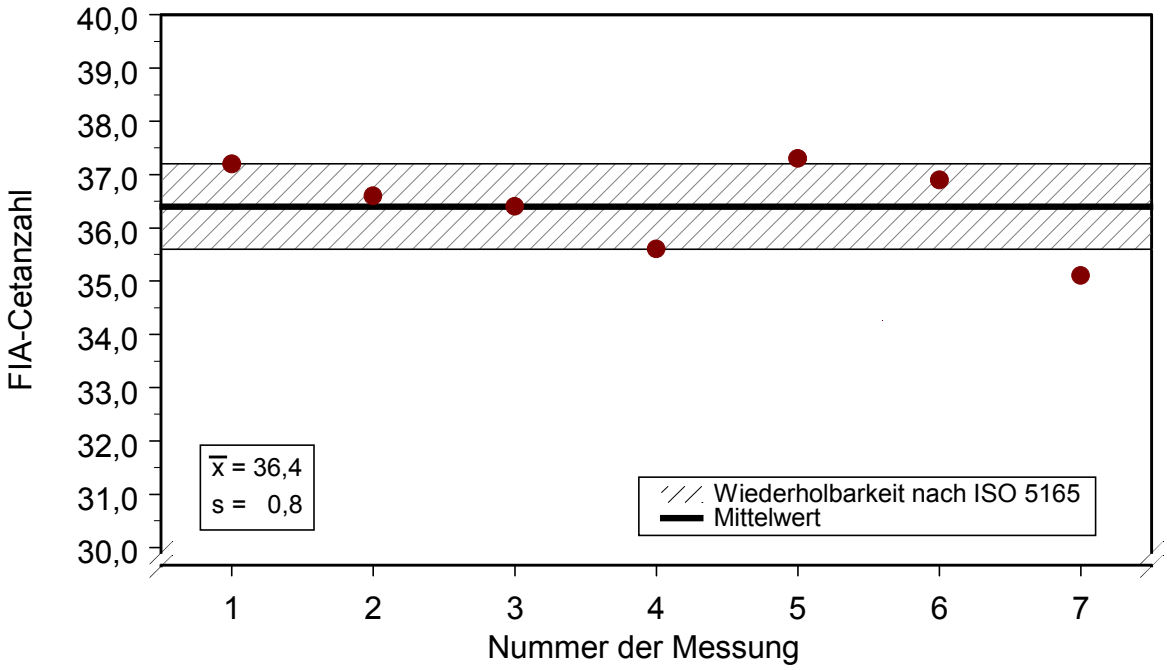


Abbildung 22: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 1

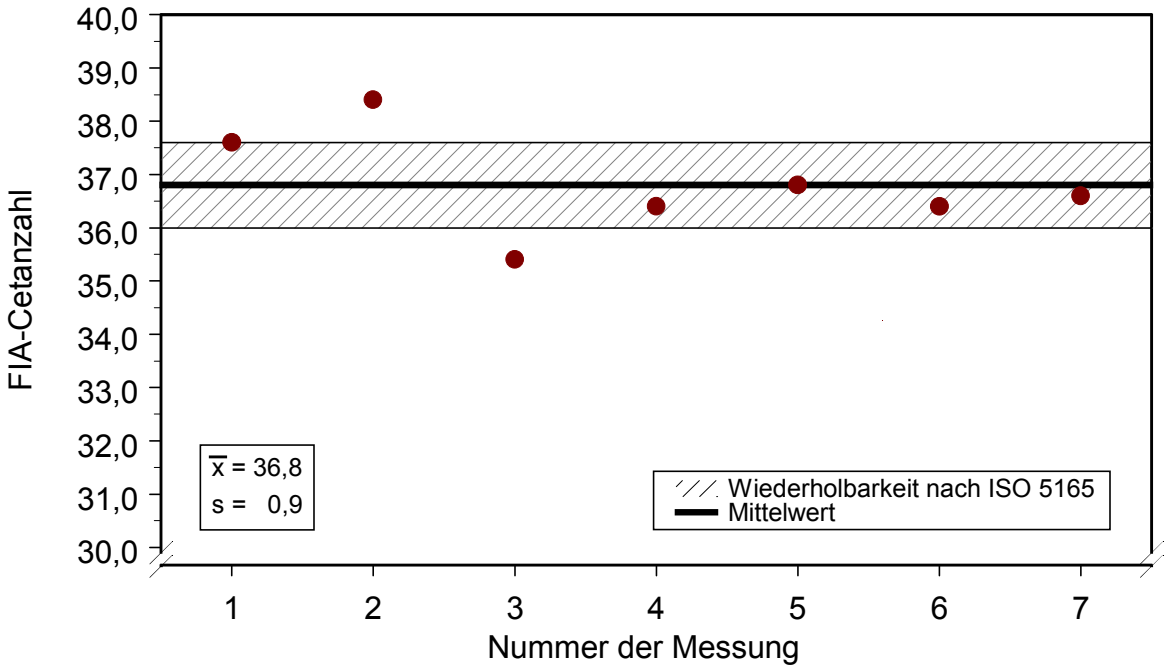


Abbildung 23: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 2

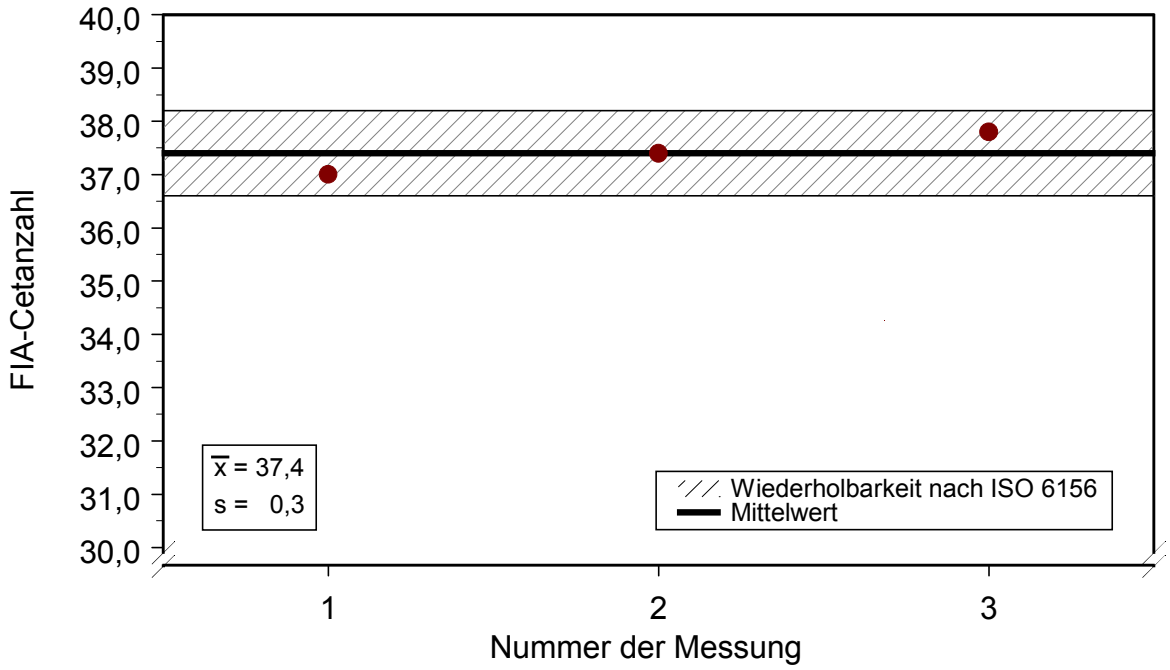


Abbildung 24: Wiederholbarkeit der Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an der Rapsölkraftstoffprobe 3

Ein Einfluss der Kraftstofftemperatur und damit der Kraftstoffviskosität auf die Bestimmung der Cetanzahl mit dem Fuel Ignition Analyser konnte in dem untersuchten Temperaturbereich zwischen 50 und 90 °C nicht festgestellt werden. Gemittelt über alle Messungen in den drei Temperaturstufen wurde eine FIA-CN = 38,3 mit einer Standardabweichung von 0,9 bestimmt. Abbildung 25 zeigt die Messergebnisse in den drei Kraftstoff-Temperaturstufen. Die FIA-CN bei einer Kraftstofftemperatur von 50 °C beträgt 38,6 mit einer Standardabweichung von 0,7. Geringfügig darunter liegt die FIA-CN = 38,2 bei einer Standardabweichung von 0,8, gemessen bei 70 °C Kraftstofftemperatur. Eine FIA-CN = 38,4 und eine Standardabweichung von 1,2 wurde bei einer Kraftstofftemperatur von 90 °C ermittelt.

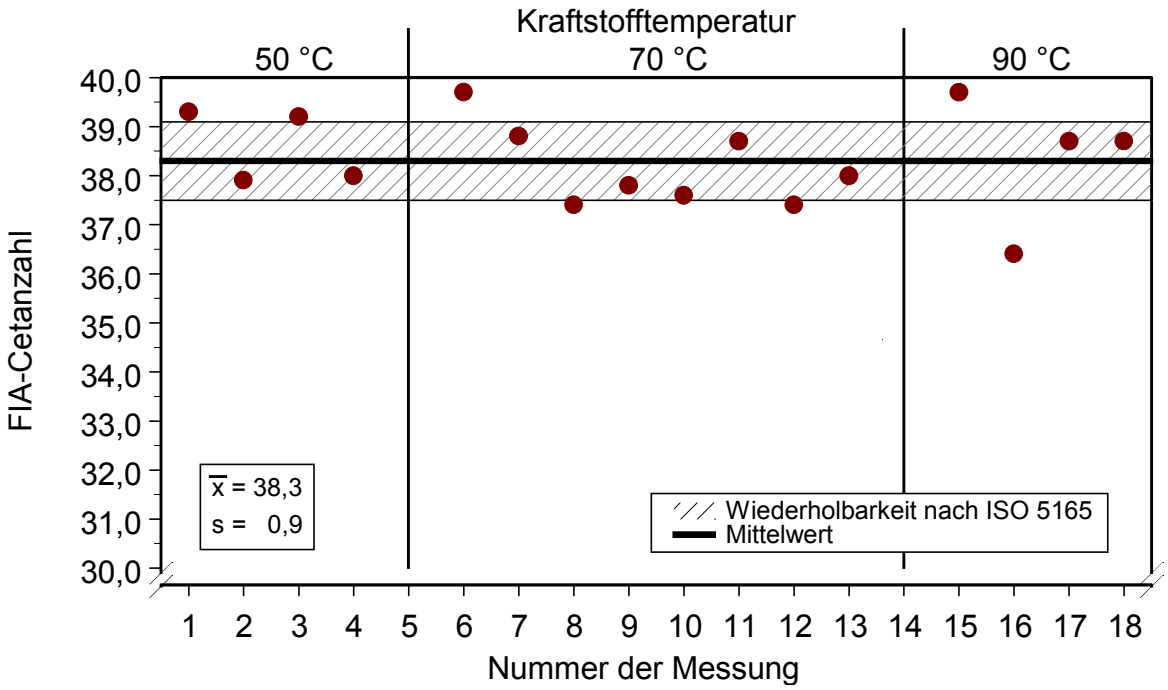


Abbildung 25: Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser an einer Rapsölkraftstoffprobe bei drei verschiedenen Kraftstofftemperaturen

Die Cetanzahlbestimmung von Rapsölkraftstoff mit dem Fuel Ignition Analyser konnte im Rahmen dieser Arbeiten erstmalig, jedoch bisher nur an wenigen Kraftstoffproben durchgeführt werden. Die erzielten Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei Anwendung einer verbindlichen Prüfmethode, die FIA-CN mit der im Prüfmotor ermittelten CN vergleichbar und reproduzierbar ist. Die nach den Anforderungen der DIN EN ISO 6156 zu geringe Wiederholbarkeit der FIA-CN, lässt sich möglicherweise durch eine Erhöhung der Anzahl Einspritzungen pro Messung verbessern. Bei der Auswertung der einzelnen Einspritzungen müssen nach Empfehlung des Herstellers Ausreißer beziehungsweise Minimum und Maximum-Werte durch den Bediener ausgeschlossen werden. Eine objektive Datenanalyse unter Zuhilfenahme statistischer Methoden würde ebenso zur Verbesserung der Wiederholbarkeit beitragen.

Bei der Messung der Cetanzahl im Abhängigkeit verschiedener Kraftstofftemperaturen zeigte sich, dass während der Messung die Kraftstofftemperatur großen Schwankungen unterworfen sein kann. Eine bessere Regelung und eine Messung der Kraftstofftemperatur nahe am Ort der Einspritzung wären wünschenswert.

Für die Cetanzahlbestimmung mit dem Fuel Ignition Analyser ist es erforderlich, sowohl für Dieselkraftstoff als auch Rapsölkraftstoff eine Prüfmethode festzulegen. Es gilt zu prüfen, welche bei der Messung veränderbaren Parameter den größten Einfluss auf das Messergebnis ausüben und welche Einstellungen die höchste Reproduzierbarkeit ermöglichen. Die für Rapsölkraftstoff mit dem Fuel Ignition Analyser bestimmten FIA-Cetanzahlen liegen in der Größenordnung der in verschiedenen Untersuchungen am Prüfmotor bestimmten Cetanzahlen für Rapsölkraftstoff [110] [98] [118] [17] [101].

5.3 Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff und Ergebnisse der Kraftstoffanalysen

Die ausgewählten Kenngrößen und Prüfverfahren sowie die festgesetzten Grenzwerte sind im „Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000“ zusammengefasst. Abbildung 26 zeigt das Dokument, das am 23.05.2000 von den beteiligten Kreisen, siehe Kapitel 4.7, S. 101 verabschiedet wurde. Der „RK-Qualitätsstandard 05/2000“ wurde im Internet publiziert und inzwischen mehrfach veröffentlicht, zum Beispiel [102] [125] [126] [113] [88] [103].

Die aufgeführten Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte sowie die Einhaltbarkeit der Grenzwerte bei der Ölbereitstellung werden in den folgenden Unterkapiteln ausführlich dargestellt und diskutiert.

LANDTECHNIK WEIHENSTEPHAN	**LTV-Arbeitskreis Dezentrale Pflanzenölgewinnung, Weihenstephan** **Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard)** 05/2000	in Zusammenarbeit mit:

Eigenschaften / Inhaltsstoffe	**Einheiten**	**Grenzwerte**		**Prüfverfahren**
		min.	**max.**	
für Rapsöl charakteristische Eigenschaften				
Dichte (15 °C)	kg/m³	900	930	DIN EN ISO 3675 DIN EN ISO 12185
Flammpunkt nach P.-M.	°C	220		DIN EN 22719
Heizwert	kJ/kg	35000		DIN 51900-3
Kinematische Viskosität (40 °C)	mm²/s		38	DIN EN ISO 3104
Kälteverhalten				Rotationsviskosimetrie (Prüfbedingungen werden erarbeitet)
Zündwilligkeit (Cetanzahl)				Prüfverfahren wird evaluiert
Koksrückstand	Masse-%		0,40	DIN EN ISO 10370
Iodzahl	g/100 g	100	120	DIN 53241-1
Schwefelgehalt	mg/kg		20	ASTM D5453-93
variable Eigenschaften				
Gesamtverschmutzung	mg/kg		25	DIN EN 12662
Neutralisationszahl	mg KOH/g		2,0	DIN EN ISO 660
Oxidationsstabilität (110 °C)	h	5,0		ISO 6886
Phosphorgehalt	mg/kg		15	ASTM D3231-99
Aschegehalt	Masse-%		0,01	DIN EN ISO 6245
Wassergehalt	Masse-%		0,075	pr EN ISO 12937

Abbildung 26: Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000

5.3.1 Dichte (15 °C)

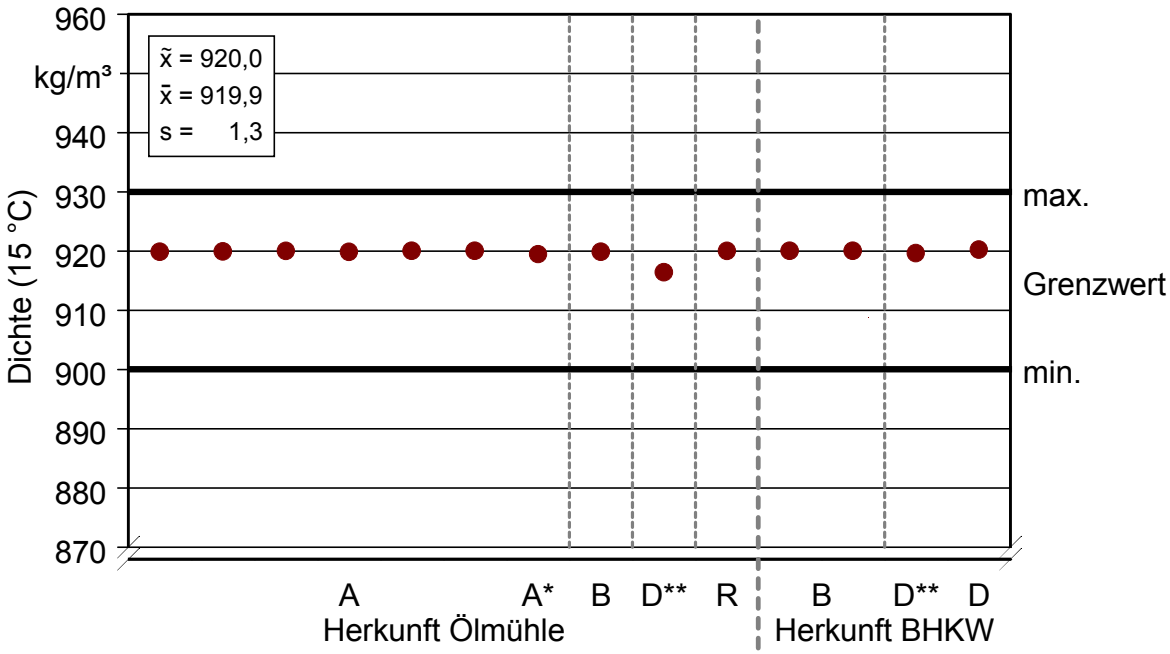
Grenzwerte: min.: 900,0 kg/m³ max.: 930,0 kg/m³
Prüfverfahren: DIN EN ISO 3675 [28] und DIN EN ISO 12185 [32]

Bei den genannten Prüfverfahren handelt es sich um das Aräometerverfahren und um das U-Rohr-Oszillationsverfahren. Beim Aräometerverfahren liegt die Wiederholbarkeit bei 0,5 kg/m³ und die Vergleichbarkeit bei 1,2 kg/m³. Die gewählten Prüfverfahren stimmen mit den Prüfverfahren der Norm für Dieselkraftstoff und der geplanten FAME-Norm überein.

Die Dichte ist eine für Rapsöl typische Eigenschaft und dient vor allem dazu, Rapsöl zu charakterisieren und zu identifizieren. Über die Dichte können Vermischungen zum Beispiel mit anderen Pflanzenölen aber auch mit anderen Kraftstoffen aufgedeckt werden. Die Dichte ist eine wichtige physikalische Größe für den Umschlag und den Handel mit Rapsölkraftstoff.

Abbildung 27 zeigt die Dichte von Rapsölkraftstoffproben aus Ölmühlen und rapsölbetriebenen Blockheizkraftwerken. Die analysierten Werte liegen alle zwischen den Grenzwerten von 900,0 kg/m³ und 930,0 kg/m³. Die hochölsäurehaltige Rapsölprobe zeigt keine Abweichung in der Dichte. Bei der erucasäurehaltigen Rapsölprobe ist in einem Fall die Dichte geringfügig niedriger als der Durchschnitt der untersuchten Proben.

Die Änderung der Dichte von Rapsöl bei Zumischung verschiedener Kraftstoffe ist in Abbildung 28 dargestellt. Die Verbindungslinie zwischen den Messpunkten stellt keinen Kurvenverlauf dar, sondern dient lediglich zur übersichtlichen Darstellung der Messergebnisse. Eine Zumischung von Dieselkraftstoff zu Rapsöl wird durch Unterschreiten des Minimum-Grenzwerts für die Dichte ab einem Massenanteil von etwa 20 % erkennbar, bei Ottokraftstoff ab etwa 15 % und bei Rapsölmethylester erst ab 55 %. Eine Verunreinigung durch Wasser macht sich ab 13 Masse-% Zumischung zu Rapsöl durch Überschreiten des Grenzwerts von 930 kg/m³ bemerkbar. Ab ca. 0,3 Masse-% ist jedoch Wasser in Rapsöl bereits als freies Wasser sichtbar.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 27: Dichte (15 °C) (DIN EN ISO 3675) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

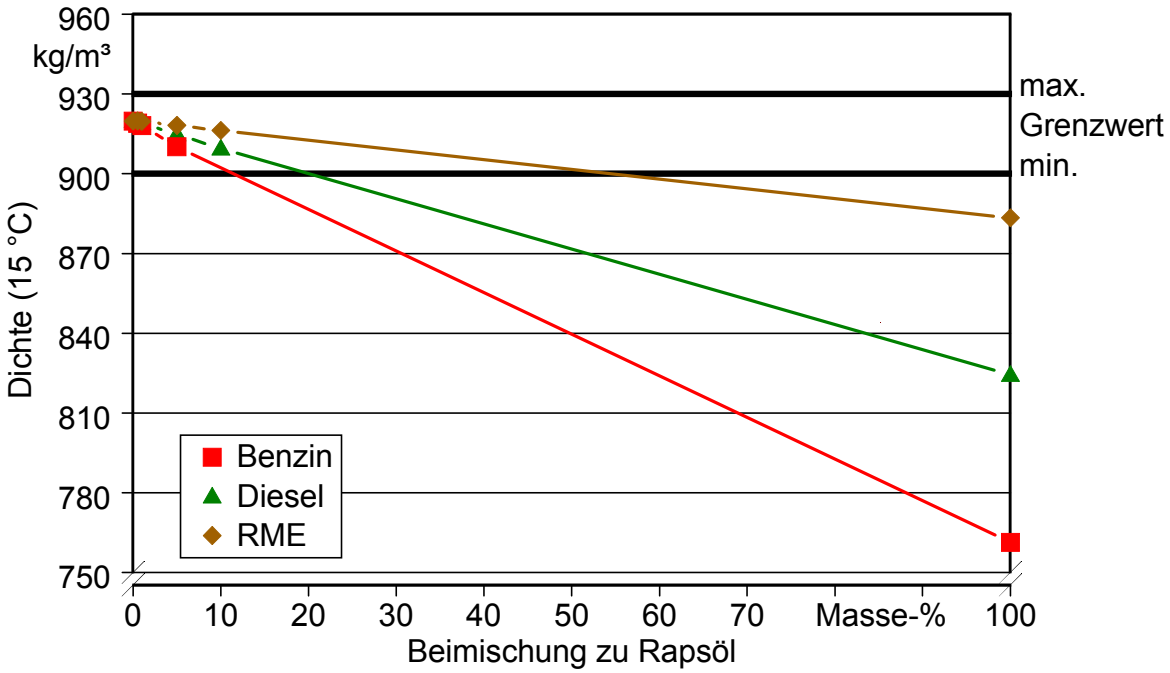


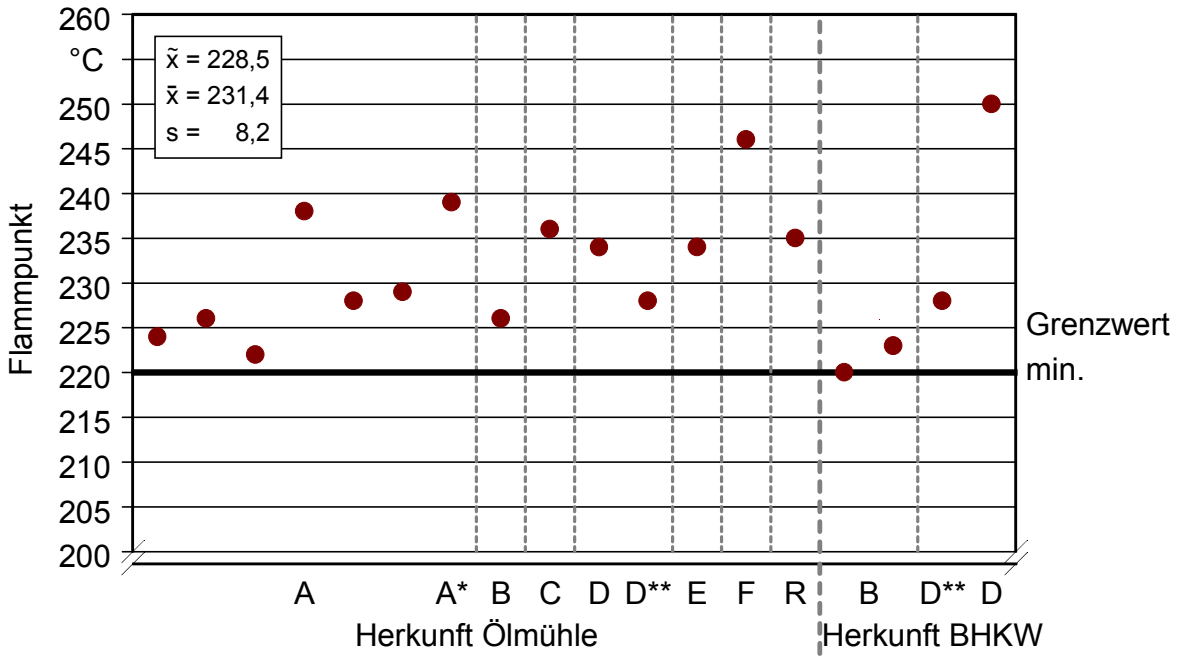
Abbildung 28: Änderung der Dichte (15 °C) (DIN EN ISO 12185) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen

5.3.2 Flammpunkt nach Pensky-Martens

Grenzwert: min.: 220 °C
Prüfverfahren: DIN EN ISO 22719 [36]

Bei der Prüfung des Flammpunkts wird mit einer konstanten geringen Heizrate unter Rühren die Probe in einem geschlossenen Tiegel aufgeheizt. Eine kleine Flamme wird durch eine Öffnung in festgelegten Temperaturintervallen bei unterbrochenem Rührvorgang eingebracht. Zwischen den Zündversuchen bleibt der Deckel des Tiegels geschlossen. Der Flammpunkt ist die niedrigste Temperatur, korrigiert auf einen Luftdruck von 101,3 kPa, bei der sich unter Einwirkung der Zündflamme das Gemisch aus Dampf und Luft über der Probe entzündet. Die Wiederholbarkeit liegt für den Bereich des Flammpunkts von Rapsöl bei 6 °K, die Vergleichbarkeit bei 8,5 °K. Das Prüfverfahren ist sowohl in der Norm für Dieselkraftstoff als auch in der geplanten FAME-Norm vorgeschrieben.

Der Flammpunkt ist für Rapsöl eine charakteristische Eigenschaft und dient vor allem dazu, Vermischungen zum Beispiel mit anderen Kraftstoffen zu erkennen. Der Flammpunkt lässt außerdem Rückschlüsse zu, welche Sicherheitsvorschriften bei Transport und Lagerung berücksichtigt werden müssen. Nach der Verordnung über brennbare Flüssigkeiten (VbF) [7] wird Rapsöl nicht in eine Gefahrklasse eingestuft. In der Literatur häufig genannte Messwerte für den Flammpunkt von Rapsöl > 300 °C wurden mit einer manuell bedienten Prüfapparatur oder mit einem Prüfverfahren „im offenen Tiegel“ bestimmt.
Abbildung 29 zeigt Messwerte für den Flammpunkt verschiedener Rapsöle. Der Grenzwert von mindestens 220 °C wird von den untersuchten Proben sehr gut eingehalten. Abbildung 30 zeigt deutlich, dass sich über den Kennwert Flammpunkt Vermischungen von Rapsöl mit Dieselkraftstoff oder Ottokraftstoff bereits ab Anteilen von 0,5 Masse-% durch Unterschreiten des Grenzwerts erkennen lassen. Die Beimischung von RME zu Rapsöl lässt sich über den Flammpunkt weniger gut erkennen. Die Verbindungslinie zwischen den Messpunkten stellt keinen Kurvenverlauf dar, sondern dient lediglich zur übersichtlichen Darstellung der Messergebnisse. Die in Kapitel 4.5.4 beschriebene Zumischung von Wasser, führte erwartungsgemäß zu keiner Veränderung des Flammpunkts.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 29: Flammpunkt nach Pensky-Martens (DIN EN 22719) im geschlossenen Tiegel von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

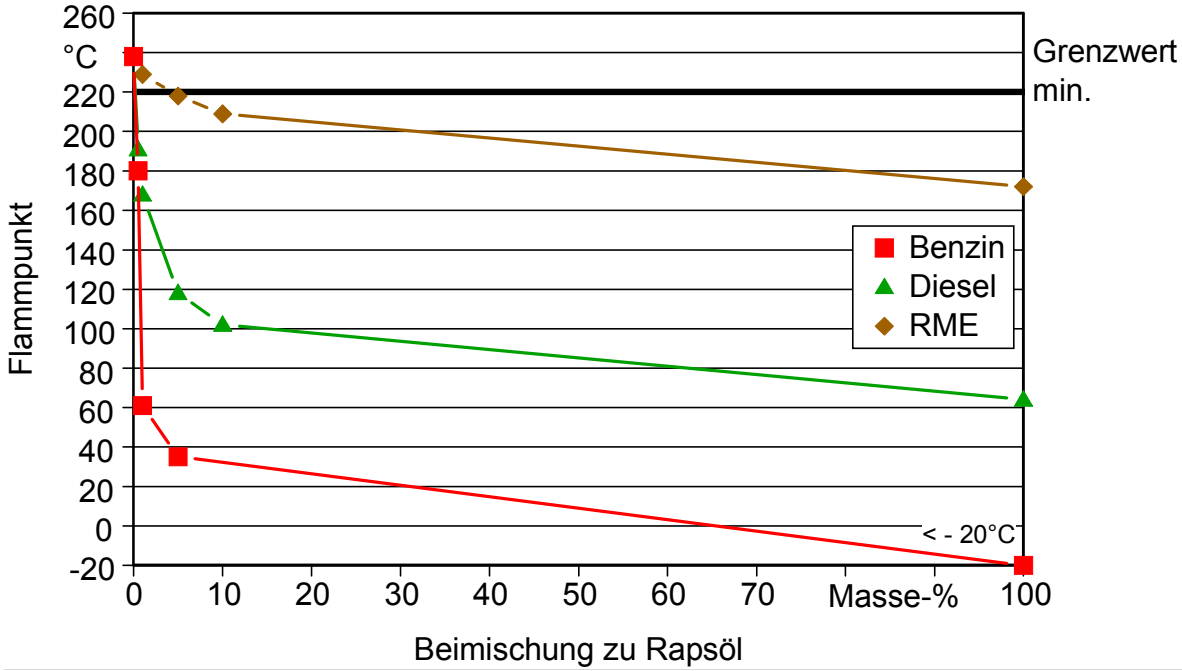


Abbildung 30: Änderung des Flammpunkts (DIN EN 22719) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen

5.3.3 Heizwert

Grenzwert: min.: 35000 kJ/kg
Prüfverfahren: DIN 51900-3 [50]

Die Messung des Heizwerts erfolgt im Bombenkaloriemeter. In der DIN 51900-1 [49] ist für die Bestimmung des oberen Heizwerts (Brennwert), aus der der untere Heizwert berechnet wird, für flüssige Brennstoffe eine Wiederholbarkeit von 140 kJ/kg und eine Vergleichbarkeit von 400 kJ/kg angegeben.

Der Heizwert ist für Rapsöl eine charakteristische Eigenschaft und unterliegt bestimmten natürlichen Schwankungen. Der (untere) Heizwert von Rapsöl beschreibt die Wärmeenergie, die bei der vollständigen Verbrennung von Rapsöl theoretisch freigesetzt werden kann, ohne Berücksichtigung der Kondensationsenergie des bei der Verbrennung entstehenden Wasserdampfs. Der Heizwert dient hauptsächlich als beschreibende physikalische Größe für den Energiegehalt.

Abbildung 31 zeigt den Heizwert von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Median der 15 untersuchten Proben liegt mit 38200 kJ/kg deutlich über dem Grenzwert von 35000 kJ/kg. Wassergehalte in Massenkonzentrationen, in denen das Wasser nicht als freies Wasser (bis ca. 0,3 Masse-% Wasser) vorliegt, führten bei den Mischungsproben zu einer unwesentlichen Verringerung des Heizwerts um ca. 500 kJ/kg.

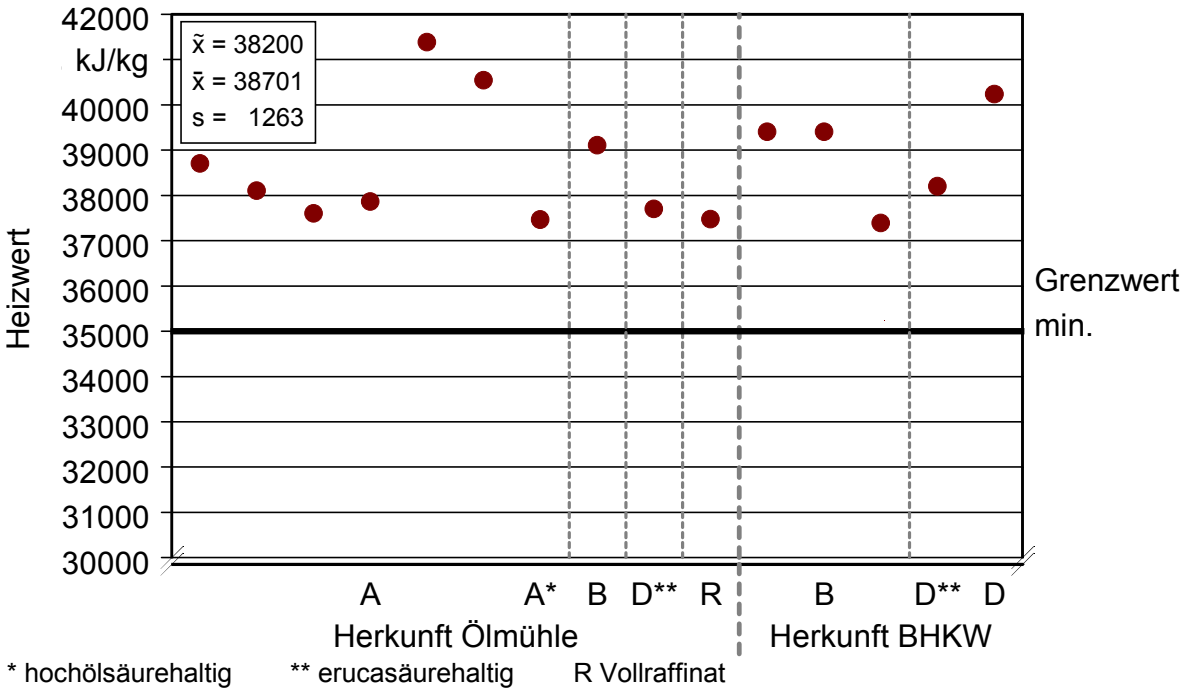


Abbildung 31: Heizwert (DIN 51900-3) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

5.3.4 Kinematische Viskosität (40 °C)

Grenzwert: max.: 38 mm²/s

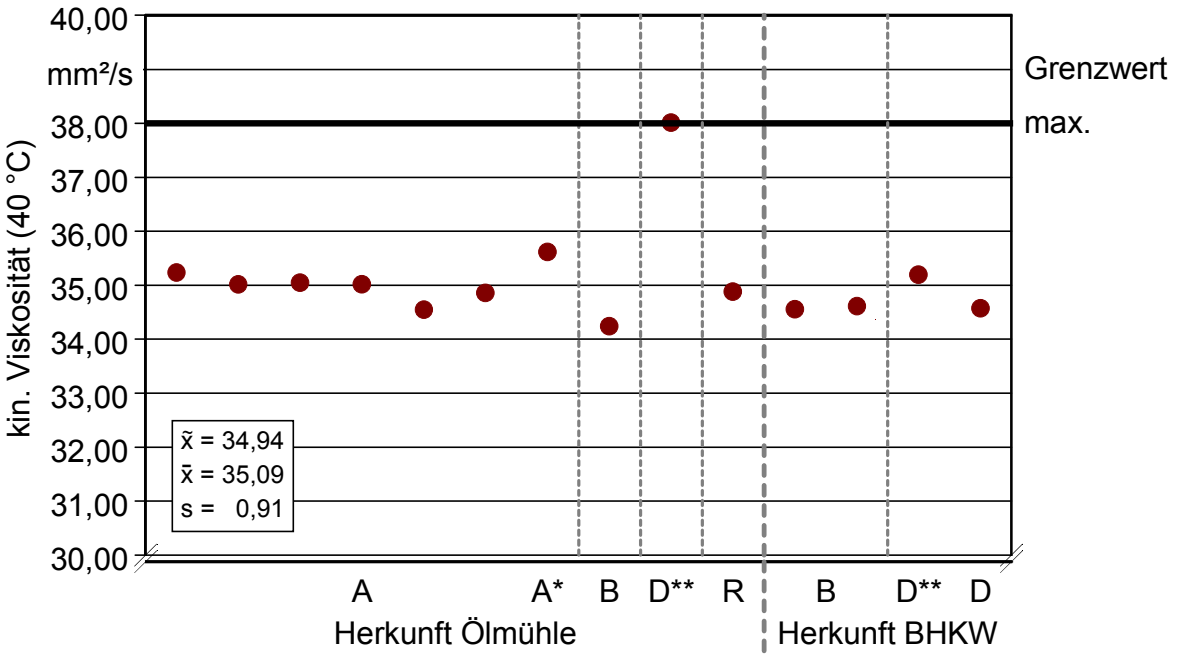
Prüfverfahren: DIN EN ISO 3104 [27]

Die kinematische Viskosität ist definiert als Fließwiderstand einer Flüssigkeit unter Einwirkung der Schwerkraft. Die Bestimmung der kinematischen Viskosität erfolgt durch Messung der Durchflusszeit eines bestimmten Flüssigkeitsvolumens durch die Glaskapillare eines kalibrierten Viskosimeters bei einer bestimmten Temperatur, unter Einfluss der Schwerkraft. Die Bestimmbarkeit liegt, berechnet für den Grenzwert von 38 mm²/s, bei 0,076 mm²/s (0,20 %) und die Wiederholbarkeit bei 0,0418 mm²/s (0,11 %). Das genannte Prüfverfahren wird in der Norm für Dieselkraftstoff und nach derzeitigem Stand in der FAME-Norm vorgeschrieben.

Die kinematische Viskosität ist eine für Rapsöl charakteristische Eigenschaft und wird durch die Zusammensetzung der Fettsäuren bestimmt. Sie ist stark temperatur- und druckabhängig. Die im Vergleich zu Dieselkraftstoff etwa um den Faktor 10 höhere Viskosität von Rapsöl wird bei pflanzenöltauglichen Motoren durch direkte oder indirekte Erwärmung des Rapsölkraftstoffs gesenkt.

Die kinematische Viskosität unterscheidet sich von der dynamischen Viskosität, die zur Beschreibung des Kälteverhaltens, siehe Kapitel 5.2.2.3, S. 116, herangezogen wird. Die dynamische Viskosität ist das Produkt aus kinematischer Viskosität und Dichte der Flüssigkeit. Die Viskosität von Rapsöl kann sich als Folge von Oxidations- und Polymerisationsvorgängen, zum Beispiel während der Lagerung, verändern. Bei der thermischen Polymerisierung, bei Temperaturen über 250 °C, dimerisieren (intermolekular) oder zyklisieren Fettsäuren (intramolekular). Oxidative Polymerisierung tritt auf, wenn Rapsöl unter Luftkontakt (Sauerstoff) hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Hierbei werden einzelne Fettsäuremoleküle über Sauerstoffbrücken intra- oder intermolekular miteinander verknüpft. Danach kann es unter Abspaltung des Sauerstoffs zu Zyklisierung, Dimerisierung und Polymerisierung kommen. Dabei kommt es zu einer Viskositätserhöhung und intensiveren Färbung des Öls. Diese Vorgänge sind zum Beispiel beim Gebrauch von Rapsöl als Frittieröl zu beobachten [18].

Abbildung 32 zeigt die kinematische Viskosität von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Eine Probe eines erucasäurereichen Rapsöls weist im Vergleich zu den anderen Ölproben eine deutlich höhere Viskosität auf. Der Grenzwert wird jedoch von allen untersuchten Proben eingehalten. Rapsöle unterschiedlicher Raffinationsstufen unterscheiden sich nicht in der Viskosität, wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt wurde. Abbildung 1, S. 65 zeigt nahezu deckungsgleiche Kurvenverläufe für die Viskosität von kaltgepresstem Rapsöl, Rapsöl superdegummed (entschleimt) und Rapsöl vollraffiniert bei unterschiedlichen Temperaturen. In Abbildung 33 ist dargestellt, wie sich die kinematische Viskosität von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen ändert. Die Verbindungslinie zwischen den Messpunkten stellt keinen Kurvenverlauf dar, sondern dient lediglich zur übersichtlichen Darstellung der Messergebnisse. Es ist zu erkennen, dass bereits die Zumischung von 10 Masse-% Dieselkraftstoff die kinematische Viskosität von Rapsöl um mehr als 25 % senkt. Die Zumischung von Diesel zu Rapsölkraftstoff wird von einigen Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren zur Verbesserung des Kaltstartverhaltens im Winter empfohlen.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 32: Kinematische Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

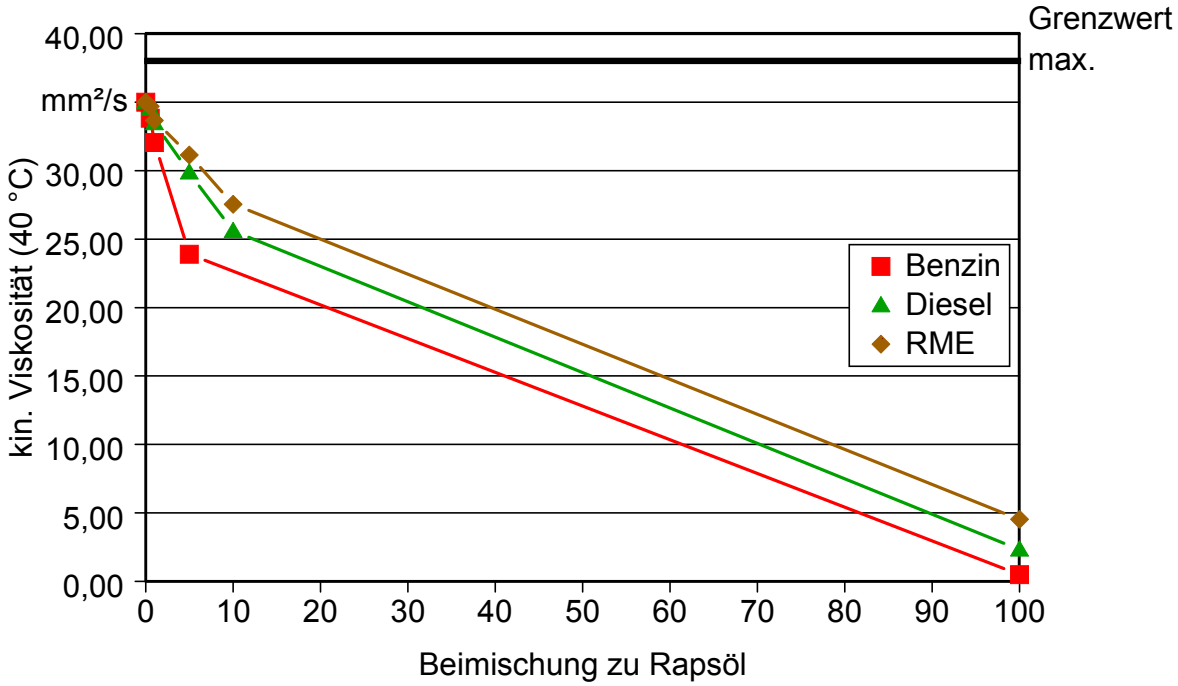


Abbildung 33: Änderung der kinematischen Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsöl durch Zumischung von anderen Kraftstoffen

5.3.5 Kälteverhalten

Die Prüfbedingungen und ein Grenzwert sind noch nicht festgelegt. Der Stand der Arbeiten zur Beschreibung des Kälteverhaltens durch Rotationsviskosimetrie ist in Kapitel 5.2.2.3, S. 116 dargestellt.

5.3.6 Zündwilligkeit (Cetanzahl)

Die Cetanzahl beschreibt die Zündwilligkeit, also die Eigenschaft des Kraftstoffs, eine Selbstzündung einzuleiten. Ein alternatives Prüfverfahren zur Messung der Cetanzahl wird in Kapitel 5.2.2.4, S. 119 vorgestellt.

5.3.7 Koksrückstand

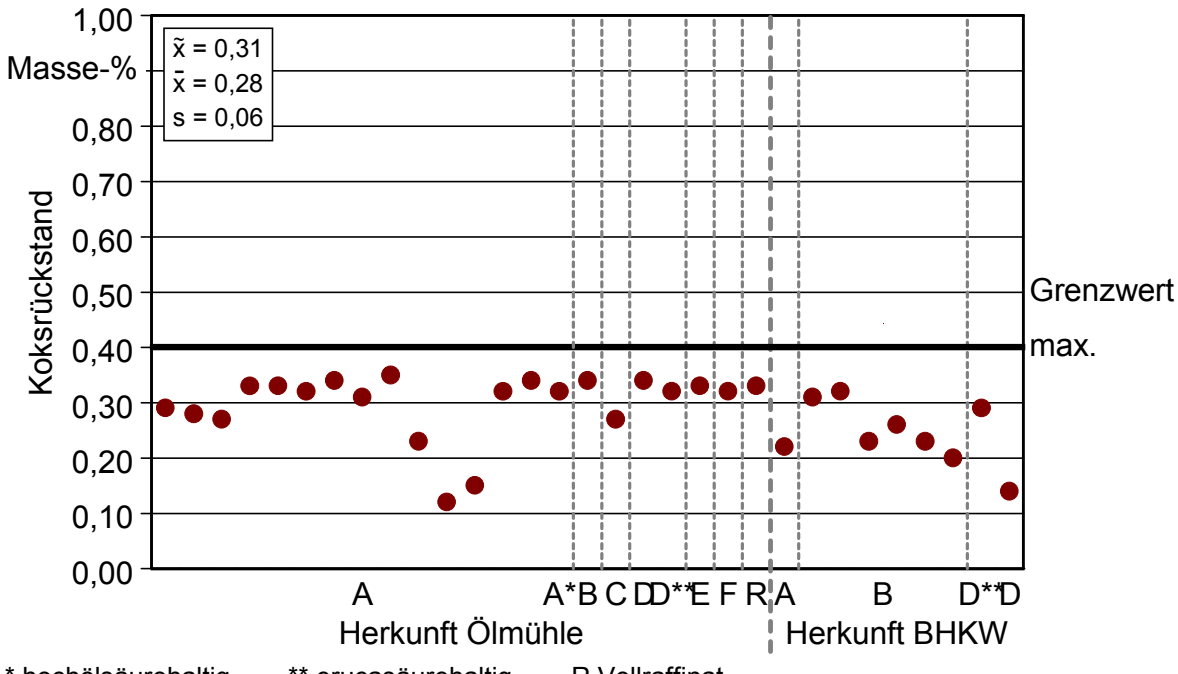
Grenzwert: max.: 0,40 Masse-%
Prüfverfahren: DIN EN ISO 10370 [31]

Bei dem sogenannten Mikroverfahren zur Bestimmung des Koksrückstandes wird eine Ölprobe in einem Glasbecher unter einem Inertgasstrom (Stickstoff) unter festgelegten Bedingungen und bestimmter Zeit auf 500 °C erhitzt. Flüchtige Bestandteile, die sich bei der Verschwelung bilden, werden durch den Stickstoffstrom entfernt. Der zurückbleibende koksartige Rückstand wird ausgewogen. Das Prüfverfahren ist anwendbar für Koksrückstandsmengen von 0,10 % bis 30 % Massenanteil, als Rückstand der Verdampfung beziehungsweise der Pyrolyse der Probe. Bei Proben mit einer Koksrückstandsmenge von mehr als 0,10 % liefert dieses Prüfverfahren gleiche Ergebnisse wie das Conradson-Verfahren (ISO 6615). Aschebildende Bestandteile sind im Prüfergebnis mit enthalten.

Das Prüfverfahren ist auch in der Norm für Dieselkraftstoff und in der geplanten FAME-Norm vorgeschrieben. Die Wiederholbarkeit liegt für den Grenzwert von 0,4 Masse-% bei 0,04 Masse-%, die Vergleichbarkeit bei 0,13 Masse-%.

Der Koksrückstand von Rapsölkraftstoff wird zu den charakteristischen Eigenschaften gezählt. Der Koksrückstand beschreibt die Tendenz eines Kraftstoffs, bei der Verbrennung kohlenstoffhaltige Ablagerungen zu bilden. Organische Nitrate im Kraftstoff können zu besonders hohen Koksrückständen führen.

Abbildung 34 zeigt den Koksrückstand von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert für Rapsölkraftstoff wird von allen Proben eingehalten. Der Median der untersuchten Proben liegt bei 0,31 Masse-%. Bei den Ölproben aus dem Ringversuch, dargestellt in Abbildung 35, zeigt sich, dass der Einfluss von der Ölgewinnungsanlage auf den Koksrückstand gering ist. Die Analysenwerte variieren mit einer Standardabweichung von 0,03 um den Mittelwert von 0,33 Masse-%. Die hergestellten Mischungen von Rapsöl mit bis zu 10 % anderen Kraftstoffen zeigen keine Abweichungen beim Koksrückstand, die über das Intervall der Wiederholbarkeit hinausgehen.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 34: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

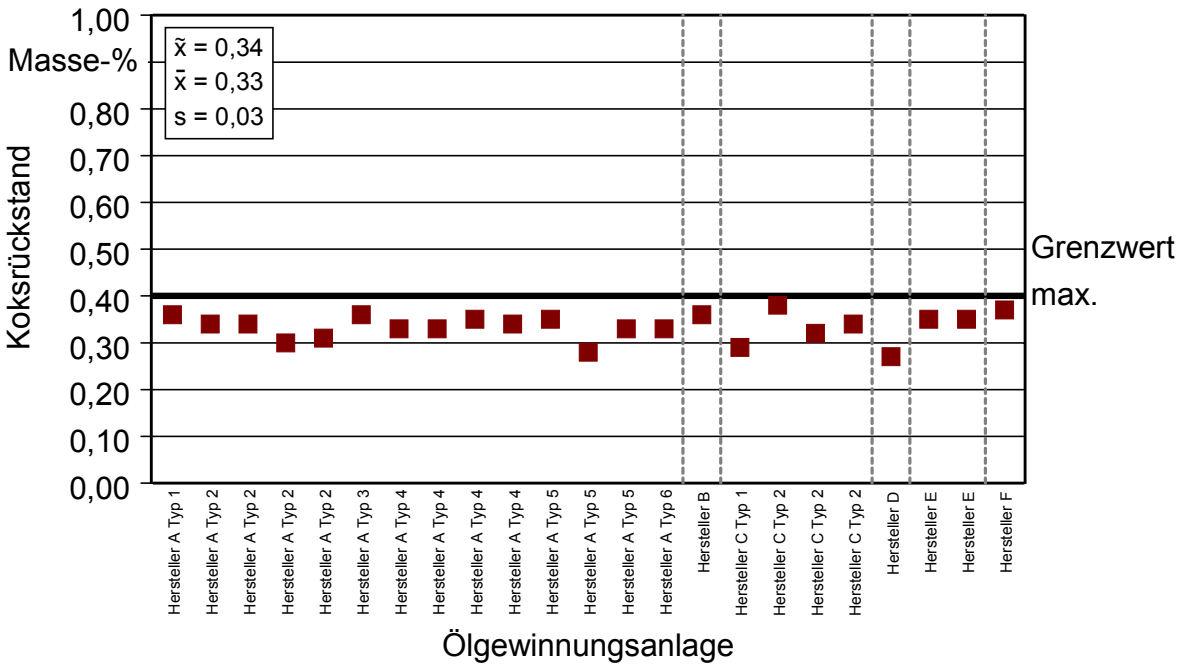


Abbildung 35: Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

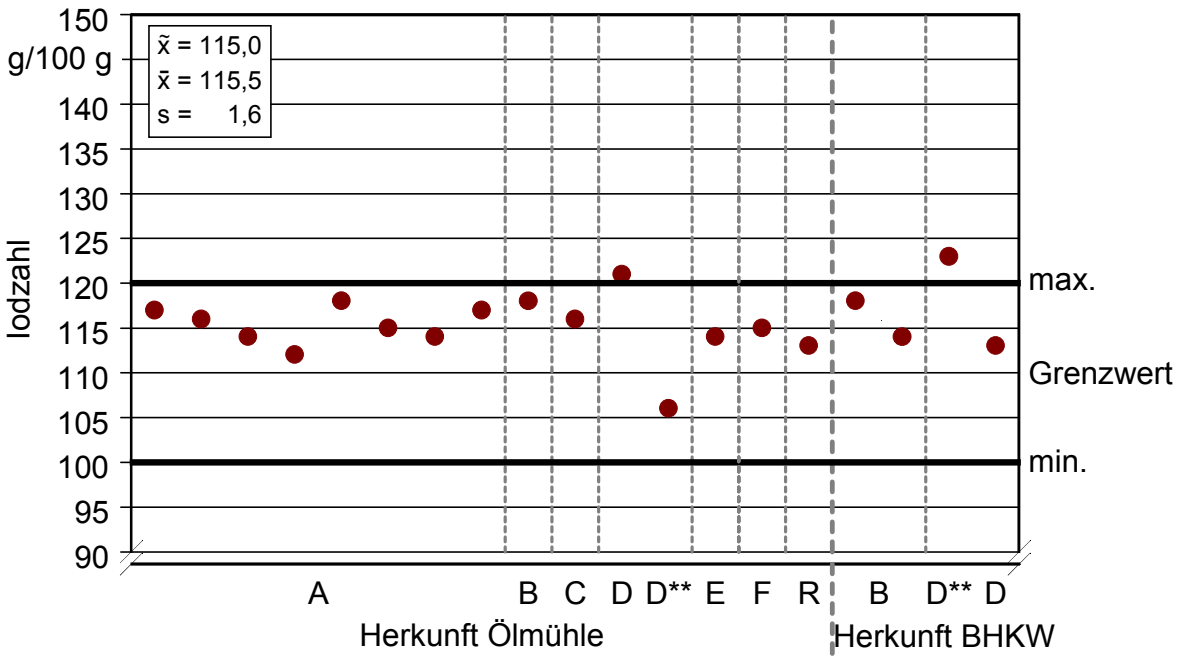
5.3.8 Iodzahl

Grenzwert:	min.:	100 g/100 g
	max.:	120 g/100 g
Prüfverfahren:	DIN 53241-1 [51]	

Bei dem Prüfverfahren handelt es sich um das Verfahren zur Bestimmung der Iodzahl mit Wijs-Lösung. Die Iodzahl gibt darüber Aufschluss, welche Menge Halogen, ausgedrückt in g Iod, an der Probe angelagert wird. Die Iodzahlbestimmung erfolgt durch Titration mit der Wijs-lösung. Die Wiederholbarkeit beträgt 2 g Iod/100 g und die Vergleichbarkeit 5 g Iod/100 g.

Die Iodzahl ist eine für Rapsöl charakteristische Eigenschaft und beschreibt die durchschnittliche Anzahl Doppelbindungen der Fettsäuremoleküle. Eine hohe Anzahl Doppelbindungen verringert die Oxidationsstabilität. Die Iodzahl dient dazu, Vermischungen von Rapsöl mit anderen Pflanzenölen und Fetten auszuschließen.

Abbildung 36 zeigt die Iodzahl von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der maximale Grenzwert wird von zwei Proben überschritten. Der Median der Iodzahl liegt bei 115 g/100 g. BOCKISCH 1993 [18] nennt für die Iodzahl nach Wijs von erucasäurearmem Rapsöl einen Bereich von 110 bis 126 und für erucasäurereiches Rapsöl einen Bereich von 94 bis 120 g/100 g.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 36: Iodzahl (DIN 53241-1) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Von den Rapsölproben der Gruppe III, dargestellt in Abbildung 37, überschreiten drei den maximalen Grenzwert für die Iodzahl und einmal wird der minimale Grenzwert der Iodzahl unterschritten. Der Median der Rapsölproben dieser Versuchsreihe liegt bei 115 g/100 g. Eine Gegenüberstellung der Fettsäuremuster ausgewählter Ölproben zeigt Abbildung 38. Dargestellt sind die Fettsäuremuster der Rapsölproben Wotan 98, Express 99 und der hochölsäurehaltigen Rapsprobe „Hyola 250 kg N“ der Abbildung 37 sowie das Fettsäuremuster der erucasäurehaltigen Rapsölprobe „Herkunft Ölmühle D**“ in Abbildung 36. Eindeutige Zusammenhänge zwischen den analysierten Fettsäuremustern und der gemessenen Iodzahl sind nicht erkennbar.

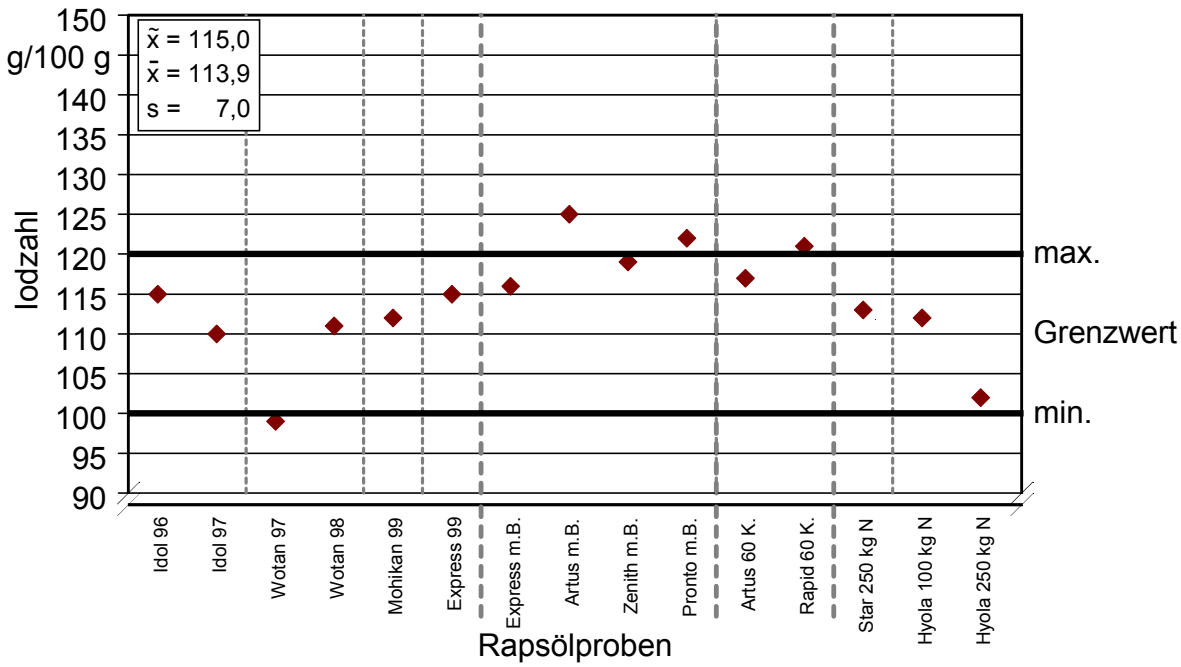


Abbildung 37: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Iodzahl (DIN 53241-1) von Rapsöl

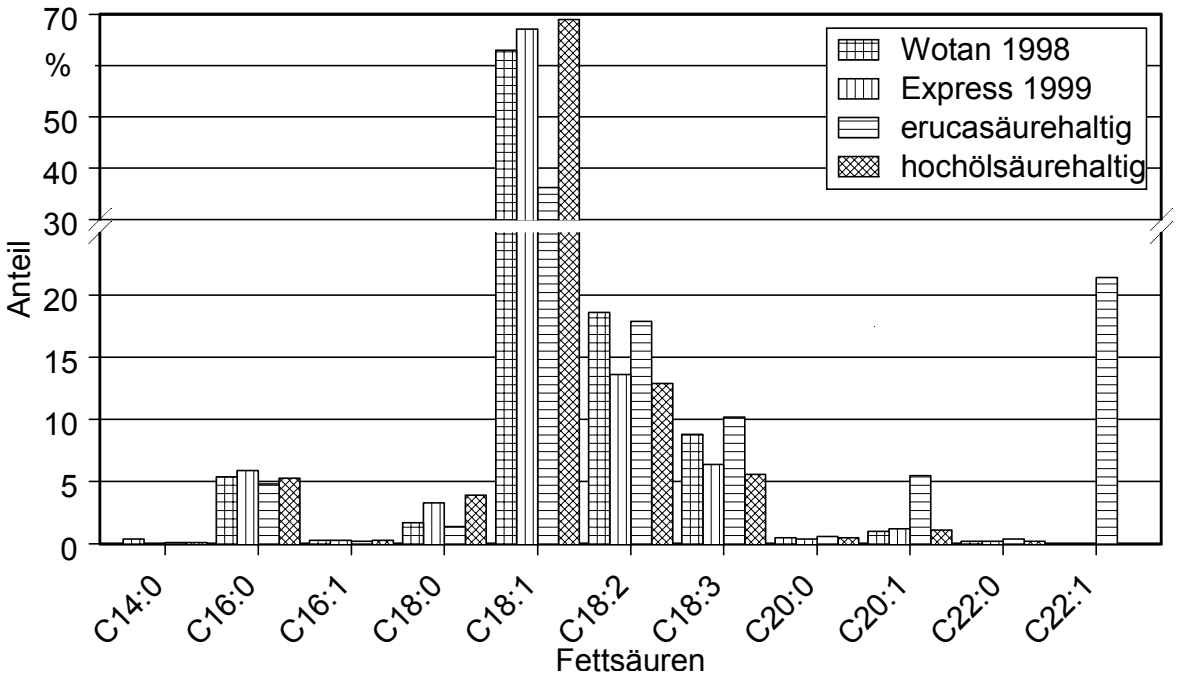


Abbildung 38: Fettsäuremuster (DGF C-VI 10a (81)) ausgewählter Rapsölproben

5.3.9 Schwefelgehalt

Grenzwert: max.: 20 mg/kg
Prüfverfahren: ASTM D5453-93 [3]

Die Messung des Schwefelgehalts nach oben genannter Norm folgt dem Prinzip der Pyrofluoreszenzspektroskopie. Der Messbereich der Methode liegt zwischen 1,0 mg/kg und 8000 mg/kg Schwefel. Die Wiederholbarkeit beträgt für einen Schwefelgehalt von 20 mg/kg 1,2 mg/kg und die Vergleichbarkeit 3,5 mg/kg.

Der Schwefelgehalt ist eine für Rapsöl charakteristische Eigenschaft und hat aus Umweltgesichtspunkten (Emissionen) und in seiner Wirkung als Katalysatorgift besondere Bedeutung. Der natürlicherweise geringe Schwefelgehalt in Rapsölkraftstoff ist als Vorteil gegenüber Dieselkraftstoff zu werten.

Abbildung 39 zeigt den Schwefelgehalt von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert wird von allen Proben eingehalten. Der Median liegt bei 3,0 mg/kg. Bei den Sorten Star und Hyola in Abbildung 40 zeigt sich tendenziell, dass mit zunehmender Stickstoffdüngung der Schwefelgehalt im Rapsöl zunimmt. Die Schwefelgehalte in den Rapsölproben liegen jedoch weit unter dem Grenzwert; der Median beträgt 5,0 mg/kg.

Trotz der analysierten geringen Schwefelgehalte in den Rapsölkraftstoffproben wurde nicht ein Grenzwert von 10 mg/kg sondern von 20 mg/kg festgelegt. Es wird vermutet, dass zukünftig, durch den Rückgang des Schwefeleintrags in den Boden durch sauren Regen, beim Rapsanbau vermehrt Schwefel gedüngt werden muss. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch verstärkte Schwefeldüngung der Schwefelgehalt im Rapsöl gegebenenfalls ansteigt. Der Schwefelgehalt im Rapsölkraftstoff muss zukünftig weiter beobachtet werden.

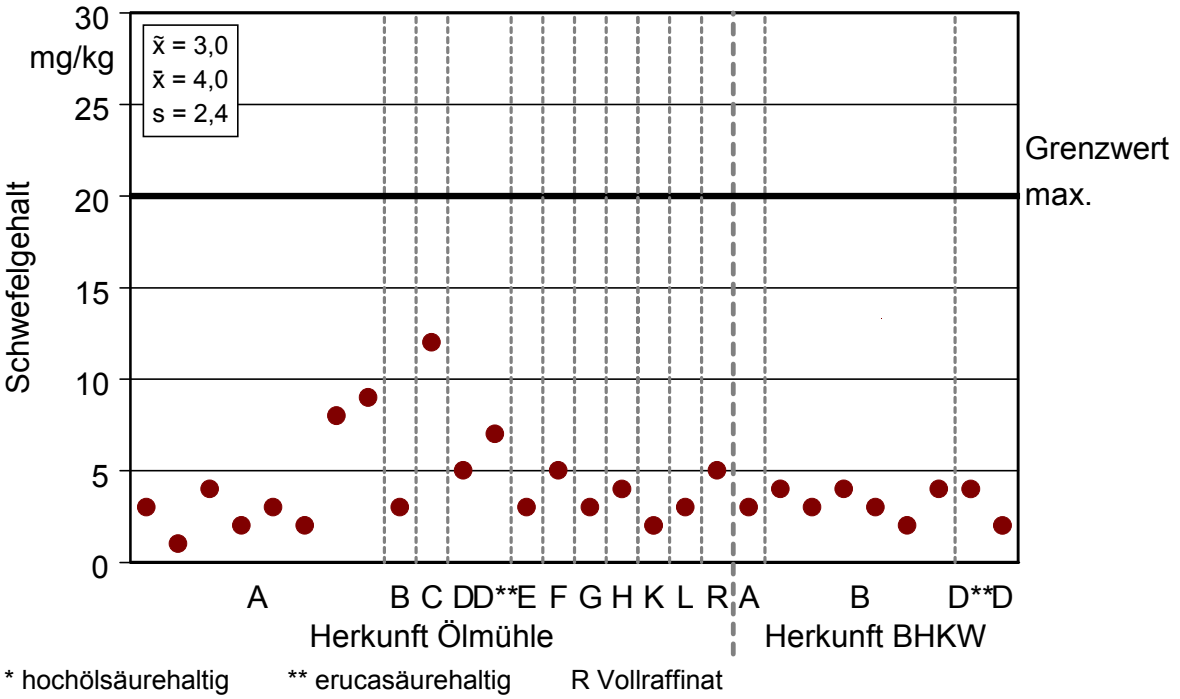


Abbildung 39: Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

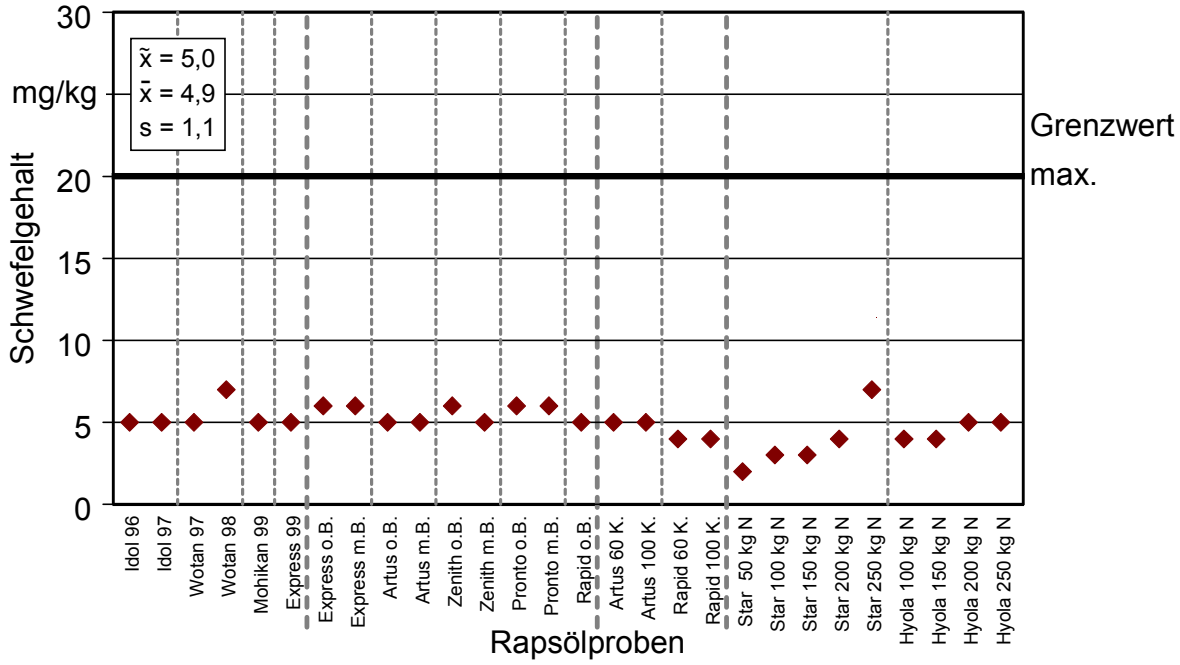


Abbildung 40: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsöl

5.3.10 Gesamtverschmutzung

Grenzwert: max.: 25 mg/kg
Prüfverfahren: DIN EN 12662 [41]

Beim Prüfverfahren DIN EN 12662 wird zur Bestimmung der Gesamtverschmutzung (Verschmutzung) ein Probenteil über einen getrockneten und gewogenen Membranfilter mit einer mittleren Porenweite von 0,8 µm filtriert. Der Filter und der Filterrückstand werden mit einem Lösungsmittel gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Massendifferenz entspricht der Gesamtverschmutzung. Der Unterschied zwischen zwei Ergebnissen von demselben Beobachter dürfen auf Dauer nur in einem von zwanzig Fällen 10 % (relativ) des Mittelwerts überschreiten, bei unabhängigen Ergebnissen in einem von zwanzig Fällen 30 % (relativ) des Mittelwertes überschreiten. Das Prüfverfahren findet auch in der Diesel- und der geplanten FAME-Norm Anwendung.

Die Gesamtverschmutzung von Rapsölkraftstoff ist eine variable Eigenschaft und starken Schwankungen unterworfen. Der Hauptanteil der Gesamtverschmutzung stammt aus Rapskornbestandteilen, die bei der Pressung in das Öl gelangen und durch das Reinigungsverfahren nicht abgetrennt wurden. Die Gesamtverschmutzung stellt ein sehr wichtiges Qualitätskriterium für die Nutzung von Kraftstoffen dar. Der Grenzwert lehnt sich an die Vorgaben aus der Norm für Dieselkraftstoff und der geplanten FAME-Norm an.

Abbildung 41 zeigt die Gesamtverschmutzung von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert wird von vielen Proben überschritten. Frühere Untersuchungen zeigen aber, dass der Grenzwert durchaus eingehalten werden kann. Bei der Lagerung von Kraftstoff sedimentieren die Feststoffpartikel, so dass Oberschichtproben häufig eine geringere Gesamtverschmutzung aufweisen als zum Beispiel Allschichtenproben. Beim Ölgewinnungsverfahren in dezentralen Anlagen ist die Ölreinigung zu optimieren. Sicherheitsfilter mit definierter Porenweite können zur Qualitätssicherung beitragen.

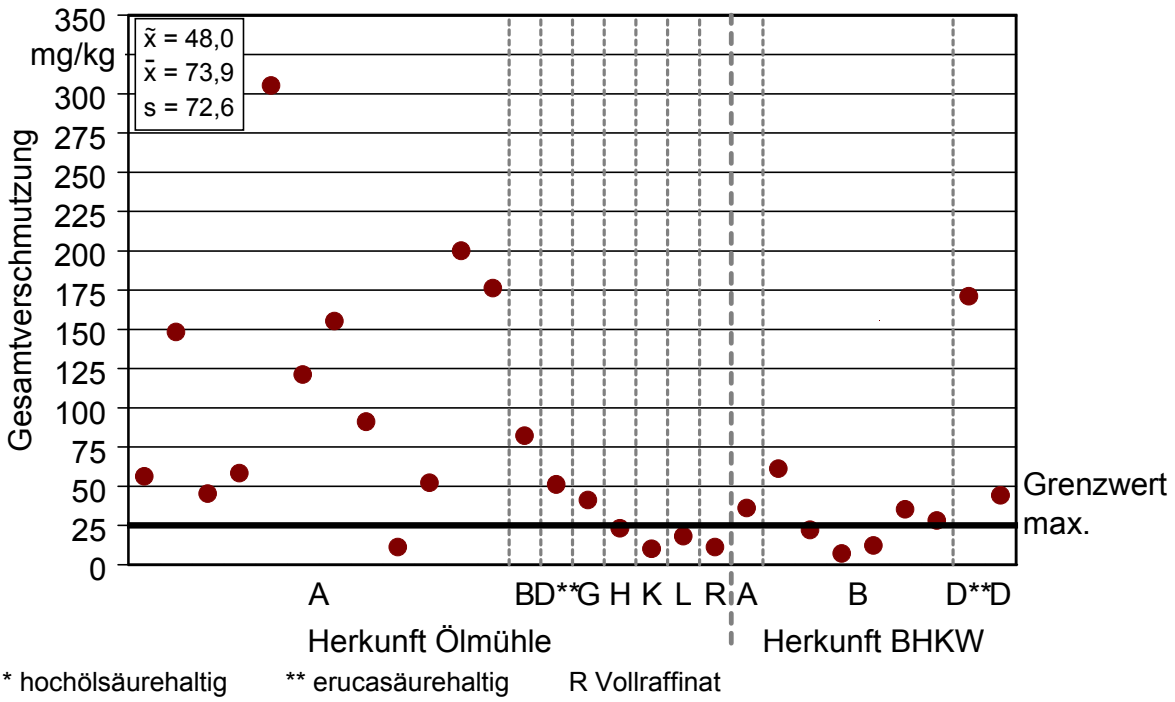


Abbildung 41: Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

5.3.11 Neutralisationszahl

Grenzwert: max.: 2,0 mg KOH/g

Prüfverfahren: DIN EN ISO 660 [26]

Die Neutralisationszahl oder Säurezahl gibt die Menge an Kaliumhydroxid in Milligramm an, die zur Neutralisierung der in 1 g Probe vorkommenden freien Fettsäuren erforderlich ist. Zur Bestimmung der Neutralisationszahl wird die Ölprobe in einem Lösungsmittel gelöst und mit einer Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxid unter Verwendung eines Indikators titriert. Die Wiederholbarkeit wird mit 3 % angegeben, die Vergleichbarkeit mit 15 %. Der Kennwert Säurezahl und das oben genannte Prüfverfahren sollen auch in die FAME-Norm aufgenommen werden.

Die Neutralisationszahl von Rapsölkraftstoff ist eine variable Eigenschaft. Sie wird beeinflusst zum Beispiel durch die Lagerbedingungen der Saat und des Öls. Die Neutralisationszahl ist ein Maß für den Anteil freier Fettsäuren im Öl und lässt Rückschlüsse auf den Fortgang der Ölalterung, zum Beispiel durch hydrolytische Spaltung, zu.

Hydrolytische Spaltung setzt bei Vorhandensein von Mikroorganismen oder Enzymen und Wasser ein und kann bereits in der Ölsaat auftreten. Kurzkettige Fettsäuren werden am Glycerid leichter abgespalten als langkettige Fettsäuren.

Abbildung 42 zeigt die Neutralisationszahl von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Wie der Median von 0,96 mg KOH/g zeigt, ist der Grenzwert von 2,0 mg KOH/g gut einzuhalten. Auffällig sind die hohen Werte für die Neutralisationszahl bei den Rapsölproben aus den Ölmühlen G und D. Die erucasäurehaltige Ölprobe D** weist von den untersuchten Proben die höchste, das Rapsölvollraffinat R die niedrigste Neutralisationszahl auf. Beide Rapsölproben aus dem Blockheizkraftwerk D überschreiten den Grenzwert. Diese Proben wurden aus dem beheizten Tagestank des Blockheizkraftwerks entnommen und waren vermutlich durch die hohen Lagertemperaturen einer beschleunigten Alterung unterworfen oder der Rapsölkraftstoff wies bereits ab Ölmühle D eine erhöhte Neutralisationszahl auf. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Werte für die Oxidationsstabilität dieser beiden Ölproben, dargestellt in Abbildung 45, S. 148.

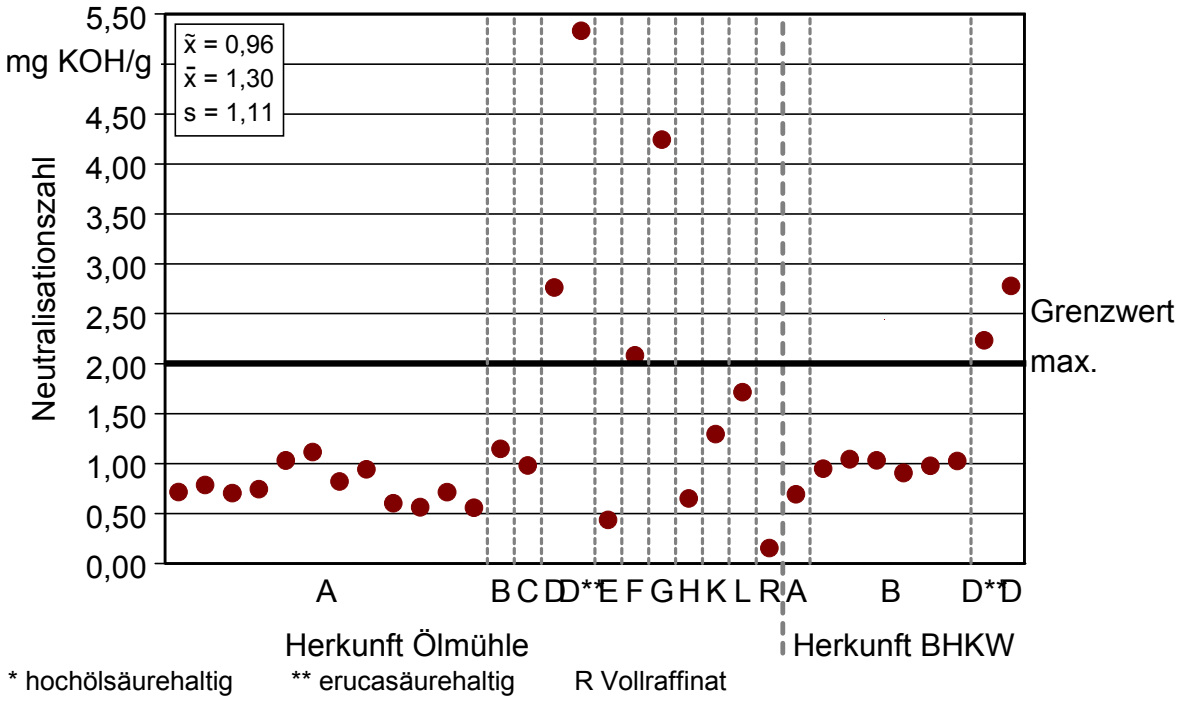


Abbildung 42: Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

In Abbildung 43 ist der Einfluss von Sorte und Anbau auf den Kennwert Neutralisationszahl dargestellt. Bei den Winterrapssorten der Behandlungsstufen mit und ohne zusätzlichen Pflanzenschutz und Blattdüngung (m.B. und o.B.) besteht offensichtlich die Tendenz, dass sich eine zusätzliche Blattdüngung positiv auf die Ausreifung und damit auf den Gehalt freier Fettsäuren auswirkt. Auch die geringere Saatdichte bei dem Anbauversuch mit den Sorten Artus und Rapid zeigt eine günstige Wirkung auf die Neutralisationszahl. Rapsöle aus den Sommerrapssorten Star und Hyola weisen insgesamt eine niedrigere Neutralisationszahl als die Winterrapssorten auf.

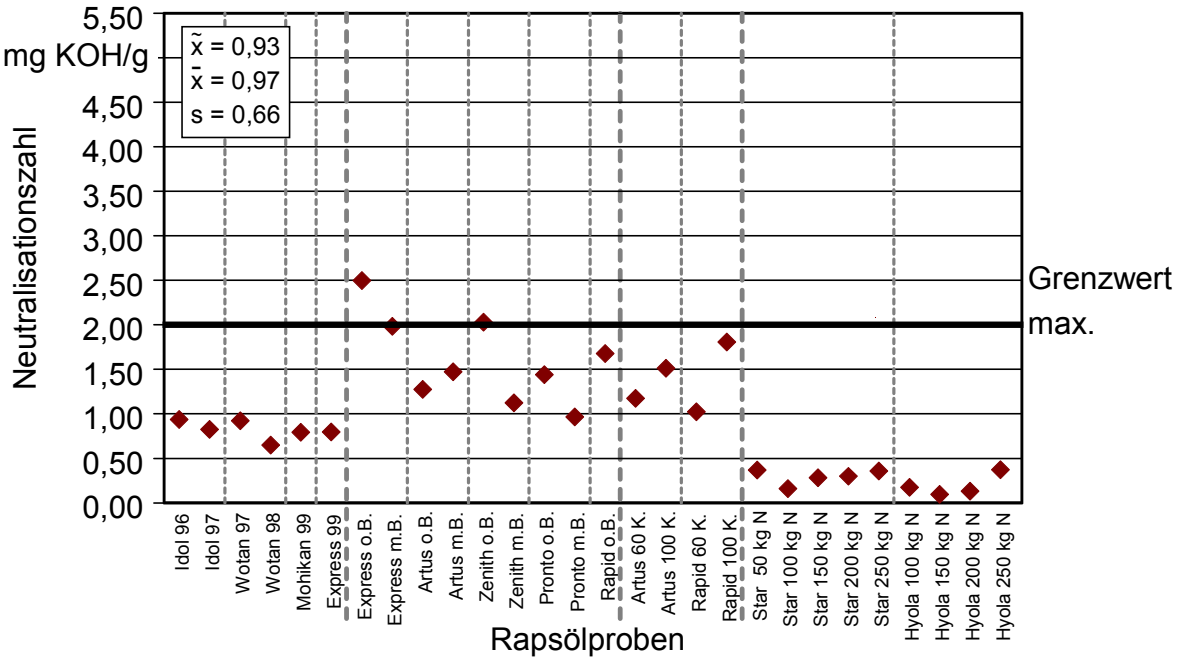


Abbildung 43: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsöl

Abbildung 44 zeigt, dass der Grenzwert von den Rapsölproben aus dem Ringversuch nicht eingehalten wird. Es ist zu beachten, dass die Werte für die Neutralisationszahl dieser Proben nach DIN 51558-1 [43] bestimmt worden sind und eventuell nicht direkt mit den Analysewerten nach DIN EN ISO 660 vergleichbar sind. Ursache für die hohen Neutralisationszahlen dieser Rapsölproben ist vermutlich, dass das Öl bis zur Analyse als ungereinigtes Öl in die Probengefäße abgefüllt und somit das Öl zusammen mit dem Sediment gelagert wurde. Die Bestimmung erfolgte an einer Ölprobe entnommen aus dem Überstand. Im Sediment vorhandene Enzyme aus den Samenbestandteilen beschleunigen die Ölalterung und erhöhen den Anteil freier Fettsäuren im Öl.

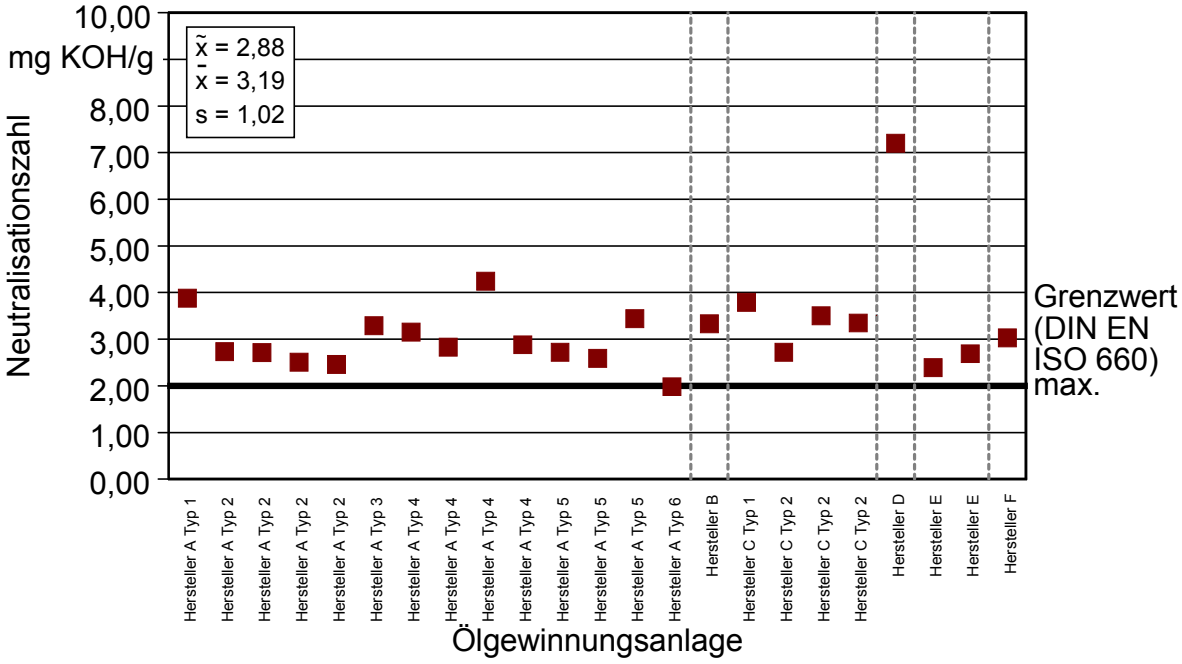


Abbildung 44: Neutralisationszahl (DIN 51558-1) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

5.3.12 Oxidationsstabilität (110 °C)

Grenzwert: 5,0 h
Prüfverfahren: ISO 6886 [76]

Das Prüfverfahren ISO 6886 dient zur Bestimmung der Oxidationsstabilität von tierischen und pflanzlichen Fetten und Ölen. Der Kennwert Oxidationsstabilität ist auch in der geplanten Anforderungsnorm für FAME aufgenommen. Zur Messung der Oxidationsstabilität wird ein gereinigter Luftstrom in einem verschlossenen Gefäß durch die Ölprobe geleitet, die auf 110 °C, siehe Kapitel 5.2.2.1, S. 108, erwärmt ist. Die flüchtigen Zersetzungsprodukte, die durch die Oxidation freigesetzt werden, werden zusammen mit der Luft in ein Gefäß mit entmineralisiertem oder destilliertem Wasser überführt. Das Gefäß ist mit einer Elektrode zur Messung der Leitfähigkeit ausgestattet. Gemessen wird das Ende der Induktionsperiode, der Moment, wenn die Leitfähigkeit schnell ansteigt. Dieser plötzliche Anstieg wird verursacht durch die Spaltung flüchtiger Carboxylsäuren, die durch den Oxidationsvorgang entstehen und im Wasser adsorbiert werden.

Die Oxidationsstabilität von Pflanzenölen ist vor allem von den Lagerbedingungen, aber auch vom Fettsäuremuster abhängig. Öle mit einem hohen Anteil ungesättigter Fettsäuren sind oxidationsanfälliger als Öle mit einem geringen Anteil. Die Dauer der Induktionsperiode und die relative Oxidationsgeschwindigkeit verschiedener Fettsäuren zeigt Tabelle 25. Es ist zu beachten, dass die in Tabelle 25 dargestellten Werte für die Dauer der Induktionsperiode nicht vergleichbar sind mit Analysenwerten, die nach ISO 6886 ermittelt wurden.

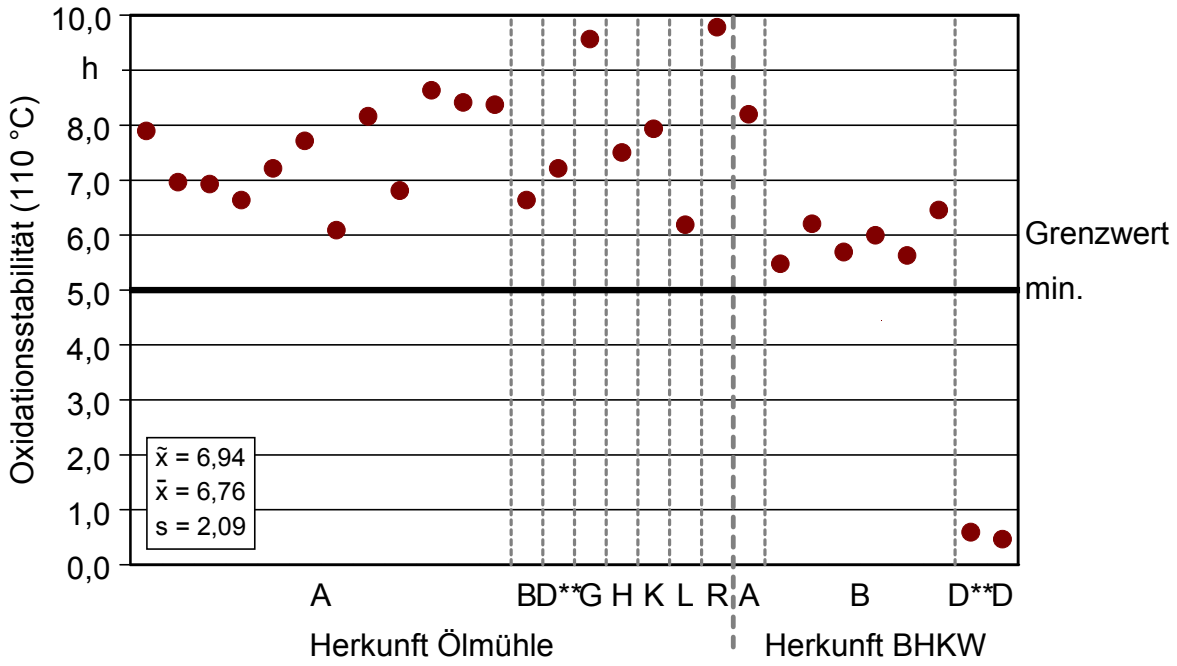
Tabelle 25: Induktionsperiode und relative Oxidationsgeschwindigkeit von Fettsäuren bei 25 °C nach BELITZ (1992) [15]

Fettsäure		**Zahl der Allylgruppen**	**Induktionsperiode h**	**relative Oxidationsgeschwindigkeit**
Stearinsäure	C18:0	0	—	1
Ölsäure	C18:1 (9)	1	82	100
Linolsäure	C18:2 (9, 12)	2	19	1200
Linolensäure	C18:3 (9, 12, 15)	3	1,34	2500

Die Oxidationsstabilität wird negativ beeinflusst zum Beispiel durch die Lagerung der Saat und des Öls bei hohen Temperaturen, durch Lichteinwirkung auf das Öl, durch Wasser und durch katalytisch wirkende Metalle, zum Beispiel Kupfer. Dadurch können Oxidations- und Polymerisationsvorgänge einsetzen.
Die Autoxidation ist eine radikalische Kettenreaktion und läuft nach Ablauf der Induktionsperiode zum Teil sehr schnell ab. Dabei entstehen Hydroperoxide, die weiter zu Aldehyden, Ketonen und Fettsäuren reagieren. Pflanzliche Öle sind von Natur aus vor Autoxidation durch Antioxidantien im Öl, zum Beispiel Tocopherole, geschützt. Andere natürliche Antioxidantien wie zum Beispiel Carotinoide können jedoch bei Lichteinwirkung prooxidativ wirken [15] [18].

Die Oxidationsstabilität ist ein Maß für die Voralterung des Rapsölkraftstoffs und ist eine Kenngröße für eventuelle Wechselwirkungen zwischen dem Kraftstoff und dem Motorenöl. Bei der Autoxidation entstehende Ketone und Aldehyde im Rapsöl beeinflussen möglicherweise das Emissionsverhalten pflanzenöltauglicher Motoren.

Abbildung 45 zeigt die Oxidationsstabilität bei 110 °C von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert von 5 h wird sehr gut eingehalten, wie der Median mit 6,94 h bestätigt. Lediglich die zwei Rapsölproben D und D**, Herkunft BHKW, weisen eine sehr geringe Oxidationsstabilität auf. Wie bereits in Kapitel 5.3.11 erwähnt, stammen diese Proben aus einem beheizten Kraftstofftank. Die hohen Lagertemperaturen haben vermutlich die Alterung des Öles beschleunigt. Die höchste Oxidationsstabilität weist das Vollraffinat R auf.



* hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 45: Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Tendenziell scheinen die Rapssorten Einfluss auf die Oxidationsstabilität der Öle zu nehmen. Die Oxidationsstabilität der Öle aus Sommerrapssorten ist höher als die der Öle aus Winterrapssorten. Die etwa einen Monat kürzere Lagerdauer der Sommerrapssorten dürfte diesen Zusammenhang nicht ursächlich beeinflusst haben. Möglicherweise nimmt die Oxidationsstabilität mit gesteigerter Stickstoffdüngung ab. In Abbildung 46 ist dargestellt, wie sich verschiedene Rapssorten in ihrer Auswirkung auf die Oxidationsstabilität des Rapsöls unterscheiden. Durch Zumischung von RME und Dieselkraftstoff zu Rapsölkraftstoff wird die Oxidationsstabilität der Kraftstoffmischung deutlich beeinträchtigt. Durch die Zumischung von 10 % RME sank die Oxidationsstabilität von 6,8 h auf 5,0 h; die Beimischung von 10 % Dieselkraftstoff hatte einen Rückgang der Oxidationsstabilität auf 5,4 h zur Folge.

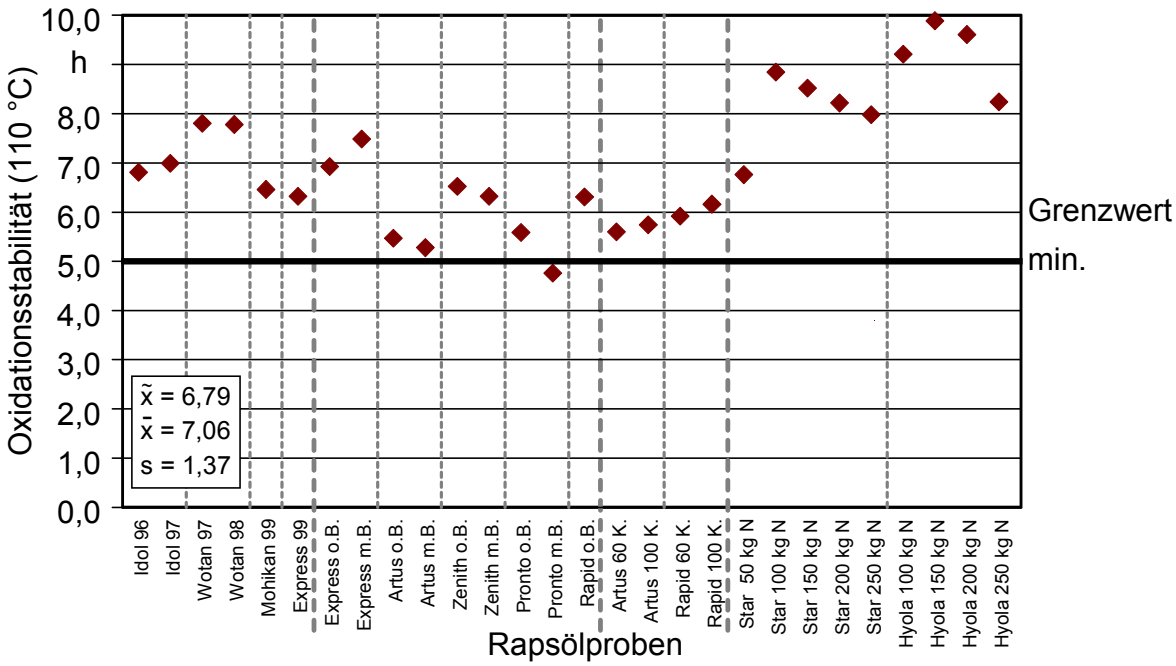


Abbildung 46: Einfluss von Sorte und Anbau auf die Oxidationsstabilität (ISO 6886) von Rapsöl

5.3.13 Phosphorgehalt

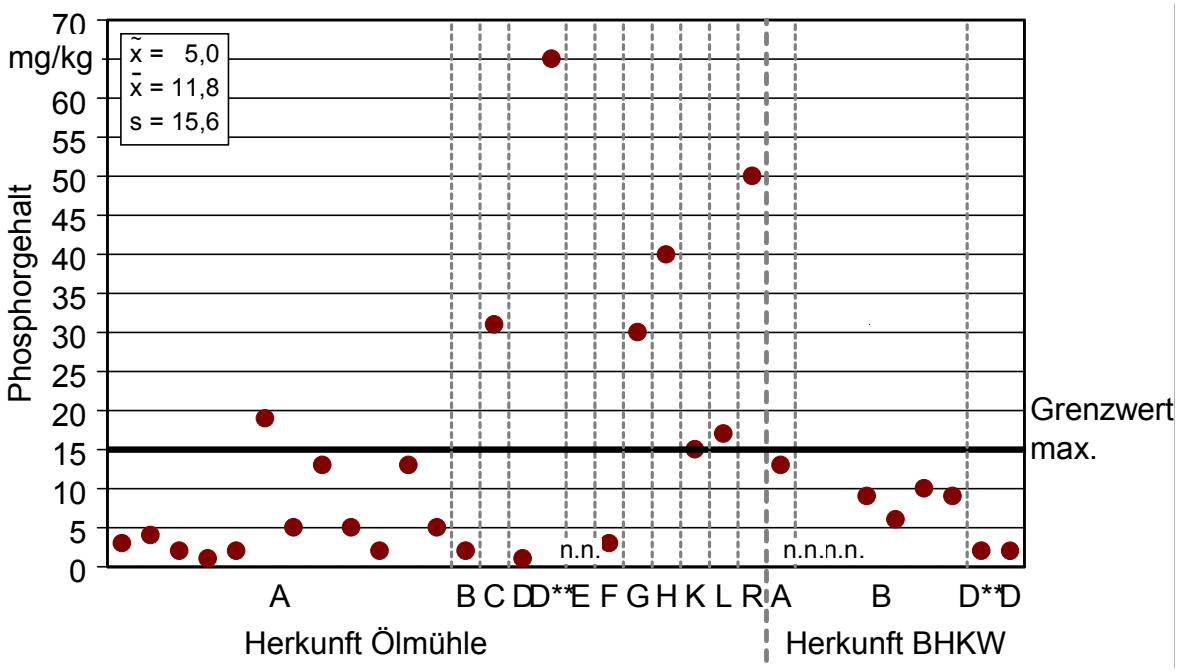
Grenzwert: max.: 15 mg/kg

Prüfverfahren: ASTM D3231-99 [5]

Zur Messung des Phosphorgehalts in Rapsöl wird der organische Anteil in der Probe durch starke Erhitzung in Gegenwart von Zinkoxid aufgeschlossen. Der Rückstand wird in schwefliger Säure gelöst, Ammoniummolybdat und Hydraziniumsulfat werden hinzugegeben. Spektralphotometrisch wird die Adsorption am Molybdänblau-Komplex gemessen, die proportional zur Phosphorkonzentration in der Probe verläuft. Im Prüfverfahren ASTM D3231-99 wird für den Phosphorgehalt die Einheit mg/l verwendet. Für Rapsölkraftstoff wird die gebräuchlichere Einheit mg/kg angegeben. Der Messbereich des Prüfverfahrens liegt zwischen 0,2 mg/l und 40 mg/l. Die Wiederholbarkeit beträgt für den Grenzwert 1,05 mg/l, die Reproduzierbarkeit 1,95 mg/l. In der geplanten FAME-Norm erfolgt die Bestimmung von Phosphor nach der Methode NF T60-705 mit ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometry).

Der Phosphorgehalt von Rapsölkraftstoff ist eine variable Eigenschaft. Er wird beeinflusst durch Prozessparameter bei der Ölgewinnung [119]. Ein hoher Phosphorgehalt hat negative Auswirkungen auf die motorische Verbrennung durch die Bildung von Ablagerungen. Außerdem ist Phosphor ein Katalysatorgift.

Abbildung 47 zeigt den Phosphorgehalt von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Phosphorgehalt schwankt mit der hohen Standardabweichung von 15,6 um den Mittelwert von 11,8 mg/kg. Der Median liegt bei 5,0 mg/kg. Dies verdeutlicht, dass der Grenzwert von 15 mg/kg von der Mehrzahl der Proben eingehalten wird, jedoch von wenigen Proben deutlich überschritten wird. Bei drei Proben ist ein Phosphorgehalt im Öl nicht nachweisbar.



n.n.: nicht nachweisbar * hochölsäurehaltig ** erucasäurehaltig R Vollraffinat

Abbildung 47: Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

In Abbildung 48 ist der Einfluss von Sorte und Anbau auf den Phosphorgehalt dargestellt. Deutliche Sortenunterschiede lassen sich nicht erkennen. Bei den zwei Messwerten, die über 40 mg/kg aufweisen, wurde die Analyse wiederholt, um einen Analysefehler auszuschließen. Diese beiden hohen Phosphorwerte sind nicht erklärbar. Der Median von 8,0 mg/kg der Proben aus den Anbauversuchen zeigt, dass der Grenzwert gut einhaltbar ist.

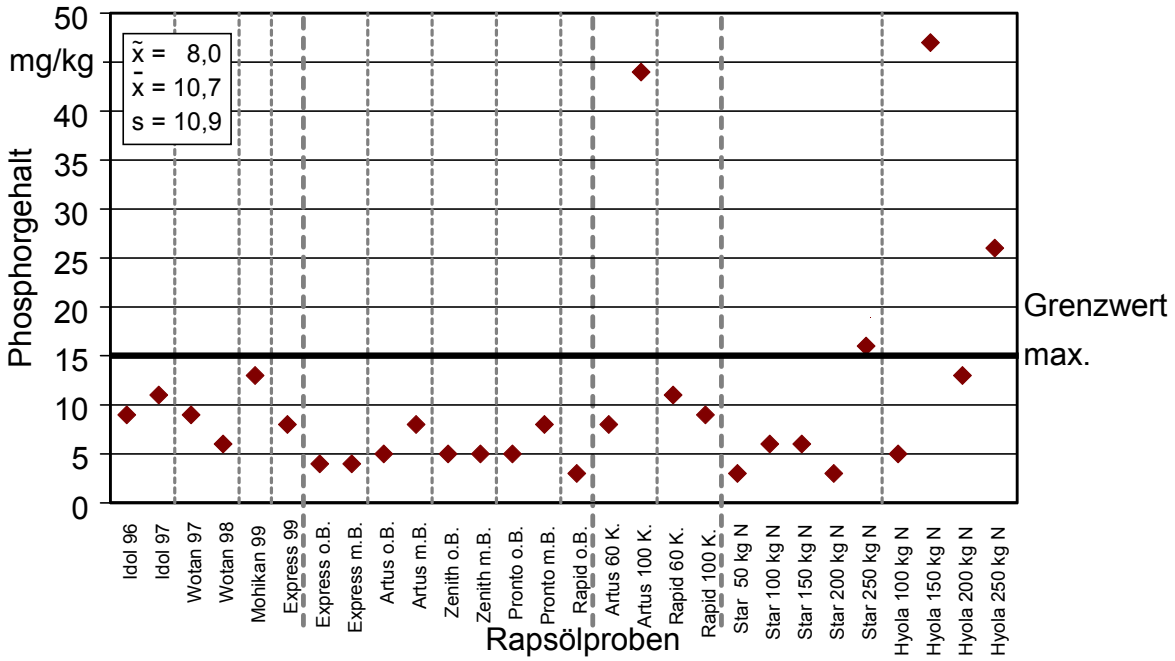
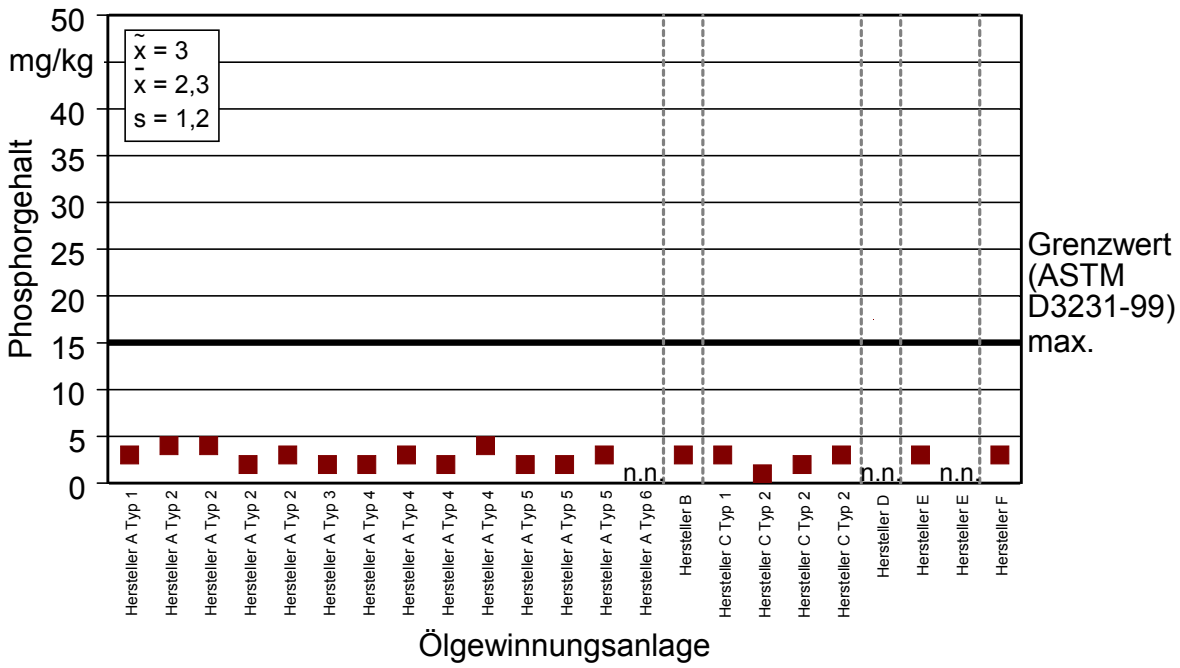


Abbildung 48: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsöl

Auf sehr niedrigem Niveau liegen die Phosphorgehalte der Rapsölproben aus dem Ringversuch, dargestellt in Abbildung 49. Es ist zu beachten, dass zur Bestimmung des Phosphorgehalts dieser Proben das Prüfverfahren DIN 51363-1 [38] angewandt wurde.



n.n.: nicht nachweisbar

Abbildung 49: Phosphorgehalte (DIN 51363-1) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

5.3.14 Aschegehalt

Grenzwert: max.: 0,01 Masse-%

Prüfverfahren: DIN EN ISO 6245 [30]

Das genannte Prüfverfahren ist anwendbar zur Bestimmung der Oxidasche in Masseanteilen von 0,001 % bis 0,180 %. Die Rapsölprobe wird in einem Gefäß angezündet und abgebrannt, bis nur noch Asche und Kohlenstoff zurückbleiben. Der kohlenstoffhaltige Rückstand wird in einem Muffelofen bei 775 °C verascht und ausgewogen. Die Wiederholbarkeit liegt im Bereich des Grenzwertes bei 0,003 Masse-%, die Vergleichbarkeit bei 0,005 Masse-%. Der Kennwert und das Prüfverfahren wird auch in der Norm für Dieselkraftstoff vorgeschrieben. In der geplanten FAME-Norm wird als Kennwert die Sulfatasche und das Prüfverfahren ISO 3987 [74] angegeben. Der Grenzwert von 0,01 Masse-% lehnt sich an den Grenzwert aus der Norm für Dieselkraftstoff an.

Die Asche von Rapsölkraftstoff ist eine variable Eigenschaft. Sie beschreibt den anorganischen Rückstand, der nach dem Veraschen des Öls zurückbleibt.

Abbildung 50 zeigt die Aschegehalte von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert wird von drei Proben überschritten. Bei drei anderen Proben liegt der Aschegehalt unter der Nachweisgrenze. Der Median liegt bei 0,004 Masse-%. Bei den Rapsölproben aus dem Ringversuch, dargestellt in Abbildung 51, liegt der Median ebenfalls bei 0,004 Masse-%. Keine dieser Rapsölproben überschreitet den Grenzwert von 0,01 Masse-%.

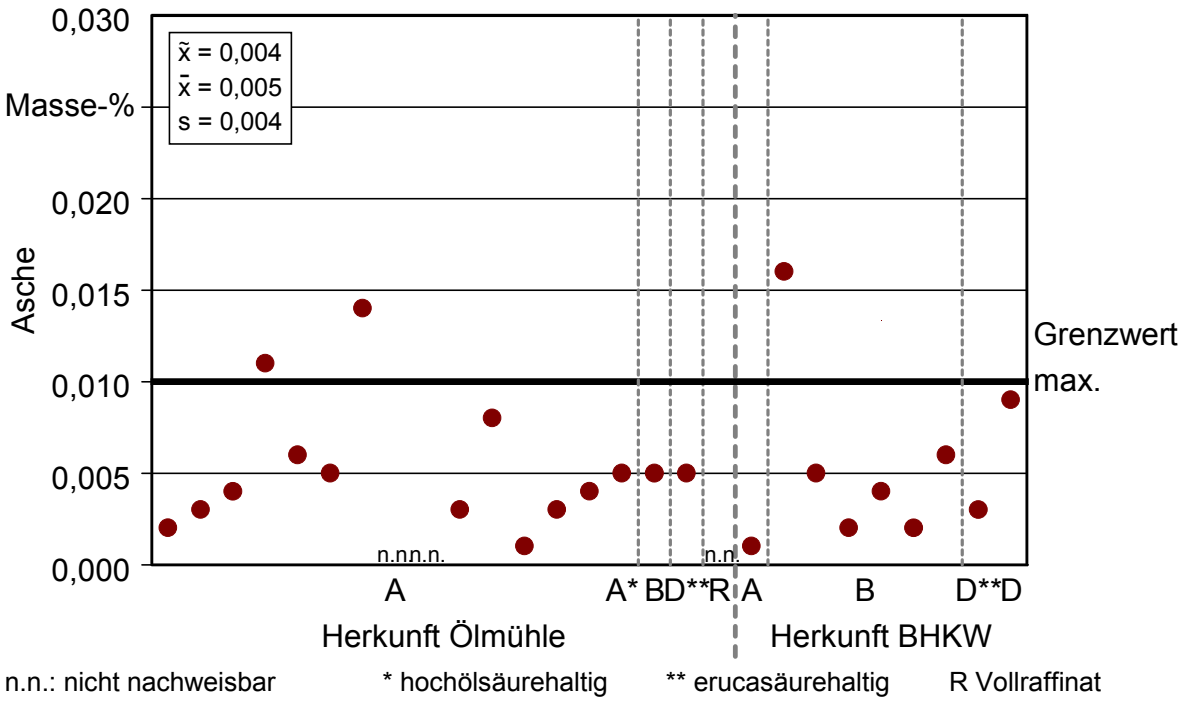


Abbildung 50: Aschegehalt (DIN EN ISO 6245) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

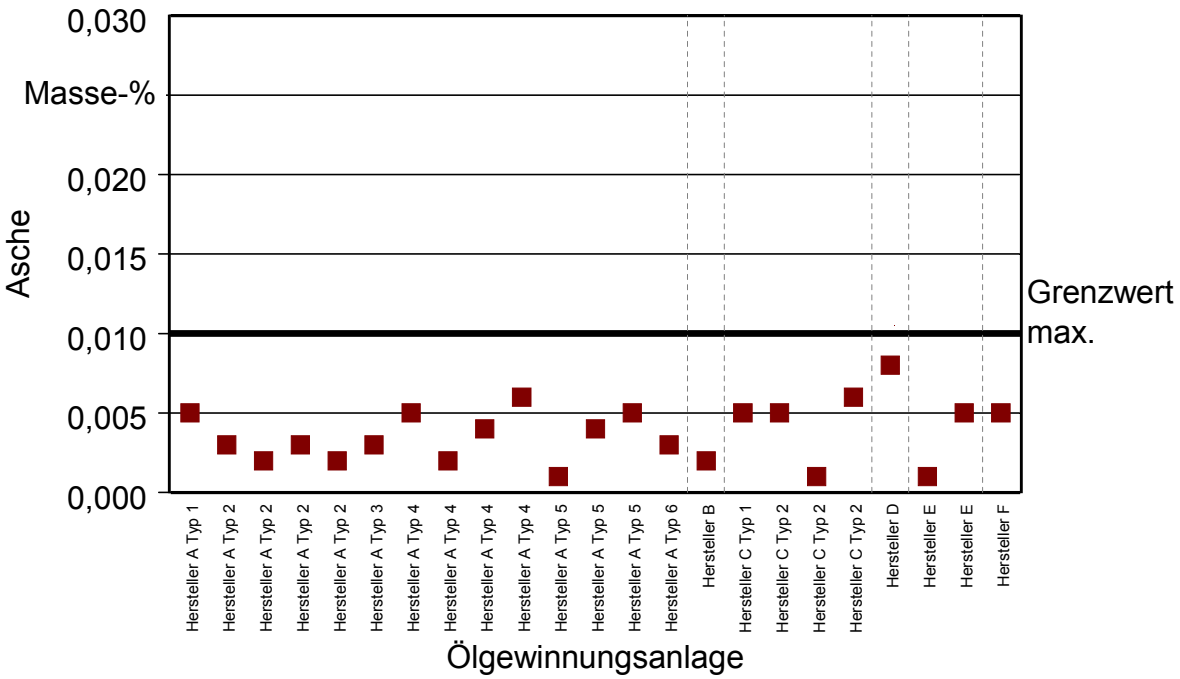


Abbildung 51: Aschegehalte (DIN EN ISO 6245) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

5.3.15 Wassergehalt

Grenzwert: max.: 0,075 Masse-%

Prüfverfahren: pr EN ISO 12937 [77]

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt nach der Coulometrischen Karl-Fischer-Titrations-Methode. Der Anwendungsbereich des Prüfverfahrens liegt zwischen 0,003 Masse-% und 0,100 Masse-%. Zur Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit des Prüfverfahrens sind derzeit noch keine Daten bekannt. Das Prüfverfahren ist sowohl in der Norm für Dieselkraftstoff als auch in der geplanten FAME-Norm vorgeschrieben.

Der Wassergehalt von Rapsölkraftstoff ist eine variable Eigenschaft. Er wird beeinflusst zum Beispiel durch den Zustand der verarbeiteten Saat sowie Lager- und Transportbedingungen des Öls. In Gegenwart von Wasser kann bei Vorhandensein von Mikroorganismen oder Enzymen Hydrolyse einsetzen, und Oxidationsvorgänge können beschleunigt ablaufen. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt die Mikroorganismenaktivität. Die Löslichkeit für Wasser in Fett bei 20 °C beträgt

ca. 0,1 % [18]. Die Löslichkeit von Wasser in Rapsöl bei 30 °C liegt nach eigenen Untersuchungen bei ca. 0,1 %.

Abbildung 52 zeigt den Wassergehalt von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft. Der Grenzwert wird von allen Proben eingehalten. Den niedrigsten Wassergehalt weist das Rapsölvollraffinat R auf. Der Median liegt bei 0,058 Masse-%.

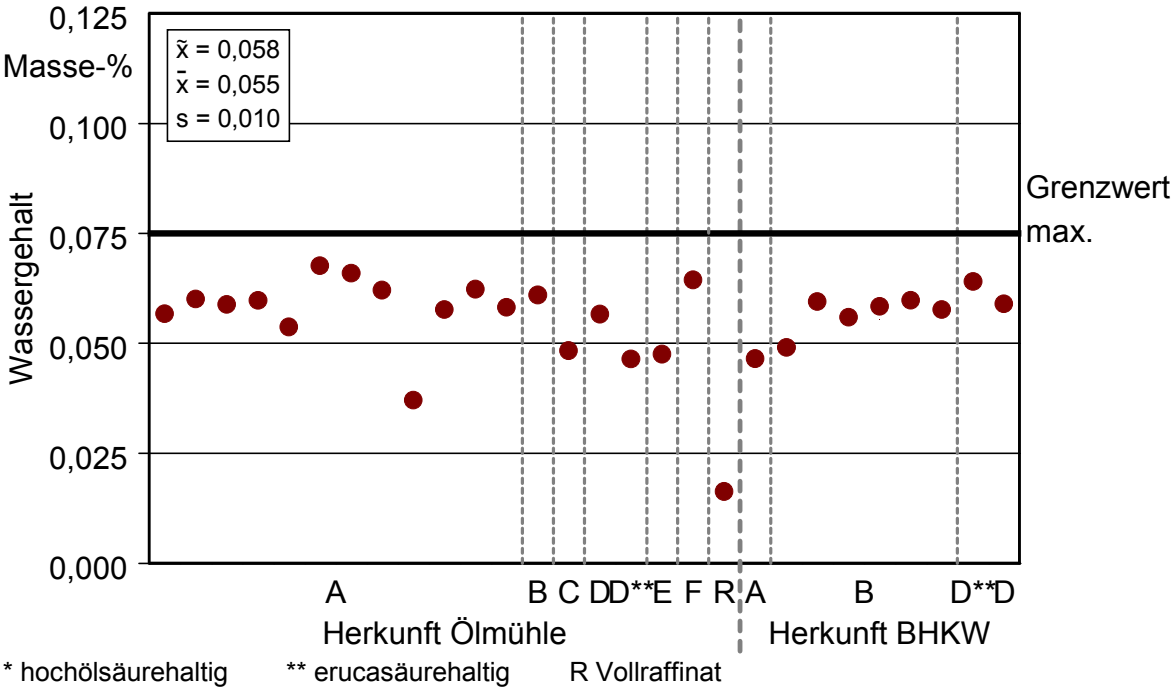


Abbildung 52: Wassergehalt (pr EN ISO 12937) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Ein Einfluss der Sorte und der Anbaubedingungen auf den Wassergehalt im Rapsöl kann nicht festgestellt werden. Die Analysenwerte zeigt Abbildung 53. Der Median dieser Proben beträgt 0,056 Masse-%. Alle Proben liegen unterhalb des Grenzwerts. Bei diesen Proben konnte kein Einfluss der Saatfeuchte auf den Wassergehalt im Öl festgestellt werden. Der Feuchtegehalt der Saat zum Zeitpunkt der Verarbeitung ist der Tabelle 18 und Tabelle 19 S. 91 und 92 zu entnehmen.

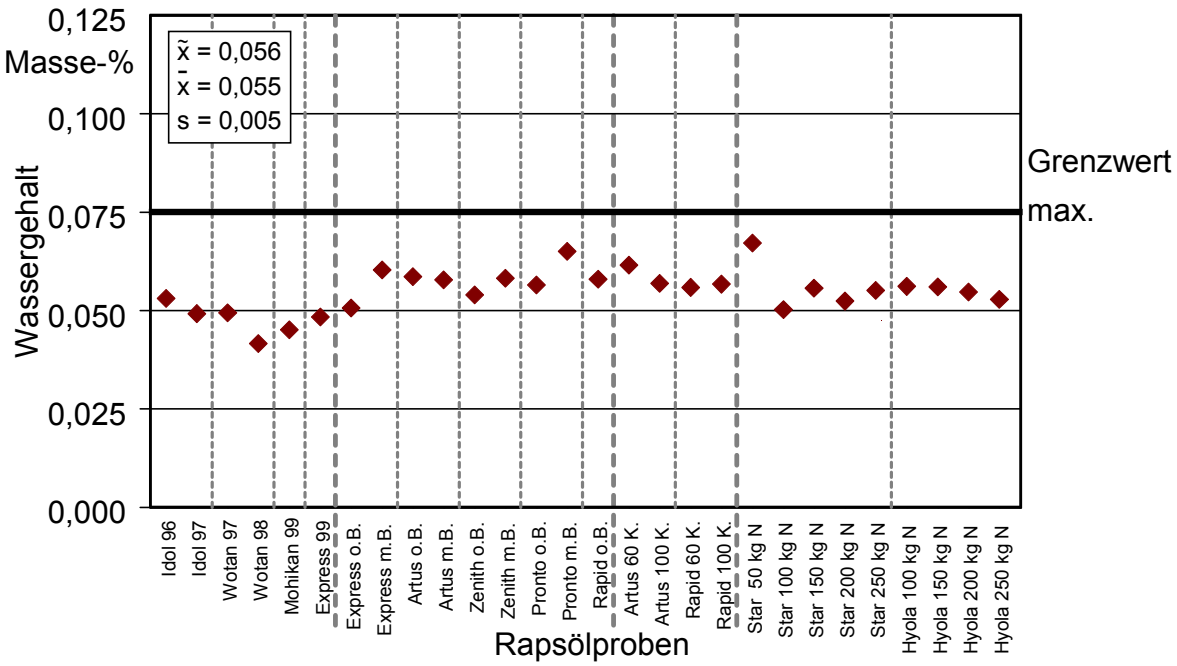


Abbildung 53: Einfluss von Sorte und Anbau auf den Wassergehalt (pr EN ISO 12937) von Rapsöl

In Abbildung 54 sind die Wassergehalte der Rapsölproben aus dem Ringversuch dargestellt. Die Wassergehalte wurden mit dem Prüfverfahren ASTM D1744-92 [2] ermittelt und sind nur bedingt mit Wassergehalten vergleichbar, die mit pr EN ISO 12937 bestimmt wurden. Der Median der Analysenwerte beträgt 476 mg/kg. Die analysierten Werte für die Rapsölproben zeigen, dass der Grenzwert sehr gut eingehalten werden kann.

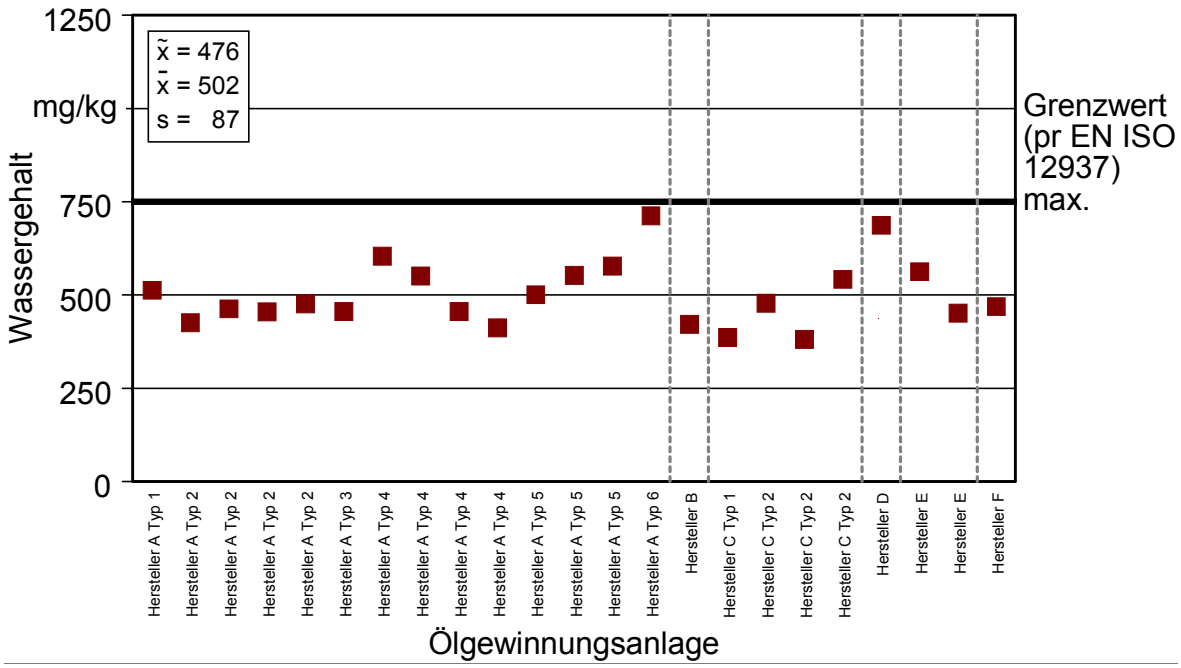


Abbildung 54: Wassergehalt (ASTM D1744-92) von Rapsölproben aus dem Ringversuch mit einer Charge Rapssaat

Nachdem nun die Kenngrößen, Prüfverfahren und Grenzwerte für Rapsölkraftstoff erläutert und die Ergebnisse der Untersuchungen gezeigt wurden, soll im Folgenden nachgewiesen werden, dass keine der ausgewählten Kenngrößen im typischen Wertebereich von Rapsölkraftstoff ein Qualitätsmerkmal redundant beschreibt. Hierzu wird untersucht, ob Korrelationen zwischen Kennwerten bestehen.

5.4 Korrelationen zwischen Kenngrößen

Wie bereits in Kapitel 5.2.2.2, S. 110 am Beispiel Asche dargestellt, stehen bestimmte Eigenschaften und Kennwerte untereinander in Wechselbeziehung. Einige für den RK-Qualitätsstandard ausgewählte Kenngrößen beschreiben zum Teil lediglich eine unterschiedliche Ausprägung eines Merkmals. Aufgrund chemisch-physikalischer Zusammenhänge müsste sich zum Beispiel das Merkmal „Wassergehalt“ im „Heizwert“ widerspiegeln.

Korrelation zwischen Neutralisationszahl und Oxidationsstabilität

Neutralisationszahl und Oxidationsstabilität sind Kennwerte für die Alterung von Rapsölkraftstoff. Sie beschreiben jedoch unterschiedliche Vorgänge im Öl, die aber zum Teil durch die gleichen Parameter, wie Temperatur, Licht und Wasser beeinflusst werden. Ein hoher Anteil freier Fettsäuren im Öl hat außerdem möglicherweise eine kurze Induktionsperiode bei der Messung der Oxidationsstabilität zur Folge.

Die grafische Auswertung der Analysenwerte in Abbildung 55 zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Neutralisationszahl und Oxidationsstabilität.

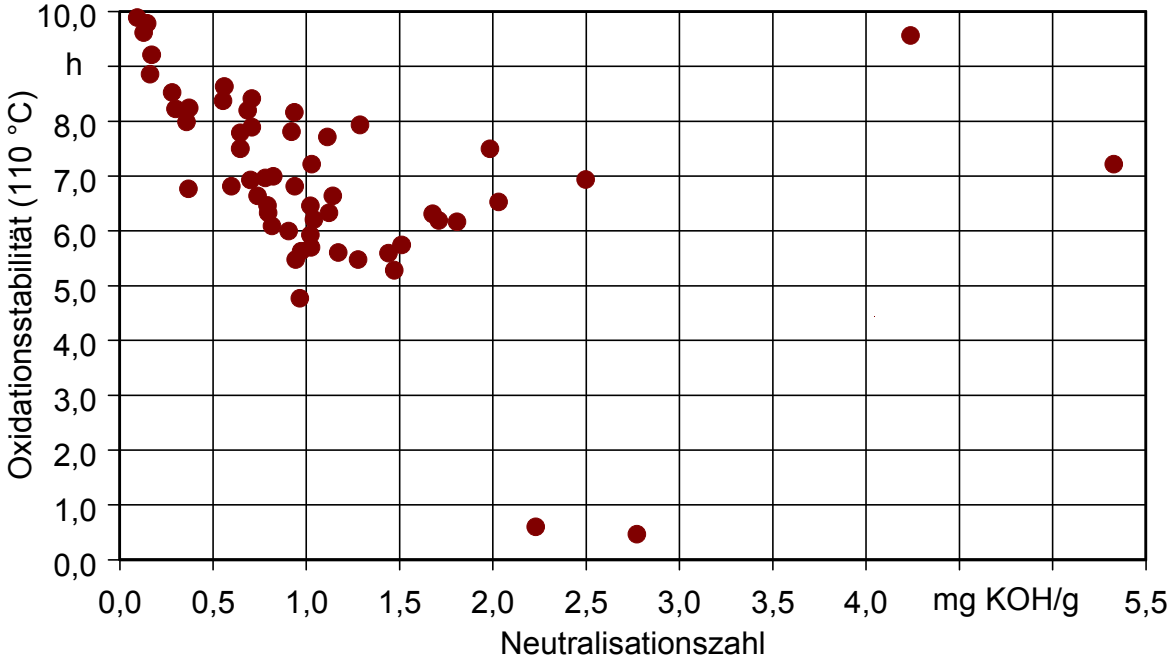


Abbildung 55: Korrelation zwischen Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) und Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölproben

Korrelation zwischen Iodzahl und Oxidationsstabilität

Die Iodzahl beschreibt die durch das Fettsäuremuster festgelegte Anzahl Doppelbindungen in den Molekülen. Die Oxidationsstabilität ist ein Maß für die oxidative Alterung des Öles. Diese ist beeinflusst durch die Anzahl Doppelbindungen in den Molekülen. Die Unterschiede werden jedoch im engen Spektrum, in dem die Iodzahl in den vorliegenden Proben variiert, nicht deutlich. Zwischen Iodzahl und Oxidationsstabilität besteht im für Rapsölkraftstoff typischen Wertebereich kein deutlicher Zusammenhang. Die Analysenergebnisse sind in Abbildung 56 aufgetragen.

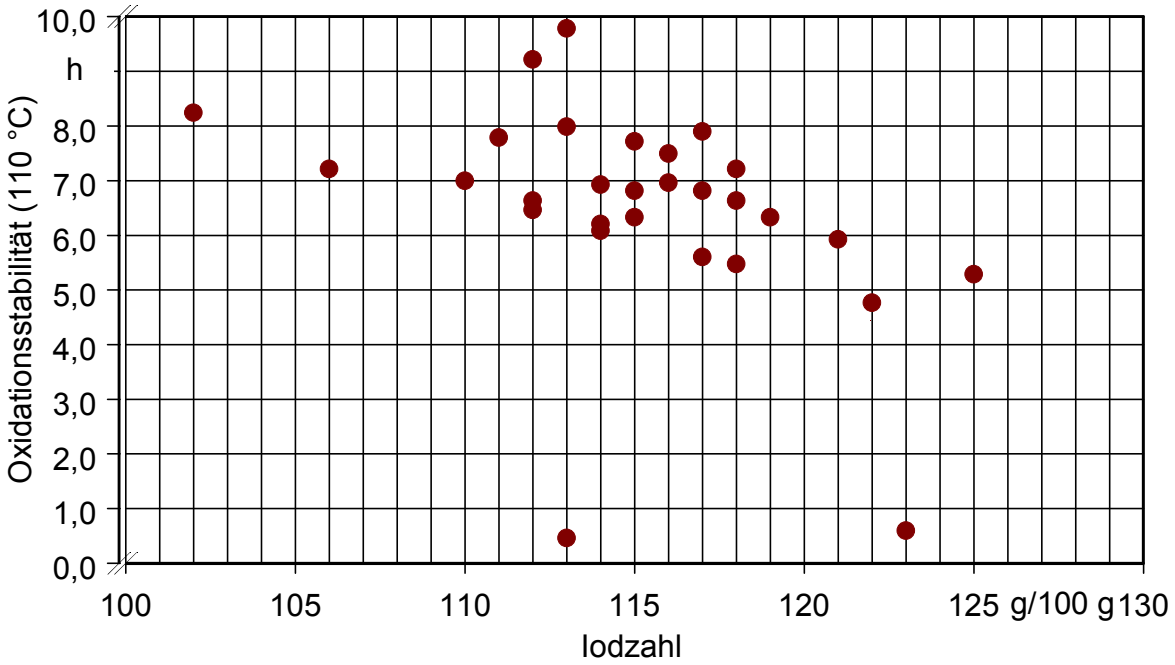


Abbildung 56: Korrelation zwischen Iodzahl (DIN 53241-1) und Oxidationsstabilität (110 °C) (ISO 6886) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung und Neutralisationszahl

Enzyme aus Saatpartikeln können die Hydrolyse im Rapsöl beeinflussen. Die analysierte Gesamtverschmutzung in den Rapsölproben korreliert jedoch nicht mit der Neutralisationszahl, dem Maß für den Anteil freier Fettsäuren im Öl. Abbildung 55 zeigt die Abhängigkeit der Neutralisationszahl von der Gesamtverschmutzung bei den Rapsölproben aus Ölgewinnungsanlagen und Blockheizkraftwerken.

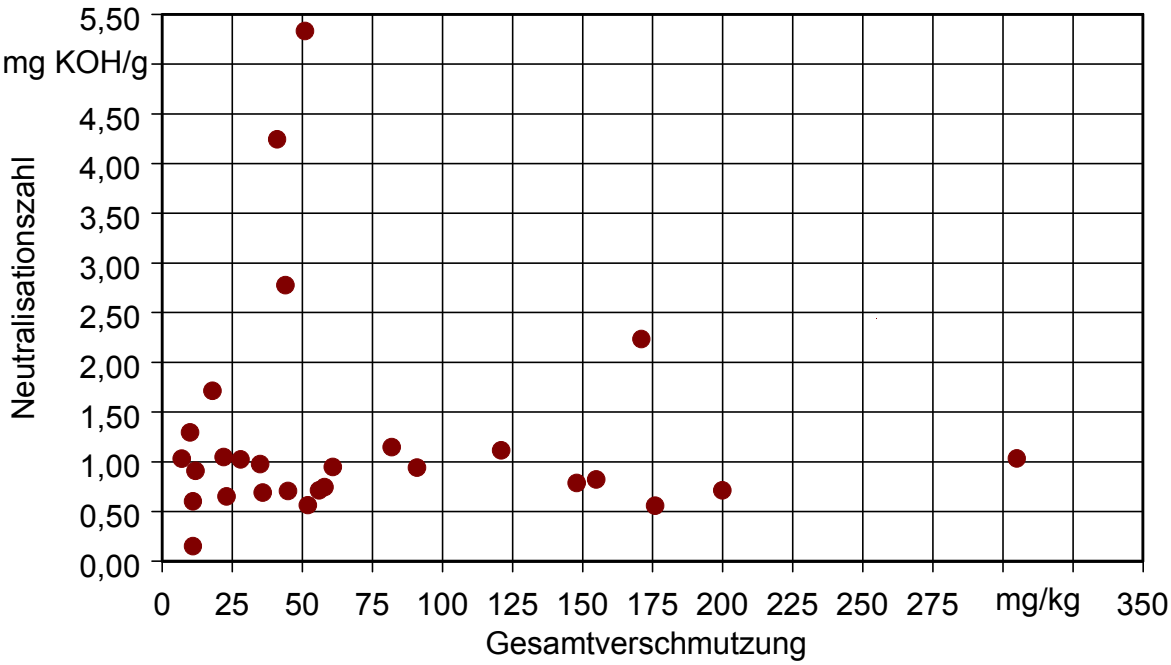


Abbildung 57: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Wassergehalt und Neutralisationszahl

Wasser im Öl ist die Voraussetzung für die hydrolytische Spaltung von Triglyceriden und somit dem Auftreten von freien Fettsäuren. Der Wassergehalt könnte folglich mit der Neutralisationszahl, dem Maß für den Anteil freier Fettsäuren, korrelieren. Abbildung 58 zeigt für die untersuchten Proben, dass in den Konzentrationen in denen Wasser gewöhnlich in Rapsölkraftstoff auftritt, kein Zusammenhang mit der Neutralisationszahl besteht.

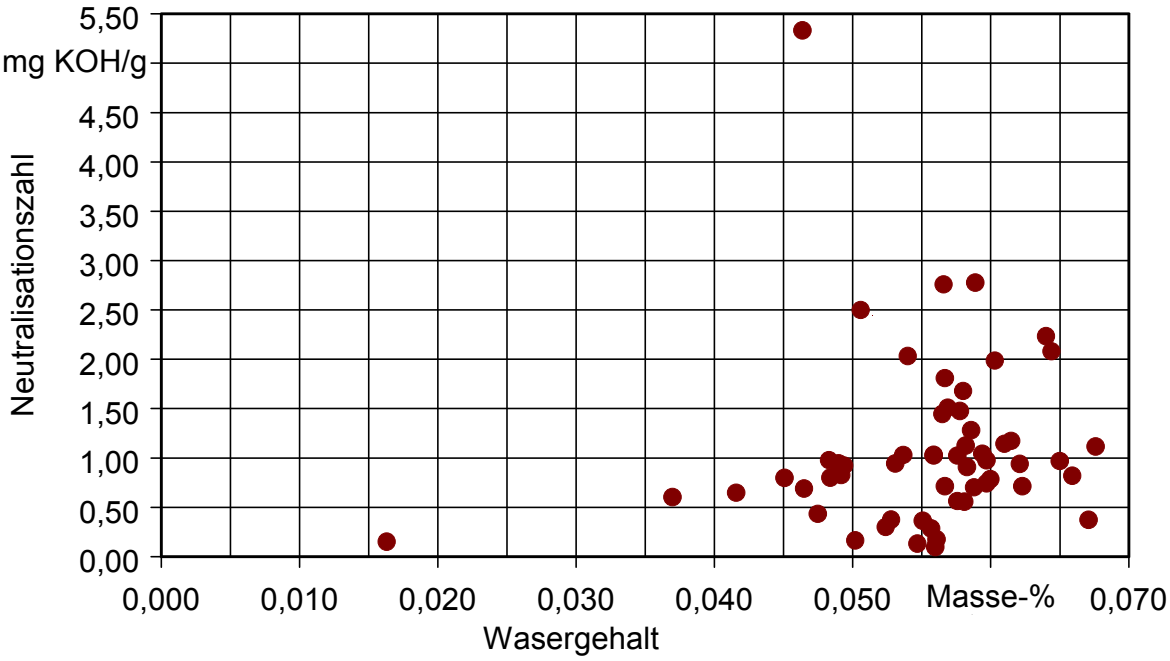


Abbildung 58: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Neutralisationszahl (DIN EN ISO 660) von Rapsölproben

Korrelation zwischen Wassergehalt und Heizwert

Der Heizwert beschreibt den Energiegehalt des Rapsölkraftstoffs. Da der Energiegehalt von Wasser geringer ist als der von Rapsöl, müsste aufgrund der physikalischen Zusammenhänge der Heizwert mit dem Wassergehalt korrelieren. Die natürlichen Schwankungen des Heizwerts von Rapsölkraftstoff lassen jedoch die Abhängigkeit vom Wassergehalt nicht erkennen. Außerdem nehmen die Messfehler der Prüfverfahren zur Heizwertbestimmung beziehungsweise Wassergehaltsbestimmung Einfluss. Abbildung 59 zeigt, dass im Bereich der analysierten Wassergehalte und den ermittelten Heizwerten kein offensichtlicher Zusammenhang zwischen den beiden Kennwerten besteht. In der Darstellung sind auch die Analysenwerte für die speziell hergestellten Rapsöl/Wasser-Mischungen enthalten.

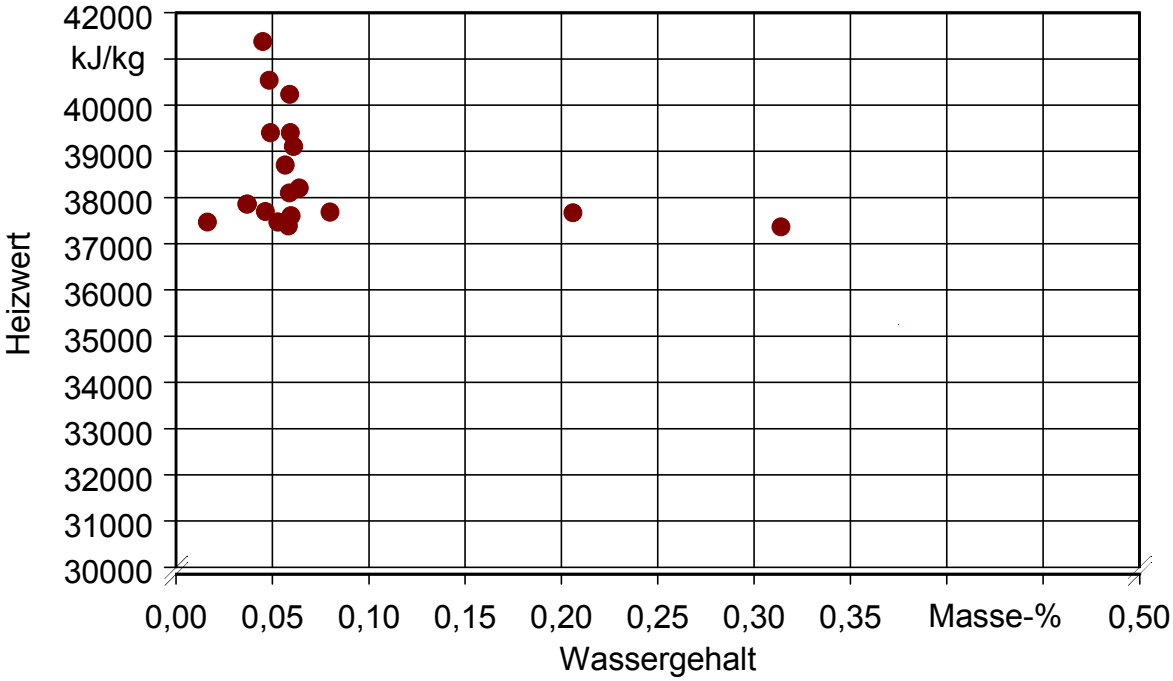


Abbildung 59: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Heizwert (DIN 51900-3) von Rapsölproben

Korrelation zwischen Wassergehalt und Flammpunkt

Der Wassergehalt im Rapsöl nimmt bei den analysierten Rapsölproben keinen offensichtlichen Einfluss auf den Flammpunkt. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 60 dargestellt. Die Darstellung enthält auch die Analysenwerte für die speziell hergestellten Rapsöl/Wasser-Mischungen. Es ist nicht bekannt, ob gebundenes Wasser den Flammpunkt beeinflussen kann. Freies Wasser wird sicherlich bei der Flammpunktmessung von Rapsölkraftstoff vor Erreichen des Flammpunkts verdampfen und darum den Flammpunkt nicht beeinflussen.

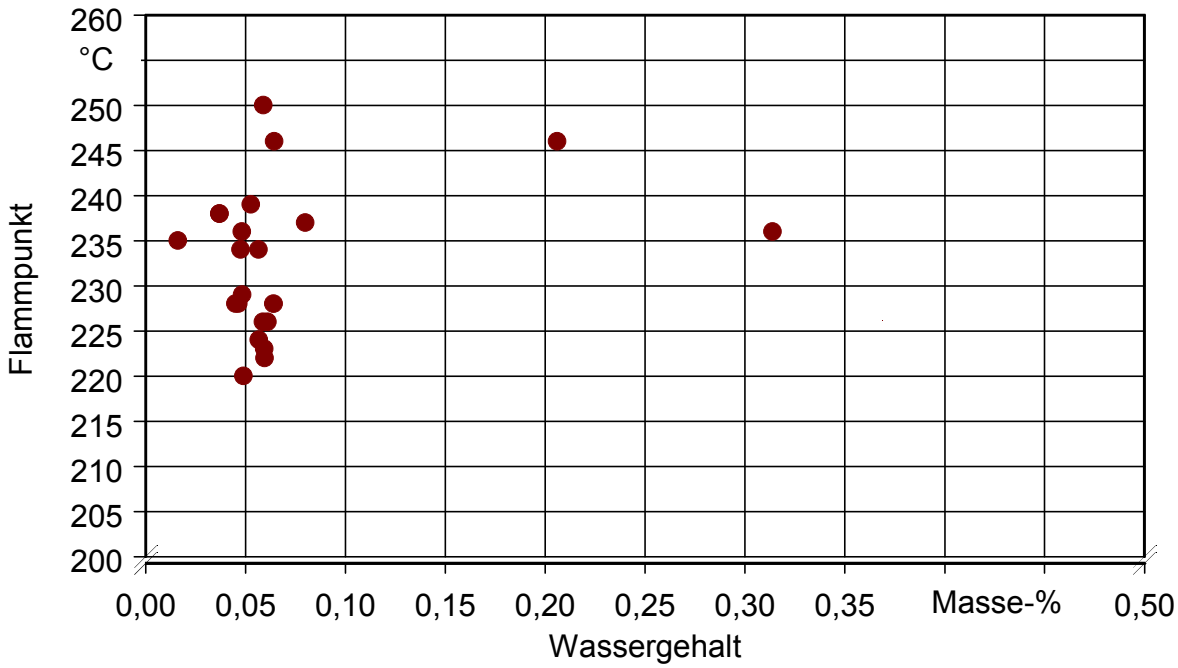


Abbildung 60: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Neutralisationszahl und Flammpunkt

Aus freien Fettsäuren entstehen bei der Erhitzung möglicherweise schneller leichtentzündliche Zersetzungsprodukte als aus Triglyceriden. Die Neutralisationszahl als Maß für den Anteil freier Fettsäuren im Öl könnte deshalb mit dem Flammpunkt korrelieren. Abbildung 61 zeigt, dass bei den untersuchten Rapsölproben zwischen der Neutralisationszahl und dem Flammpunkt kein offensichtlicher Zusammenhang besteht.

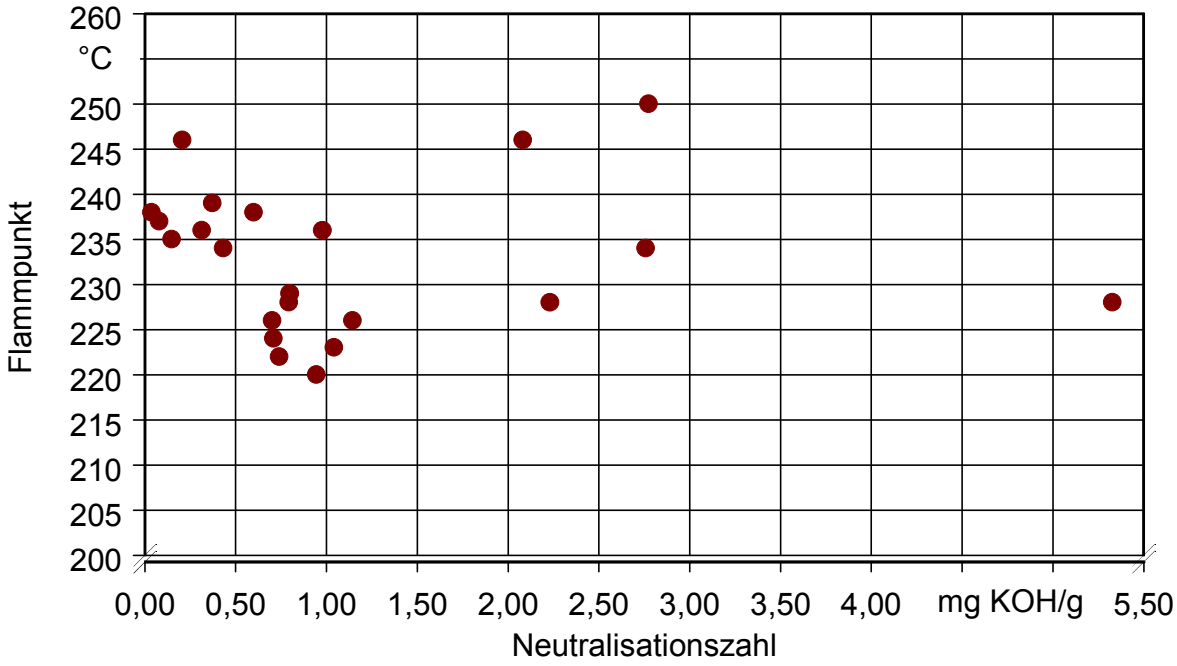


Abbildung 61: Korrelation zwischen Neutralisationszahl (DIN EN 12662) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen kinematischer Viskosität und Flammpunkt

Der Flammpunkt stellt eine Kenngröße dar, die möglicherweise durch die Viskosität beeinflusst wird. Die Analysenwerte zeigen, dass bei den untersuchten Rapsölproben zwischen der kinematischen Viskosität und dem Flammpunkt keine Wechselbeziehungen festgestellt werden können. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 62 dargestellt.

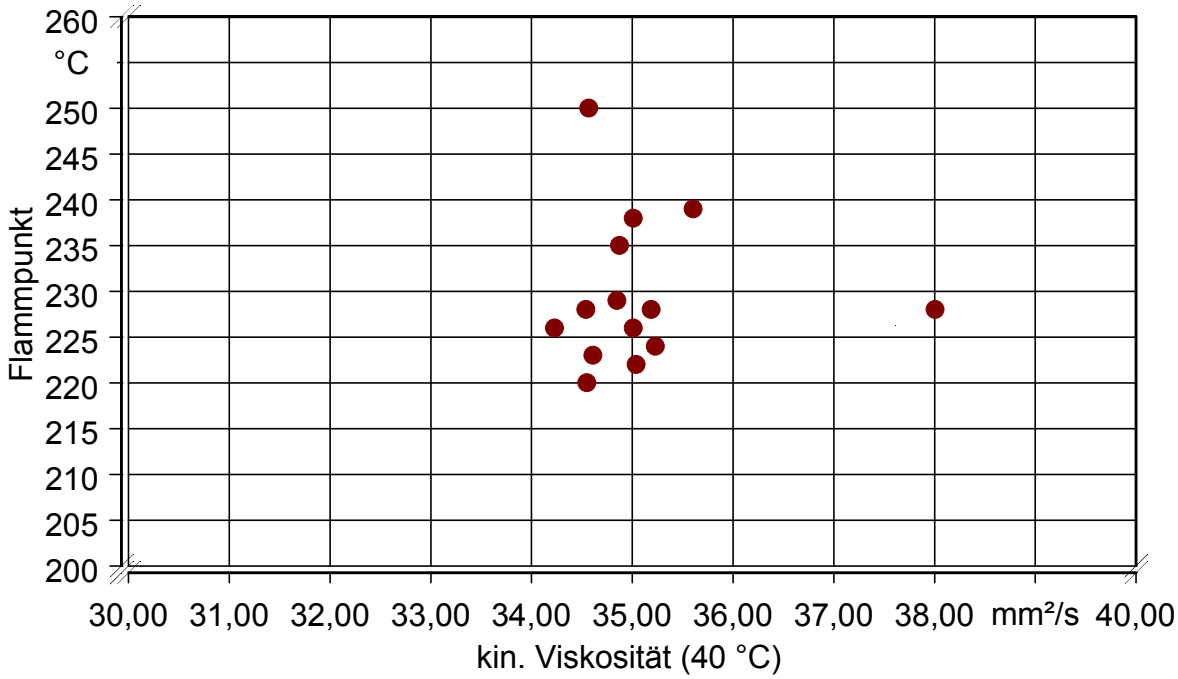


Abbildung 62: Korrelation zwischen kinematischer Viskosität (DIN EN ISO 3104) und Flammpunkt (DIN EN 22719) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Wassergehalt und kinematischer Viskosität

Die Wassergehalte von Rapsölkraftstoff variieren in einem engen Bereich, in dem sich der Wassergehalt auf die Viskosität offensichtlich nicht auswirkt. Abbildung 63 zeigt, dass zwischen den Kennwerten Wassergehalt und kinematischer Viskosität der untersuchten Rapsölproben keine Abhängigkeit besteht. Die dargestellten Analysenergebnisse stammen von Rapsölkraftstoffproben verschiedener Herkunft und den speziell hergestellten Mischungen von Rapsöl mit Wasser.

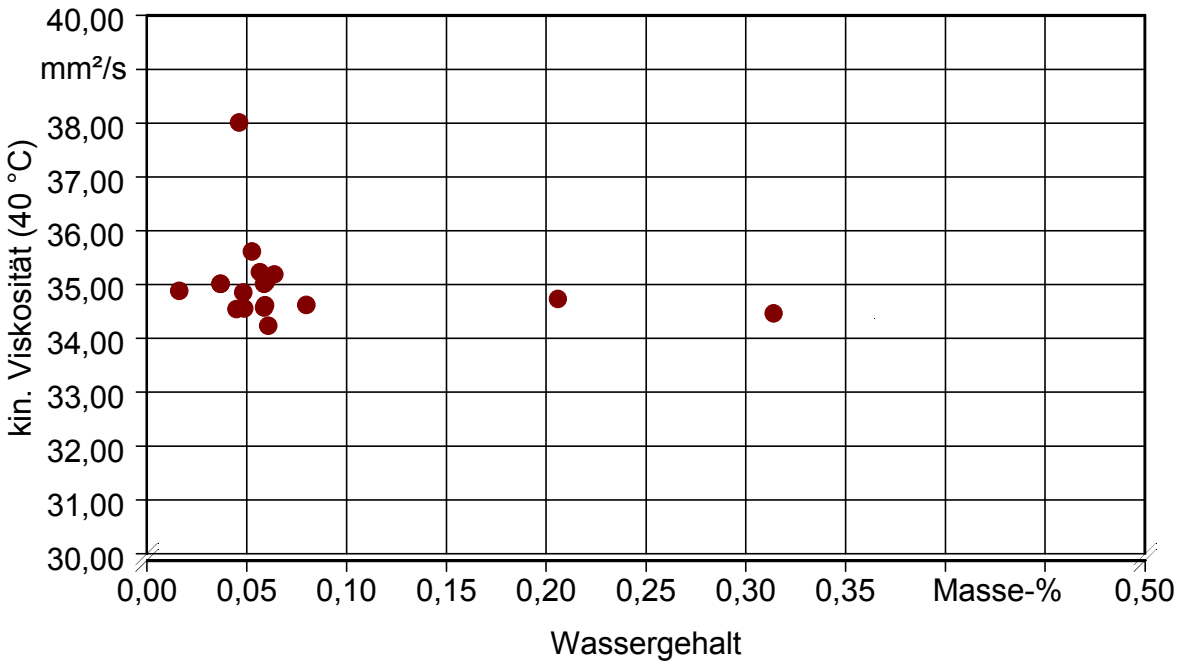


Abbildung 63: Korrelation zwischen Wassergehalt (pr EN ISO 12937) und kinematischer Viskosität (40 °C) (DIN EN ISO 3104) von Rapsölproben

Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung und Koksrückstand

Bei der Auftragung der Analysenergebnisse für die Gesamtverschmutzung und für den Koksrückstand zeigt sich für die untersuchten Rapsölproben, dass die beiden Kenngrößen nicht voneinander abhängig sind. In Abbildung 64 sind die Analysenergebnisse der Kennwerte Gesamtverschmutzung und Koksrückstand gegenübergestellt.

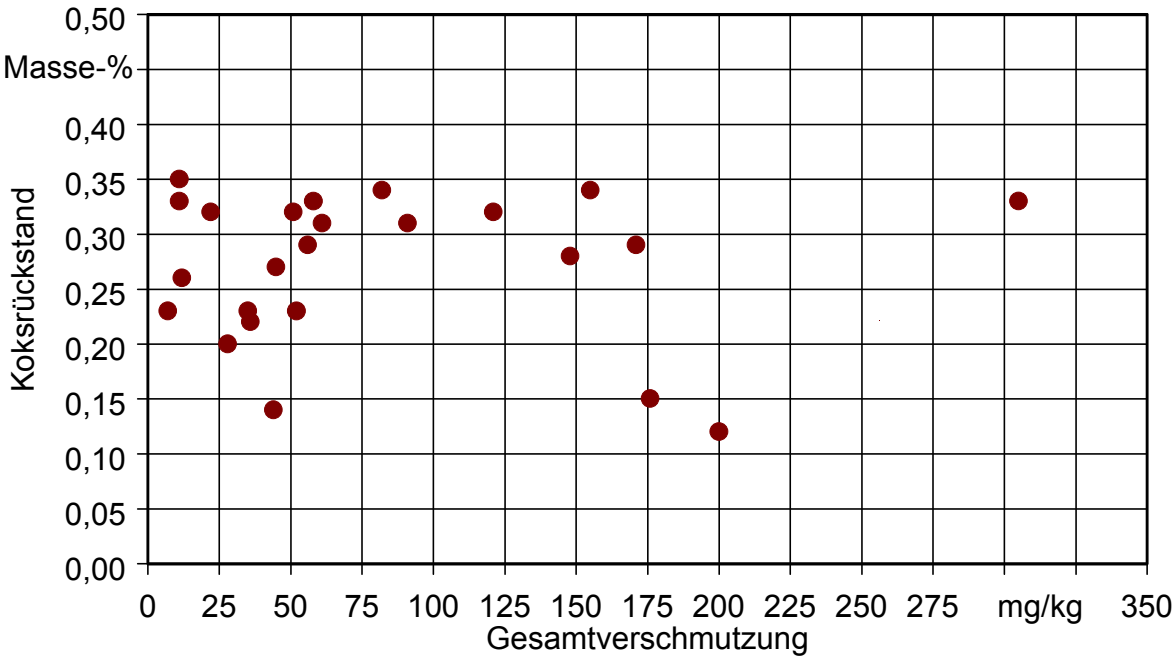


Abbildung 64: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Koksrückstand (DIN EN ISO 10370) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung und Phosphorgehalt

Phosphorverbindungen liegen in der Rapssaat hauptsächlich in den festen Samenbestandteilen vor und gehen erst bei der Ölgewinnung in das Öl über. Bei steigender Gesamtverschmutzung im Öl könnte deshalb der Phosphorgehalt ansteigen. Abbildung 65 zeigt für die analysierten Rapsölproben, dass zwischen den beiden Kennwerten im typischen Wertebereich von Rapsölkraftstoff keine Abhängigkeit besteht.

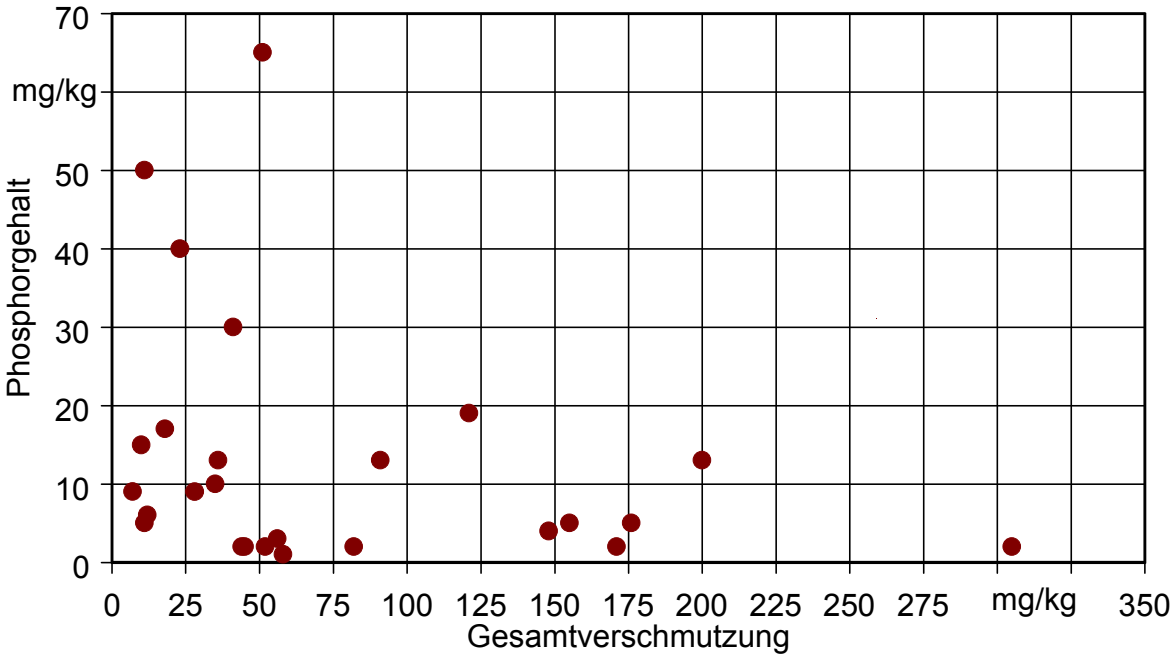


Abbildung 65: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Phosphorgehalt (ASTM D3231-99) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung und Schwefelgehalt

Ähnlich wie bei Phosphor treten Schwefelverbindungen hauptsächlich in den Samenbestandteilen auf. Auch nach der Ölreinigung liegen Samenbestandteile im Öl vor, die durch die Bestimmung der Gesamtverschmutzung nachweisbar sind. Wie Abbildung 66 jedoch zeigt, besteht bei den untersuchten Rapsölen im Bereich der geringen Schwefelgehalte kein Zusammenhang zwischen den Kennwerten Gesamtverschmutzung und Schwefelgehalt.

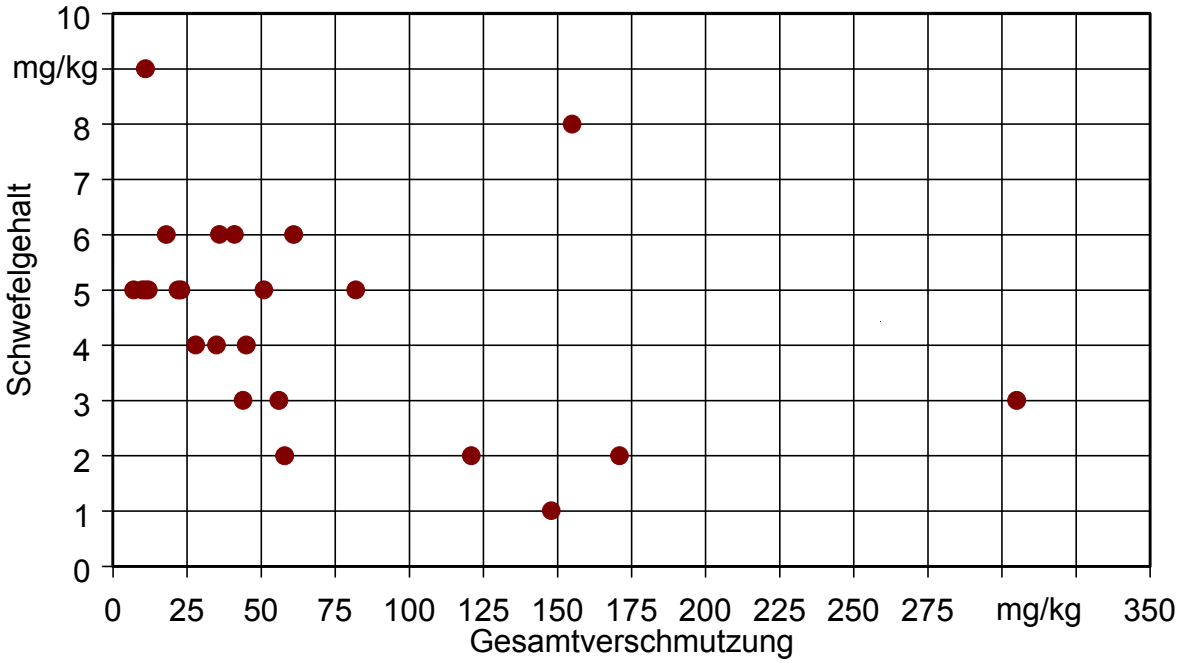


Abbildung 66: Korrelation zwischen Gesamtverschmutzung (DIN EN 12662) und Schwefelgehalt (ASTM D5453-93) von Rapsölkraftstoffen verschiedener Herkunft

Wie bereits erwähnt, sind die Korrelationen zwischen Asche und anderen Kennwerten in Kapitel 5.2.2.2, S. 110, zusammengefasst. Eine mögliche Korrelation zwischen der Cetanzahl und der Oxidationsstabilität, worauf die Arbeit von WIDMANN 1992 [118] Hinweise gibt, konnte wegen der geringen Datenbasis für die Cetanzahl nicht überprüft werden.

Die dargestellten Korrelationen machen deutlich, dass in dem typischen Wertebereich von Rapsölkraftstoff zwischen den im RK-Qualitätsstandard aufgeführten Kenngrößen keine deutlichen Wechselbeziehungen bestehen. Auf keine der 15 Kenngrößen kann deshalb aus diesem Grund verzichtet werden.

Die von DOBIASCH (2000) [66] festgestellten Korrelationen zwischen Kenngrößen, die er nach Analyse unterschiedlicher Pflanzenölkraftstoffe und Fettsäuremethylester ermittelte, konnten in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Der Wertebereich, in dem Analysenergebnisse einzelner Kenngrößen von Rapsölkraftstoffproben schwanken, ist für die Beschreibung eindeutiger Zusammenhänge oftmals nicht ausreichend. Die Messfehler der Prüfverfahren für die jeweiligen Kenngrößen nehmen möglicherweise zu starken Einfluss. Auch die untersuchten Korrelationen mit der Gesamtverschmutzung, deren Werte in einem breiten Spektrum streuen, ergaben keine eindeutigen Hinweise auf Wechselbeziehungen. Um allgemeingültige Abhängigkeiten beschreiben zu können, müssten Rapsölkraftstoffe in abgestuften Qualitäten untersucht werden.

Die stark streuenden Analysenergebnisse für die Gesamtverschmutzung in Rapsölkraftstoff machen es erforderlich, diese wichtige Kenngröße bei der Qualitätssicherung intensiv zu überwachen. Dazu kann eine Schnelltestmethode hilfreich sein.

5.5 Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung

In Anlehnung an das Prüfverfahren DIN EN 12662 [36] wurde eine Schnelltestmethode zur optischen Beurteilung der Verschmutzung in Rapsölkraftstoff entwickelt.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus den Vorversuchen wurde in einer Versuchsreihe der geeignete mittlere Porendurchmesser der Filtermembran bestimmt sowie das geeignete Probenvolumen und das günstige Verhältnis von Probenvolumen zu Lösungsmittelvolumen. Es zeigte sich, dass ein Probenvolumen von 30 ml erforderlich ist, um deutliche Unterschiede zwischen Rapsölkraftstoffen unterschiedlicher Gesamtverschmutzung zu erkennen. Dabei stellte sich heraus, dass Filtermembranen mit einem mittleren Porendurchmesser von 1,2 µm nicht geeig-

net sind, die Verschmutzung einer 30 ml Rapsölprobe aufzunehmen. Der Filterwiderstand und damit der Kraftaufwand wird zu groß, um die Probenmenge mit einer Einwegspritze durch die Membran zu drücken. Stark verschmutzte Rapsölproben erfordern auch bei der 5 µm-Filtermembran einen erheblichen Kraftaufwand beim Durchdrücken der Probe; der Vorgang kann fünf Minuten und länger dauern. Ein Petrolethervolumen von 20 ml ist in der Regel ausreichend, den Filterrückstand ölfrei zu waschen. Bevor mit Petrolether gewaschen wird, sollte jedoch mehrmals mit Luft noch auf dem Filter haftendes Öl durch die Membran gedrückt werden. Falls durch den transparenten Spritzenvorsatzfilterhalter zu sehen ist, dass nach dem Waschen mit 20 ml Lösungsmittel der Filterrückstand noch nicht ölfrei ist, kann mit zusätzlichem Lösungsmittel gewaschen werden. Die in den Vorversuchen aufgetretenen "Randeffekte" können weitgehend vermieden werden, wenn die Spritze beim Durchdrücken der Rapsölprobe senkrecht nach unten gehalten wird. In Abbildung 67 ist vergleichend dargestellt, wie sich verschiedene Probenvolumina auf den Filterrückstand im Schnelltest Gesamtverschmutzung auswirken.

Die Versuche zur Wiederholbarkeit der Schnelltestmethode, die an neun Rapsölkraftstoffproben durchgeführt wurden, ergaben jeweils die richtige Zuordnung zu der im Labor analysierten Gesamtverschmutzung. Die Filtermembranen der drei beziehungsweise vier Wiederholungen an einer Rapsölkraftstoffproben wiesen meist nur sehr geringe Abweichungen beim Filterrückstand auf.

Abbildung 68 zeigt das erstellte Vergleichstableau zur Überprüfung der Einhaltbarkeit des Grenzwerts von 25 mg/kg Gesamtverschmutzung mit dem Schnelltest Gesamtverschmutzung. Proben mit einer Gesamtverschmutzung kleiner 25 mg/kg hinterlassen nahezu keine Rückstände auf der Filtermembran.

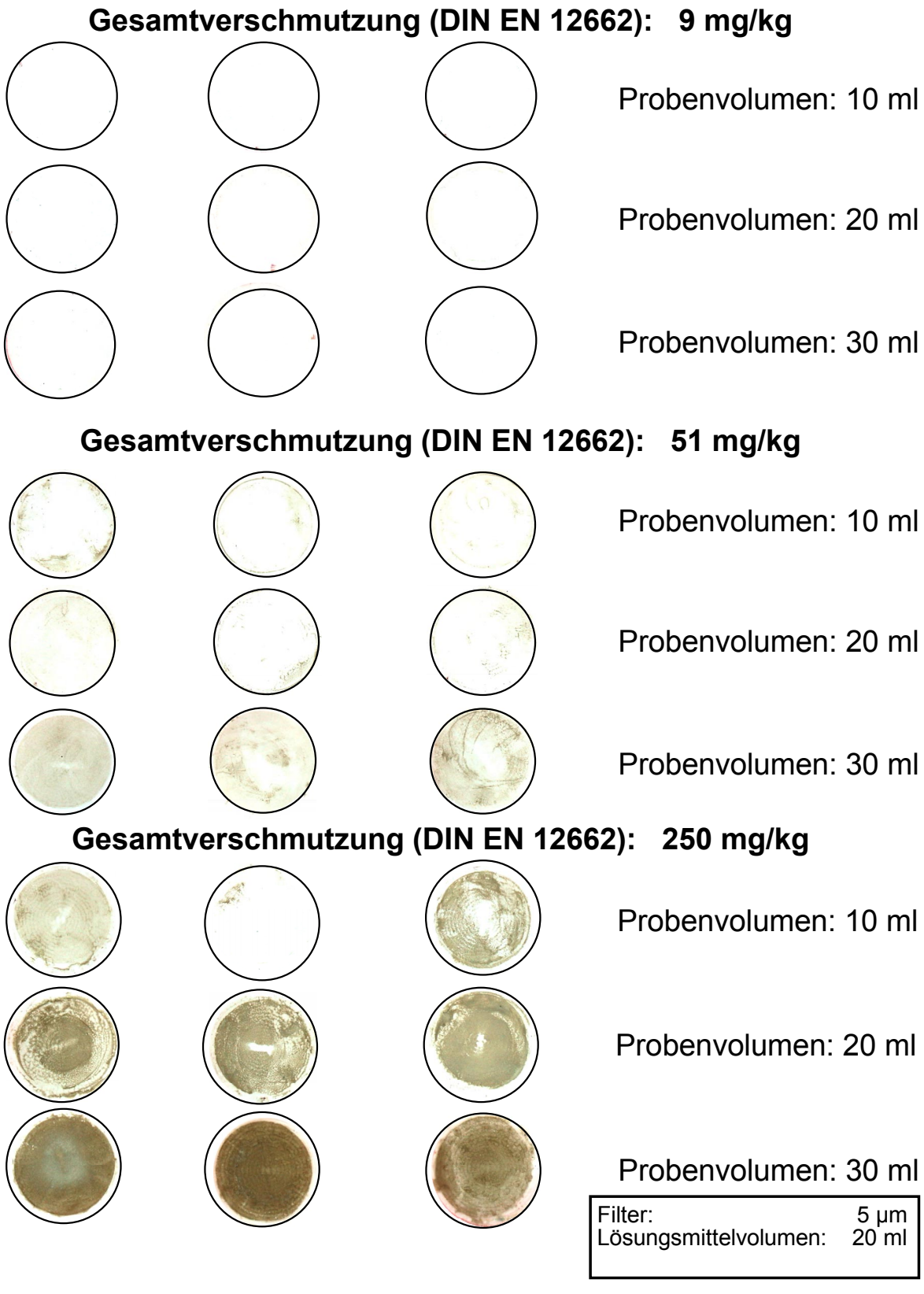


Abbildung 67: Schnelltest Gesamtverschmutzung – Auswirkung verschiedener Probenvolumina auf den Filterrückstand (3 Wiederholungen)

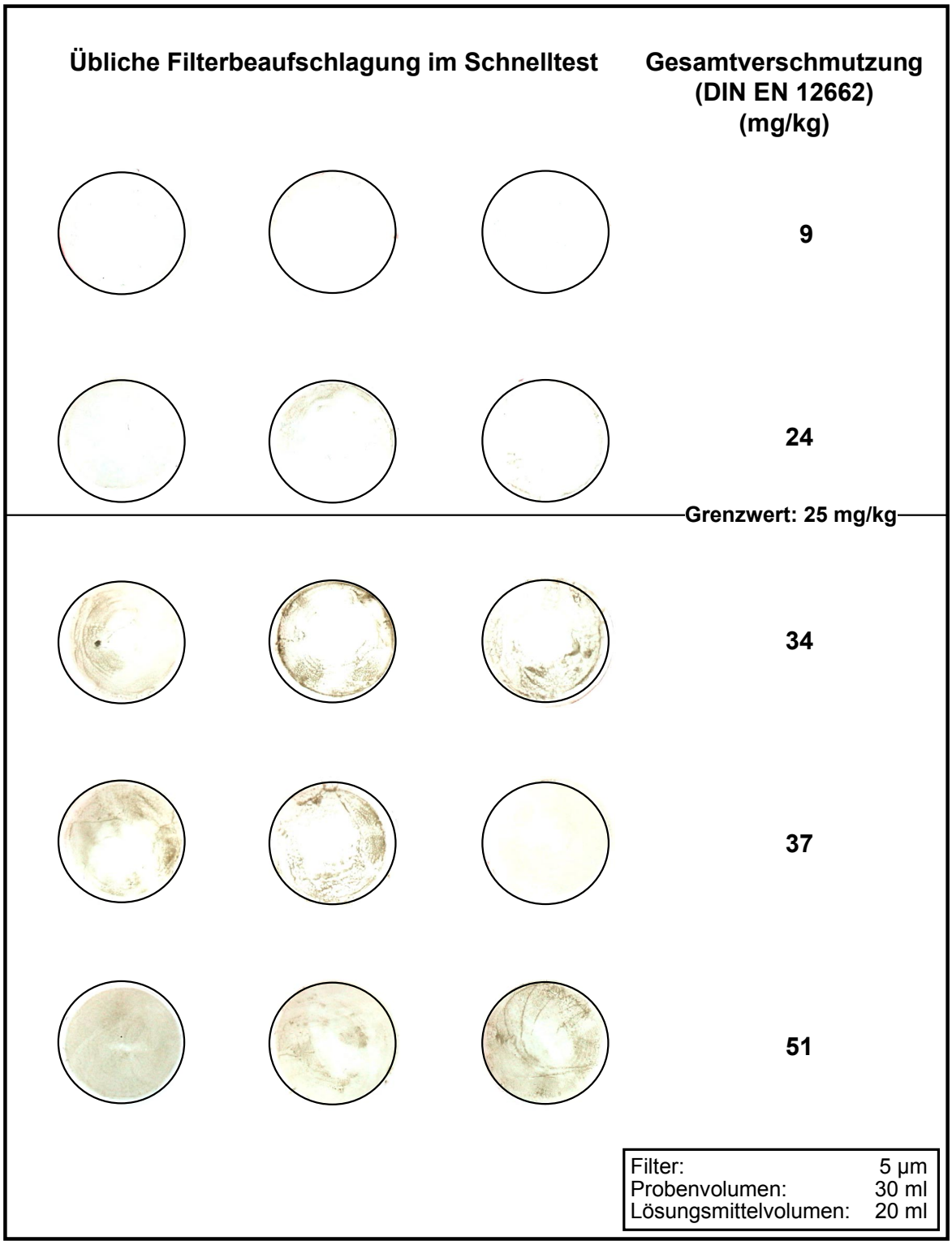


Abbildung 68: Vergleichstableau für den Schnelltest Gesamtverschmutzung – Gegenüberstellung der Filterbeaufschlagung im Schnelltest und der Gesamtverschmutzung ermittelt nach DIN EN 12662

Die benötigten Materialien und die exakte Vorgehensweise bei der Durchführung der Schnelltestmethode Gesamtverschmutzung sind im Folgenden beschrieben.

Vorschrift zur Durchführung des Schnelltests Gesamtverschmutzung

Materialliste:

	Schutzbrille, Schutzkleidung
1	Probenflasche, für Rapsölkraftstoff geeignet
1	Filterpinzette
1	Spritzenvorsatzfilterhalter (Durchmesser 25 mm), zum Beispiel aus Polycarbonat mit Flachdichtung aus Fluor-Polymer FPM (Viton®)
1	Filtermembran (Durchmesser 25 mm) aus Celuloseacetat, mittlerer Porendurchmesser 5 µm
20 ml	Petrolether
1	Becherglas 250 ml
1	Becherglas 100 ml
1	Uhrglasschale
1	Einwegspritze (Volumen 50 ml)
1	Flasche, gasdicht, dicht verschließbar, evt. aus Metall zur Entsorgung des Lösungsmittel/Rapsölgemisches

Vorgehensweise

1. Die Durchführung des Schnelltests ist nur in einem gut belüfteten Raum zulässig. Das Lösungsmittel Petrolether ist flüchtig und als leicht entzündlicher, gesundheitsschädlicher Stoff eingestuft. Feuerlöscheinrichtungen sind bereit zu halten. Beim Umgang mit Petrolether, beziehungsweise mit petroletherhaltigen Mischungen, sind Schutzbrille und Handschuhe, sowie geeignete Schutzkleidung (Laborkittel) zu tragen.
2. Die Probenahme von Rapsölkraftstoff zur Ermittlung der Gesamtverschmutzung muss in ein trockenes, absolut sauberes Gefäß mit dichtem Verschlussdeckel erfolgen, das zu etwa 2/3 befüllt wird.
3. Alle benötigten Gerätschaften zur Durchführung des Schnelltests werden bereitgestellt. Mit einer Filterpinzette wird eine Filtermembran (Celluloseacetat, 5 µm) entnommen und in den Spritzenfiltervorsatz gelegt. Anschließend wird der Filtervorsatz zugeschraubt, wobei darauf zu achten ist, dass der Dichtring richtig sitzt.
4. Die Rapsölprobe wird gut homogenisiert, zum Beispiel durch fünfminütiges kräftiges Schütteln.
5. Die Probenflasche wird geöffnet und etwa 100 ml Probe werden möglichst zügig in ein trockenes und sauberes 250 ml Becherglas geschüttet. Falls Zweifel bestehen, ob das Becherglas absolut sauber ist, wird empfohlen, das Becherglas ein- oder mehrmals mit der Rapsölprobe zu spülen und die Spülflüssigkeit zu verwerfen.
6. Mit einer Einwegkunststoffspritze werden möglichst umgehend, ohne dass es bei der Probe zu einer Entmischung kommt, 30 ml Probenvolumen aufgenommen.

7. Der mit einer Filtermembran bestückte Filtervorsatz wird auf die Spritze gesteckt und die Rapsölprobe wird durch das Filter gedrückt. Dabei ist die Spritze senkrecht nach unten zu halten, damit sich die Feststoffe möglichst gleichmäßig auf der Filtermembran niederschlagen. Das Filtrat wird verworfen. Die Spritze wird vom Filtervorsatz abgezogen.
8. Die Spritze wird mit Luft aufgezogen, und die Luft wird nach erneutem Aufstecken des Filtervorsatzes durch das Filter gedrückt. Der Vorgang wird gegebenenfalls mehrfach wiederholt, bis keine flächigen Ölrückstände auf der Filtermembran mehr zu erkennen sind. Dabei muss zum Luftaufziehen jeweils die Spritze vom Filtervorsatz abgezogen werden.
9. Etwa 20 ml Petrolether werden aus der Vorratsflasche in ein 100 ml Becherglas geschüttet. Die Spritze wird mit 20 ml Petrolether aufgezogen. Das Lösungsmittel wird durch das Filter gedrückt, dabei muss die Spritze senkrecht nach untern gehalten werden. Das Öl/Lösungsmittelgemisch wird in einer dicht verschließbaren Flasche aufgefangen. Der Vorgang wird gegebenenfalls wiederholt, bis zwischen Filtermembran und Filtergehäuse keine Ölspuren mehr zu sehen sind. Die Spritze wird abgezogen.
10. Der Filterhalter wird vorsichtig geöffnet, die Filtermembran wird mit einer Pinzette entnommen und auf eine Uhrglasschale oder Petrischale gelegt.
11. Nach ca. einer Minute ist das Lösungsmittel abgedampft und der Filterrückstand kann mit den Abbildungen auf dem Tableau verglichen werden.
12. Glasgeräte werden am besten in einer Spülmaschine gründlich gereinigt und getrocknet (fusselfrei!), die Einmalspritze wird weggeworfen.
13. Das Öl/Lösungsmittelgemisch sowie das restliche Lösungsmittel aus dem Becherglas muss einer ordnungsgemäßen Entsorgung zugeführt werden.

Bewertung der Schnelltestmethode

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der Gesamtverschmutzung im Schnelltest liegt in der unzureichenden Homogenisierung der Rapsölkraftstoffprobe. Weitere Fehler können auftreten, wenn der Filterrückstand auf der Filtermembran nicht vollständig ölfrei gewaschen wird: Der noch anhaftende Ölfilm erweckt den Eindruck eines höheren Filterrückstands. Es wird empfohlen, dass an der zu untersuchenden Probe eine Mehrfachbestimmung vorgenommen wird, zumindest wenn die aufgetretene Verschmutzung im Bereich des Grenzwerts liegt. Der Filterrückstand weist zum Teil bei gleicher Verschmutzung, bedingt durch den Alterungszustand von Rapsölkraftstoffproben, unterschiedliche Färbung auf. Eine stärkere Färbung des Rückstands darf aber nicht dazu führen, dass eine höhere Gesamtverschmutzung angenommen wird. Bei der Zuordnung am Vergleichstableau sollte nur der tatsächliche Rückstand berücksichtigt werden und nicht auch die Färbung des Rückstands.

Die Verwendung eines größeren Probenvolumens würde auf den Filtermembranen deutlichere Unterschiede beim Filterrückstand hervorrufen, jedoch steigt der Kraftaufwand beim Durchdrücken der Probe mit zunehmendem Probenvolumen an. Ebenso fordert eine höhere Gesamtverschmutzung einen höheren Kraftaufwand bei der Bestimmung im Schnelltest.

Die eingesetzten Spritzenfiltervorsätze aus Polycarbonat sind vom Hersteller mit Silikondichtringen ausgestattet. Silikon quillt jedoch bei Kontakt mit dem Lösungsmittel Petrolether, so dass an den Filterhaltern Undichtigkeiten auftraten. Die Silikondichtungen müssen deshalb gegen petrolether- und rapsölbeständige Dichtungen aus Fluor-Polymer FPM (Viton®) getauscht werden. Im Handel erhältliche Spritzenfiltervorsätze aus Edelstahl sind meist mit beständigen Teflondichtungen ausgerüstet. Diese Filterhalter sind jedoch nicht transparent und in der Anschaffung wesentlich teurer als die Filtervorsätze aus Kunststoff.

6 Einordnung der Ergebnisse und Ausblick

Der „Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff“ hat nicht den Status einer nationalen oder internationalen Norm. Der RK-Qualitätsstandard ist als eine freiwillige Vereinbarung über Qualitätsparameter und Grenzwerte zu verstehen, auf die sich Erzeuger von Rapsöl und Hersteller beziehungsweise Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren geeinigt haben.

Kenngrößen und Prüfverfahren des Qualitätsstandards für Rapsöl als Kraftstoff wurden nach dokumentierten Kriterien ausgewählt. In die Arbeiten wurden unter anderem Kraftstoffkennwerte und Vorschläge für Qualitätsanforderungen an Pflanzenölkraftstoffe unter anderem von PRYDE (1982) [100], WIDMANN et al. (1992) [118], MAURER (1994) [90] und KERN et al. (1997) [84] mit einbezogen. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff wurden von einem Expertengremium reflektiert. An den Expertengesprächen waren unter anderem MAURER und WIDMANN beteiligt. Beide erklärten sich mit der Auswahl der Kennwerte, Prüfverfahren und Grenzwerte einverstanden. Von den an den Expertengesprächen teilnehmenden Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren wurde der RK-Qualitätsstandard 05/2000 ratifiziert. Lediglich die Firma Vereinigte Werkstätten für Pflanzenöltechnologie VWP fordert in ihrer Kraftstoffspezifikation einen niedrigeren Grenzwert für Phosphor von 10 mg/kg. Die in den Expertengesprächen beteiligten Betreiber von Ölgewinnungsanlagen bescheinigten, dass die geforderte Rapsölqualität auch in dezentralen Ölsaatenverarbeitungsanlagen erzeugt werden kann. Die Teilnehmer der Expertengespräche waren sich einig, dass der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff in regelmäßigen Fristen überprüft und gegebenenfalls überarbeitet werden sollte.

Inzwischen wurde in verschiedenen Medien, zum Beispiel Motortechnische Zeitschrift MTZ [9] und VDI-Nachrichten [106], über den RK-Qualitätsstandard 05/2000 berichtet. Im Untersuchungsvorhaben der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (00NR200) „Praxiseinsatz serienmäßiger neuer rapsöltauglicher Traktoren“ (100-Trakoren-Programm) [71] findet er als verbindliche Kraftstoffqualität praktische Anwendung.

Die im RK-Qualitätsstandard definierten Anforderungen an Rapsöl als Kraftstoff sind nur sehr eingeschränkt auf andere Pflanzenöle oder Altspeisefette für die Verwendung als Kraftstoff übertragbar. Andere Pflanzenöle und Altspeisefette wurden definitionsgemäß durch die Wahl der Grenzwerte im RK-Qualitätsstandard ausgeschlossen. So werden zum Beispiel die Grenzwerte der Iodzahl durch andere Pflanzenöle in der Regel nicht eingehalten, da sie ein vom Rapsöl abweichendes Fettsäuremuster aufweisen. Inhaltsstoffe wie Wachse, die zum Beispiel vermehrt in Sonnenblumenöl auftreten und das Betriebsverhalten pflanzenöltauglicher Motoren beeinträchtigen, sind im RK-Qualitätsstandard nicht erfasst, da der Anteil an Wachsen in Rapsöl unbedeutend ist. Die Qualitätsanforderungen bezüglich der Gesamtverschmutzung sind hingegen auch auf andere pflanzenölbasierende Kraftstoffe übertragbar. Untersuchungen zum Betriebsverhalten von pflanzenöltauglichen Motoren, auf die bei den Arbeiten zur Standardisierung von Rapsölkraftstoff zurückgegriffen wurde, beziehen sich hauptsächlich auf die Nutzung von Rapsöl als Kraftstoff. Allgemeingültige Aussagen zu der Nutzung von Pflanzenölen und Altspeisefetten als Kraftstoff in ihrer gesamten Bandbreite sind deshalb nicht möglich.

Die speziell auf ihre Anwendung bei Rapsölkraftstoff geprüften Prüfverfahren Oxidasche und Oxidationsstabilität haben sich als geeignet erwiesen. Eine Prüftemperatur von 110°C für die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff erfüllt die Vorgaben des Prüfverfahrens an den Wertebereich der Analysenergebnisse. Bei der Auswirkung der Oxidationsstabilität auf den motorischen Betrieb werden aus dem Untersuchungsvorhaben "BIOSTAB - Stabilität von Biodiesel" [20] neue Erkenntnisse erwartet, die sich möglicherweise auf Rapsölkraftstoff übertragen lassen. Gegebenenfalls muss bei einer Überarbeitung des RK-Qualitätsstandards 05/2000 der Grenzwert für die Oxidationsstabilität neu diskutiert werden.

Das entwickelte Prüfverfahren Bestimmung der Dynamischen Viskosität im Rotationsviskosimeter zur Beschreibung des Kälteverhaltens reagiert sensibel auf verschiedene Rapsölqualitäten und Abkühlraten. Für das Prüfverfahren muss jedoch noch eine verbindliche (genormte) Prüfmethode festgelegt werden. Analysenwerte des CFPP, angewendet bei Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester, sind mit ei-

nem Messwert der Dynamischen Viskosität nicht vergleichbar. Möglicherweise sind neue in der Entwicklung befindliche Prüfverfahren für das Kälteverhalten von Mineralölprodukten [95] auch für Rapsölkraftstoff anwendbar. Dann sollte bei einer Überarbeitung des RK-Qualitätsstandards 05/2000 aufgrund der besseren Vergleichbarkeit der Kraftstoffe untereinander auf solch ein Prüfverfahren zurückgegriffen werden.

Eine Vergleichbarkeit der Cetanzahl von Dieselkraftstoff und Fettsäuremethylester, bestimmt im Prüfmotor, und der FIA-Cetanzahl von Rapsölkraftstoff, bestimmt mit dem Fuel Ignition Analyser, scheint gegeben zu sein. Eine gleich hohe Wiederholbarkeit bei der Bestimmung der FIA-Cetanzahl, wie sie im Prüfmotor erreicht wird, konnte noch nicht sichergestellt werden. Bei den durchgeführten Messungen waren jedoch die Prüfbedingungen noch nicht optimiert. Weitere Arbeiten sind erforderlich, um eine verbindliche Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff mit dem Fuel Ignition Analyser festzulegen.

Die zu den genannten Prüfverfahren aus den Normen aufgelisteten Angaben zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit, sind nur Anhaltspunkte für die Präzision der Prüfverfahren bei der Analyse von Rapsölkraftstoff. Die Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit der einzelnen Prüfverfahren sollte in Ringversuchen für Rapsölkraftstoff ermittelt werden.

Mit der Ende 2001 erfolgten Veröffentlichung der Entwurfsnormen für Fettsäuremethylester E DIN EN 14213 [33] und E DIN EN 14214 [34], wurden viele der bisher für die Analyse von Fettsäuremethylester genutzten Prüfverfahren ersetzt. Diese neuen Prüfverfahren müssen auf ihre Eignung für Rapsölkraftstoff geprüft und gegebenenfalls bei einer Überarbeitung des RK-Qualitätsstandards 05/2000 berücksichtigt werden. Generell muss der RK-Qualitätsstandard in regelmäßigen Abständen an die neuen Anforderungen der Technik und an den neuesten Stand der Laborpraxis angepasst werden. Sobald quantitative Untersuchungen zum Einfluss von Kenngrößen auf das Emissionsverhalten von pflanzenöltauglichen Motoren vorliegen, müssen gegebenenfalls neue Kennwerte und Prüfverfahren ergänzt oder Grenzwerte geändert werden. Erste Arbeiten hierzu liegen von DOBIASCH (2000) [66] vor.

Auf Basis des RK-Qualitätsstandards 05/2000 könnte ein Referenzkraftstoff für pflanzenöltaugliche Motoren entwickelt werden, der zum Beispiel für vergleichende Emissionsmessungen an pflanzenöltauglichen Motoren zwingend erforderlich ist. Aber auch für die Anwendungsbereiche Motorenentwicklung, Schmierstoffentwicklung, Additiventwicklung, Haltbarkeitstests, Zertifizierung und Produktüberwachung stehen für Diesel und Benzin, nicht jedoch für Rapsölkraftstoff, Referenzkraftstoffe zur Verfügung. Unterschieden wird zwischen vom Gesetzgeber spezifizierten „Legislative Fuels“ und von der Industrie nachgefragten „Experimentaion Fuels“ [108]. Ein Referenzkraftstoff garantiert durch entsprechende Additivierung und Lagerung gleichbleibende Kraftstoffeigenschaften über viele Jahre.

Deutliche Qualitätsunterschiede bei den einzelnen Rapsölkraftstoffproben traten mit den durchgeführten Kraftstoffanalysen hervor. Die Hersteller von Rapsölkraftstoff müssen regelmäßig die Qualität ihres Produktes überprüfen. Für die Nutzer des RK-Qualitätsstandards 05/2000 ist hierbei die Unterteilung der 15 Kennwerte in zwei Gruppen "für Rapsöl charakteristisch" und "variabel" hilfreich. Charakteristische Kenngrößen sind für Rapsöl typisch und deren Grenzwerte werden in der Regel eingehalten, wenn eine qualitativ hochwertige Rapssaat in einem schonenden Ölgewinnungsprozess verarbeitet wird. Einflüsse der Rapssaat und der Prozessparameter bei der dezentralen Ölgewinnung auf die Rapsölqualität sind bei WIDMANN (1994) [119] beschrieben. Variable Kennwerte bedürfen hingegen der ständigen Überwachung, da sie in hohem Maße von der Qualität der Ölsaat, der Ölgewinnung und von Lagerung und Transport beeinflusst werden. Große Probleme bei der Rapsölkraftstoffherstellung bereitet offensichtlich die Einhaltung des Grenzwerts für die Gesamtverschmutzung. Bei der Ölgewinnung muss deshalb besonderes Augenmerk auf die Ölreinigung gelegt werden. Der Einsatz sogenannter Sicherheitsfilter mit definierter Porenweite am Ende des Ölreinigungsprozesses ist deshalb besonders empfehlenswert. Damit können zum einen letzte Verunreinigungen zurückgehalten werden, zum anderen Prozessfehler bei der Ölreinigung durch den überproportionalen Anstieg des Differenzdrucks am Filter schnell erkannt werden. Die Erarbeitung von Qualitätssicherungsvorgaben für die Produktion von Rapsölkraftstoff wäre wünschenswert.

Eine Hilfestellung bei der Qualitätssicherung von Rapsölkraftstoff bietet die entwickelte Schnelltestmethode für die Gesamtverschmutzung. Der Schnelltest Gesamtverschmutzung wird inzwischen zusammen mit zwei von der Firma ASG Analytik-Service-Gesellschaft, Augsburg entwickelten Schnelltestverfahren für die Neutralisationszahl und den Wassergehalt in einem "Schnelltestkoffer für Rapsölkraftstoff" von der Firma ASG vertrieben.

Der RK-Qualitätsstandard 05/2000 kann als Grundlage für nationale oder internationale Normierung von Rapsölkraftstoff dienen. Die Erarbeitung einer Norm auf Basis des RK-Qualitätsstandards 05/2000, wird unter anderem in einem Antrag im Bayerischen Landtag [72] und von der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen [115] gefordert.

7 Zusammenfassung

Ein verlässlicher und umweltschonender Betrieb von Dieselmotoren ist nur möglich, wenn wichtige Eigenschaften und Inhaltsstoffe des Kraftstoffs definiert sind. Diese müssen in ihrer Schwankungsbreite bestimmte Grenzen einhalten, andernfalls können keine Gewährleistungen für einen dauerhaften Motorenbetrieb oder die Einhaltung bestimmter Emissionsgrenzwerte gegeben werden. Durch nationale und internationale Normung sind deshalb für Dieselkraftstoff (DIN EN 590) und Fettsäuremethylester (E DIN 51606, E DIN EN 12214) Mindestanforderungen festgelegt worden. Für die Verwendung von Rapsöl als Kraftstoff in Dieselmotoren wurden bisher nur erste Vorschläge für Qualitätsanforderungen erarbeitet.

Ziel der Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff war es, zunächst nach definierten Kriterien Kennwerte und Prüfverfahren für Rapsölkraftstoff auszuwählen, welche die Anforderungen möglichst gut beschreiben. Die Prüfverfahren sollten auf ihre Anwendbarkeit bei Rapsölkraftstoff geprüft werden und gegebenenfalls angepasst werden. Stehen keine geeigneten Prüfverfahren zur Verfügung, sollten Prüfverfahren weiter- oder neuentwickelt werden. Für den Kennwert, der den größten Qualitätsschwankungen unterliegt, war es Ziel eine Schnelltestmethode für eine kostengünstige Qualitätssicherung zu entwickeln. Abschließend sollten Grenzwerte festgelegt werden und parallel dazu die Einhaltbarkeit der Grenzwerte bei der Rapsölkraftstoffproduktion ermittelt werden.

Anhand festgelegter Kriterien, wurden die Kenngrößen ausgewählt, welche die Anforderungen an Rapsöl für die Nutzung als Kraftstoff widerspiegeln. Die Kriterien umfassen den sicheren motorischen Betrieb, die Auswirkung auf Abgasreinigungssysteme und Emissionsbildung, Lagerung und Transport, die besondere Relevanz für Rapsölkraftstoff, die Unterscheidbarkeit von anderen Kraftstoffen und die Vermeidung redundanter Qualitätsparameter. Die dazugehörigen Prüfverfahren wurden nach den Kriterien Stand der Laborpraxis, Eignung für Rapsölkraftstoff, Messbereich und Auflösungsvermögen sowie Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens, Vergleichbarkeit von Rapsölkraftstoff mit anderen Kraftstoffen und Analysenkosten festgelegt.

Die Prüfverfahren Sulfatasche, Oxidasche und Oxidationsstabilität wurden auf ihre Eignung für die Anwendung bei Rapsölkraftstoff näher untersucht. Das Prüfverfahren Oxidasche ist für Rapsölkraftstoff besser geeignet als Sulfatasche. Für die Bestimmung der Oxidationsstabilität von Rapsölkraftstoff wurde eine geeignete Prüftemperatur von 110 °C ermittelt. Für das Kälteverhalten und die Bestimmung der Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff wurden Vorarbeiten für die Festlegung neuer Prüfmethoden geleistet. Die Messung der Dynamischen Viskosität im Rotationsviskosimeter eignet sich zur Beschreibung des Kälteverhaltens von Rapsölkraftstoff. Diese Methode reagiert sensibel auf unterschiedliche Abkühlraten und verschiedene Rapsölqualitäten. Ein verbindliches Prüfverfahren konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgelegt werden, da ein Praxisabgleich am realen Fahrzeug nicht durchgeführt werden konnte. Erstmalig wurde die Zündwilligkeit von Rapsölkraftstoff mit einem zum Prüfmotor alternativen Verfahren im Fuel Ignition Analyser als FIA-Cetanzahl bestimmt. Das Prüfverfahren FIA-Cetanzahl erfüllt für Rapsölkraftstoff die Anforderungen an die Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens mit dem CFR-Prüfmotor.

Begleitend zur Festlegung der Grenzwerte wurden die Einhaltbarkeit der Grenzwerte bei der Rapsölkraftstoffherstellung überprüft. Bei den Rapsölproben handelte es sich zum einen um 28 Praxisproben, die von Ölmühlen und aus Tanks pflanzenölbetriebener Blockheizkraftwerke gezogen wurden, zum anderen um 29 Rapsölproben, die unter gleichbleibenden Bedingungen aus unterschiedlichen Rapssaaten in einer Versuchsanlage zur dezentralen Ölsaatenverarbeitung gewonnen wurden. Zusätzlich wurden Daten von WIDMANN (1998) neu ausgewertet, die den Einfluss der Ölgewinnungsanlage (Kaltpressung) auf die Ölqualität widerspiegeln. Diese Analysenwerte stammen aus einem Ringversuch, bei dem mit einer Charge Raps an 23 Ölmühlen Rapsöl erzeugt wurde. Abschließend wurden hergestellte Mischungen von Rapsölkraftstoff mit Fettsäuremethylester, Dieselkraftstoff und Ottokraftstoff untersucht.

Die Überprüfung der Einhaltbarkeit der Grenzwerte ergab, dass die Kenngröße Gesamtverschmutzung den größten Qualitätsschwankungen unterliegt. Für die laufende Qualitätssicherung wurde deshalb für diesen Kennwert ein Schnelltest-

verfahren entwickelt. Die Methode beruht auf einer optischen Beurteilung des Filterrückstands.
Im „Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000“ wurden 15 Kennwerte mit den entsprechenden Prüfverfahren und Grenzwerten, die zum einen Rapsöl charakterisieren und zum anderen Anforderungen für die spezielle Nutzung als Kraftstoff festschreiben, zusammengefasst. Als für Rapsöl charakteristische Kennwerte wurden ausgewählt: Dichte (15 °C), Flammpunkt nach Pensky-Martens, Heizwert, kinematische Viskosität (40 °C), Kälteverhalten, Zündwilligkeit (Cetanzahl), Koksrückstand, Iodzahl und Schwefelgehalt. Zu den variablen Eigenschaften, die der ständigen Qualitätskontrolle unterliegen sollen, zählen: Gesamtverschmutzung, Neutralisationszahl, Oxidationsstabilität (110 °C), Phosphorgehalt, Aschegehalt und Wassergehalt. Der RK-Qualitätsstandard ist auf S. 125 abgedruckt.

Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff wurden von einem Expertengremium reflektiert. Von den an den Expertengesprächen teilnehmenden Herstellern und Umrüstern pflanzenöltauglicher Motoren wurde der RK-Qualitätsstandard 05/2000 ratifiziert. Die in den Expertengesprächen beteiligten Betreiber von Ölgewinnungsanlagen bescheinigten, dass die geforderte Rapsölqualität auch in dezentralen Ölsaatenverarbeitungsanlagen erzeugt werden kann. Die Teilnehmer der Expertengespräche waren sich einig, dass der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff in regelmäßigen Fristen überprüft und gegebenenfalls überarbeitet werden sollte.

Der „Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff (RK-Qualitätsstandard) 05/2000“ hat nicht den Status einer nationalen oder internationalen Norm. Der RK-Qualitätsstandard ist als eine freiwillige Vereinbarung über Qualitätsparameter und Grenzwerte zu verstehen, auf die sich Erzeuger von Rapsöl und Hersteller beziehungsweise Umrüster pflanzenöltauglicher Motoren geeinigt haben. Der Qualitätsstandard für Rapsöl als Kraftstoff kann als Grundlage für zukünftige Normungsaktivitäten dienen.

8 Summary

The “Quality Standard for Rapeseed Oil as a Fuel (RK-Qualitätsstandard) 05/2000” comprises 15 fuel parameters with corresponding testing methods and limiting values, that on one hand characterise rapeseed oil and on the other hand lay down quality criteria for fuel use. As characteristic for rapeseed oil following properties have been chosen: Density (15 °C), flash point by Pensky-Martens, calorific value, kinematic viscosity (40 °C), low temperature behaviour, cetane number, carbon residue, iodine number and sulphur content. Variable properties, that should be subject to regular quality control, are: Contamination, acid value, oxidation stability (110 °C), phosphorus content, ash content and water content. The quality standard is presented on page 125.

The testing methods for ash content and oxidation stability in rapeseed oil fuel have been checked for their suitability. New testing methods for low temperature behaviour and cetane number have been determined.

To verify the expressiveness of the chosen parameters and the suitability of testing methods as well as to stipulate limiting values, literary studies and expert discussions were conducted and numerous oil samples analysed. 28 rapeseed oil samples were practice samples, that derive from oil mills or storage tanks of vegetable oil fuelled CHP-plants whereas 29 oil samples were produced out of different rapeseed material under constant conditions in the testing oil mill of the Bavarian Research Center of Agricultural Engineering. Additionally, some data were newly analysed, that reflect the influence of the oil production process (cold pressing) on oil quality. These data derive from a test series, in which oil was produced in 23 different decentral oil mills out of one homogenous amount of rapeseed.

For regular oil quality control, a quick testing method for analysing the parameter contamination has been developed. The quick testing method is based on an optical rating of the residue on the filter membrane.

Literatur

[1] ACEA, ALLIANCE, EMA und JAMA (Hrsg.) (2000): World-wide Fuel Charter - April 2000. Brüssel: ACEA (Eigenverlag) (47 Seiten + Supplement)

[2] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1992): ASTM D1744-92: Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent.

[3] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1993): ASTM D5453-93: Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.

[4] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1996): ASTM D4629-96: Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence De tection.

[5] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999): ASTM D3231-99: Standard Test Method for Phosphorus in Gasoline.

[6] ANON. (1993): Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes. Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen - 10. BImSchV. Fassung vom 13. Dezember 1993, (BGBl. I S. 2036)

[7] ANON. (1996): Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande. Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF. Fassung vom 13. Dezember 1996, (BGBl. I S 1938, ber. 1997 S. 447)

[8] ANON. (1997): 62. Leitsätze für Speisefette und Speiseöle - Vom 17. April 1997 (BAnz. Nr. 239 a v. 20.12.1997, GMBl. 1997 S. 856). In: Verlag C. H. Beck (Hrsg.): Lebensmittelrecht - Loseblatt Textsammlung. München: C.H.Beck'sche Verlagsbuchhandlung, 2, Anhang 2/62 S. 1-14

[9] ANON. (2000): Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff. Motortechnische Zeitschrift, Vol. 61, Nr. 7/8, S. 436

[10] AMS ANTRIEBS- UND MASCHINENTECHNIK GMBH SCHÖNEBECK (2000): Firmenportrait. URL: http://www.ams-schoenebeck.de/

[11] BAILER, J. et al. (1994): Handbook of Analytical Methods for Fatty Acid Methyl Esters Used as Diesel Fuel Substitutes. Wien: Research Institute for Chemistry and Techology of Petroleum Products (University of Technology, Vienna) Eigenverlag (71 Seiten)

[12] BARON, U. (2001): DGMK Forschungsbericht 580 Anforderungen heutiger Pkw-Dieselfahrzeuge an die Kältefestigkeit des Kraftstoffs. Hamburg: DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. Eigenverlag (17 Seiten)

[13] BASSHUYSEN VAN, R. und F. SCHÄFER (Hrsg.) (ohne Jahr): Shell Lexikon Verbrennungsmotor, Supplement von ATZ und MTZ. Wiesbaden: Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH.

[14] BAYERISCHE LANDESANSTALT FÜR BODENKULTUR UND PFLANZENBAU (1999): Winter- und Sommerraps 1999 - Versuchsergebnisse aus Bayern. Freising: Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau Eigenverlag (49 Seiten)

[15] BELITZ, H.D. und W. GROSCH (1992): Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag (966 Seiten)

[16] BIOCAR LOHMANN PROTOTYPENBAU (2000): Firmenportrait. URL: http://www.biocar.de

[17] BIRKNER, M. (1995): Untersuchung der Eignung von Pflanzenölen als Kraftstoff für Dieselmotoren und Vorstellung eines neuen Pflanzenöl-Motor-Konzeptes. Dissertation, Universität Kaiserslautern, Fachbereich Maschinenwesen, Kaiserslautern: Eigenverlag (148 Seiten)

[18] BOCKISCH, M. (1993): Nahrungsfette und -öle. Stuttgart: Eugen Ulmer GmbH & Co (694 Seiten)

[19] BREUER, C. (1994): Beitrag zur Verbrennung von Rapsöl und Rapsölmethylester in direkteinspritzenden Dieselmotoren. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Bd. 219. Düsseldorf: VDI Verlag (134 Seiten)

[20] BUNDESANSTALT FÜR LANDTECHNIK (2000): BIOSTAB – Stabilität von Biodiesel. URL: http://www.blt.bmlf.gv.at

[21] BUNDESMINISTERIUM FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ, ERNÄHRUNG UND LANDWIRTSCHAFT (2002): Ernährungs- und agrarpolitischer Bericht 2002 der Bundesregierung. URL: http://www.agrarbericht.de

[22] CODEX ALIMENTARIUS COMISSION (1999): Report of the sixteenth session of the codex comittee on fats and oils. ALINORM 99/17. London, United Kingdom, 8.-12. March 1999. Rom: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), World Health Organization (WHO) (139 Seiten)

[23] Co-ordinating European Council CEC (1991): CEC M-11-T-91 Cold weather performance test procedure for diesel vehicles. Earl Shilton, England: CEC Secretariat Eigenverlag

[24] DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR FETTWISSENSCHAFTEN E.V. (Hrsg.) (2000): DFG-Einheitsmethoden. Deutsche Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen. Loseblattsammlung. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH

[25] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2000): DIN EN 590: Dieselkraftstoff. Mindestanforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[26] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1999): DIN EN ISO 660: Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Bestimmung der Säurezahl und der Azidität. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[27] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1997): DIN EN ISO 3104: Durchsichtige und undurchsichtige Flüssigkeiten - Bestimmung der kinematischen Viskosität und Berechnung der dynamischen Viskosität. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[28] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1995): DIN EN ISO 3675: Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte im Labor. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[29] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1999): DIN EN ISO 5165: Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselkraftstoffen - Cetan-Verfahren mit dem CFR-Motor. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[30] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1995): DIN EN ISO 6245 Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Asche. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[31] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1995): DIN EN ISO 10370: Bestimmung des Koksrückstandes; Mikroverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[32] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1997): DIN EN ISO 12185: Rohöl und Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Dichte - U-Rohr-Oszillationsverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[33] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2001): E DIN EN 14213: Heizöle - Fettsäure-Methylester (FAME) - Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[34] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (2001): E DIN EN 14214: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[35] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1998): DIN EN 12662: Flüssige Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Verschmutzung in Mitteldestillaten. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[36] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1993): DIN EN 22719: Bestimmung des Flammpunktes; Verfahren nach Pensky-Martens im geschlossenen Tiegel. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[37] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (unbekanntes Jahr): DIN 38406-22: zurückgezogen, inzwischen ersetzt durch: DIN EN ISO 11885 (1998-04) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[38] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1978): DIN 51363-1: Prüfung von Mineralölen - Bestimmung des Phosphorgehaltes von Schmierölen und Schmieröl-Wirkstoffen – Aufschlussverfahren und photometrische Bestimmung. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[39] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1987): DIN 51363-2: Prüfung von Mineralölen - Bestimmung des Phosphorgehaltes von Schmierölen und Schmieröl-Wirkstoffen - Röntgenfluoreszenz-Analyse. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[40] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1998): DIN 51363-3 (Norm-Entwurf): Prüfung von Mineralölen - Bestimmung des Phosphorgehaltes von Schmierölen und Schmieröl-Wirkstoffen (Additive) - Direkte Bestimmung durch optische Emissionsspektralanalyse mit induktiv angekoppeltem Plasma (ICP/OES). Berlin: Beuth Verlag GmbH

[41] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1983): DIN 51419: Prüfung flüssiger Brennstoffe. Bestimmung der Gesamtverschmutzung von dünnflüssigen Mineralölerzeugnissen. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[42] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1979): DIN 51558-1: Prüfung von Mineralölen - Bestimmung der Neutralisationszahl - Farbindikator-Titration. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[43] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1984): DIN 51575: Bestimmung der Sulfatasche. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[44] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1986): DIN 51601: Flüssige Kraftstoffe – Dieselkraftstoff - Mindestanforderungen. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[45] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1997): E DIN 51606: Flüssige Kraftstoffe - Dieselkraftstoff aus Fettsäuremethylester - Mindestanforderungen. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[46] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1990): DIN 51750-1: Prüfung von Mineralölen - Probenahme - Allgemeines. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[47] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1990): DIN 51750-2: Prüfung von Mineralölen - Probenahme - Flüssige Stoffe. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[48] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1983): DIN 51777-1: Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln - Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer - Direktes Verfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[49] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1989): DIN 51900-1: Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[50] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1977): DIN 51900-3: Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe - Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Verfahren mit adiabatischem Wassermantel. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[51] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (1995): DIN 53241-1: Bestimmung der Jodzahl. Teil 1: Verfahren mit Wijs-Lösung. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[52] DEUTSCHES PATENTAMT (1990): DE 3919589C1: Kraftstoffzuführvorrichtung für einen Dieselmotor

[53] DEUTSCHES PATENTAMT (1993): DE 4136305A1: Kraftstoffeinspritzpumpe

[54] DEUTSCHES PATENTAMT (1995): DE 4418856A1: Verfahren und Einrichtung zum Einsatz von Pflanzenölkraftstoff und/oder verflüssigtem Fett in herkömmlichen Dieselmotoren

[55] DEUTSCHES PATENTAMT (1998): DE 19635220A1: Steuerungseinheit für Dieselmotoren, die mit Fetten und Ölen von Pflanzen und Tieren betrieben werden

[56] DEUTSCHES PATENTAMT (1998): DE 19802883A1: Einspritzdüse

[57] DEUTSCHES PATENTAMT (1998): DE 29714804U1: Dieselmotorisch betriebene Brennkraftmaschine

[58] DEUTSCHES PATENTAMT (1999): DE 4403029C2: Diesel-Brennkraftmaschinen mit Glühkerzen-Steuerung

[59] DEUTSCHES PATENTAMT (1999): DE 19736283C2: Kraftstoffversorgung für eine dieselmotorisch betriebene Brennkraftmaschine

[60] DEUTSCHES PATENTAMT (2001): DE 10060573A1: Pflanzenöl-Motoranlage

[61] DEUTSCHES PATENTAMT (2001): DE 19823335C2: Einspritzsystem für den Betrieb mit unterschiedlichen Kraftstoffen

[62] DEUTSCHES PATENTAMT (2001): DE 20014907U1: Vorrichtung zum Erwärmen von Pflanzenöl als Kraftstoff für den Betrieb von Dieselmotoren

[63] DEUTSCHES PATENTAMT (2001): DE 20015011U1: Vorrichtung zur rücklaufreien Betreibung von Dieselmotoren mit Pflanzenöl

[64] DEUTSCHES PATENTAMT (2001): DE 20021203U1: Einspritzdüsenvorheizung für Pflanzenölbetrieb

[65] DEUTZ AG (2000): Produktinformation 912W - Der Untertage-Motor. URL: http://www.deutz.de

[66] DOBIASCH, A. (2000): Einfluss der chemischen und physikalischen Eigenschaften von regenerativen Kraftstoffen auf das Emissionsverhalten von Verbrennungsmotoren. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Bd. 428. Düsseldorf: VDI Verlag (173 Seiten)

[67] DÖRMER, W. (1997): DGMK Forschungsbericht 520 Zusammenhang zwischen Kennwerten von Dieselkraftstoff und der Fahrbarkeitsgrenze von Fahrzeugen mit Dieselmotoren. Hamburg: DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V. Eigenverlag (34 Seiten)

[68] ELSBETT TECHNOLOGIE GMBH (2000): Firmenportrait. URL: http://www.elsbett.com

[69] ESKIN, N.A.M. et al. (1996): Canola Oil. In: HUI, Y.H. (Hrsg.): Bailey's Industrial Oil and Fat Products. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2, S. 1-95

[70] EUROPÄISCHES PATENTAMT (2000): EP 1054142A2:Motor

[71] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (2001): Praxiseinsatz serienmäßiger neuer rapsöltauglicher Traktoren. URL: http://www.fnr.de

[72] GÖPPEL et al. (2001): Antrag Umstellungshilfen für Schleppermotoren zum Einsatz kalt gepresster Pflanzenöle. Bayerischer Landtag Drucksache 14/5980 vom 08.03.2001. URL: http://www.bayern.landtag.de

[73] HEMMERLEIN, N.; V. KORTE und H. RICHTER (1991): Rapsöl als Kraftstoff für Dieselmotoren. In: SCHARMER, K. (Hrsg.): Biokraftstoffe für Dieselmotoren - Stand der Technik, Erfahrungen aus Versuchs- und Demonstrationsprogrammen, Zukunftsaussichten für Dieselkraftstoffe aus Pflanzenöl. Symposium Nr. 13982/68.263 Technische Akademie Esslingen, Eigenverlag, Ostfildern.

[74] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1994): ISO 3987: Mineralölerzeugnisse - Schmieröle und Additive - Bestimmung der Sulfatasche. Berlin: Beuth Verlag GmbH

[75] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1999): ISO/DIS 6245, Ausgabe:1999-09: Petroleum products - Determination of ash (Revision of ISO 6245:1993)

[76] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1996): ISO 6886: Animal and vegetable fats and oils - Determination of oxidation stability (Accelerated oxidation test).

[77] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (1996): ISO/DIS 12937: Petroleum products - Determination of water - Coulometric Karl Fischer titration method.

[78] JURISCH, C. und R. MEYER-PITTROFF (1994): Pflanzenölgeeignete Dieselmotoren deutscher Hersteller. In: VDI-GESELLSCHAFT ENERGIETECHNIK (Hrsg.): Pflanzenöle als Kraftstoffe für Fahrzeugmotoren und Blockheizkraftwerke; VDI-Berichte. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1126, S. 89-105

[79] KASEDORF, J. und E. WOISETSCHLÄGER (1997): Dieseleinspritztechnik. Würzburg: Vogel (443 Seiten)

[80] KEHRER, P. (2001): Crude Oil in the 21th Century – Shortage or Surplus. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.): Fuels 2001. 3rd International Colloquium January 17-18, 2001 in Ostfildern, Germany. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen Eigenverlag, S. 47-53

[81] KERN, C.; P. RICHTER und E. REMMELE (1996): Qualitätsanforderungen an naturbelassene Pflanzenöle für die Verwendung als Kraftstoff - Protokoll zur 3. Sitzung des LTV-Arbeitskreises "Dezentrale Pflanzenölgewinnung" am 29.04.1996. Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising-Weihenstephan: unveröffentlicht (29 Seiten)

[82] KERN, C. (1996): Qualitätsanforderungen an naturbelassene Pflanzenöle für die Verwendung als Kraftstoff - Protokoll zur 1. Nachbesprechung zur 3. Sitzung des LTV-Arbeitskreises "Dezentrale Pflanzenölgewinnung" am 13.06.1996. Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising-Weihenstephan: unveröffentlicht (6 Seiten)

[83] KERN, C. und E. REMMELE (1996): Qualitätsanforderungen an naturbelassene Pflanzenöle für die Verwendung als Kraftstoff - Protokoll zur 2. Nachbesprechung zur 3. Sitzung des LTV-Arbeitskreises "Dezentrale Pflanzenölgewinnung" am 22.08.1996. Bayerische Landesanstalt für Landtechnik, Freising-Weihenstephan: unveröffentlicht (19 Seiten)

[84] KERN, C.; B. WIDMANN; H. SCHÖN; K. MAURER und T. WILHARM (1997): Standardisierung von Rapsöl - Kraftstoff für pflanzenöltaugliche Dieselmotoren. Landtechnik, Vol. 52, Nr. 2, S. 68-69

[85] KERN, C.; B. WIDMANN und T. WILHARM (1998): Standardization of rapeseed oil as fuel in adapted diesel engines. In: Biomass for Energy and Industry. Proceedings of the International Conference Würzburg, Germany, 8-11 June 1998. KOPETZ, H.; T. WEBER; W. PALZ; P. CHARTIER und G.L. FERRERO (Hrsg.), C.A.R.M.E.N., Rimpar, S. 623-626

[86] KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN (2001): Mitteilung der Kommission an den Rat, das Europäische Parlament, den Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen über alternative Kraftstoffe für den Straßenverkehr und ein Bündel von Maßnahmen zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen KOM(2001) 547. Brüssel: Eigenverlag URL: http://europa.eu.int/eur-lex/de/index.html

[87] KOßMEHL, S.-O. und H. HEINRICH, (1998): The Automotive Industry's Views of the Standards for Plant Oil-Based Fuels. In: Plant Oils as Fuels. Proceedings of the Symposium, Potsdam, Germany, February 16-18, 1997. MARTINI, N. und J. SCHELL (Hrsg.), Berlin: Springer-Verlag, S. 18-28

[88] LACHENMAIER, J. und R. MEYER-PITTROFF (2001): Qualitätsanforderungen an flüssige regenerative Kraftstoffe. In: Fortschrittliche Energiewandlung und –anwendung. VDI-Berichte 1594. VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE E.V. (Hrsg.), Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 365-373

[89] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E.V. (Hrsg.) (1999): Dezentrale Ölsaatenverarbeitung - KTBL-Arbeitspapier 267. Münster-Hiltrup: Landwirtschaftsverlag GmbH (130 Seiten)

[90] MAURER, K. (1994): Standardisierung roher Pflanzenöle. In: VDI-GESELLSCHAFT ENERGIETECHNIK (Hrsg.): Pflanzenöle als Kraftstoffe für Fahrzeugmotoren und Blockheizkraftwerke; VDI-Berichte. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH, 1126, S. 77-87

[91] MAURER, K. (2000): Kurzbericht über das Teilprojekt "Naturdiesel" im europäischen Verbundprojekt Euro-Biodiesel - Untersuchung zur Produktion von standardisiertem Pflanzenöl-Treibstoff und Ermittlung von motor- und verbrennungstechnischen Kenndaten bei auf Pflanzenölbetrieb umgerüsteten Dieselmotoren. Stuttgart-Hohenheim, Eigenverlag Landesanstalt für landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen (102 Seiten)

[92] MAURER, K. (2000): Verfügbare Technik bei mobilen und stationären Pflanzenölmotoren. In: OSTBAYERISCHES TECHNOLOGIE-TRANSFER-INSTITUT E.V. (OTTI) (Hrsg.): Energetische Nutzung von Pflanzenöl und Biogas. Zweites Anwenderforum. Regensburg: Eigenverlag, S. 103-108

[93] MINERALÖLWIRTSCHAFTSVERBAND e.V. (Hrsg.) (2001): Mineralöl-Zahlen 2000. Hamburg: Eigenverlag (55 Seiten)

[94] MOLLENHAUER, K. (1997): Handbuch - Dieselmotoren. Berlin: Springer-Verlag (1029 Seiten)

[95] NIERHAUVE, B. (2000): Neue Herausforderungen an konventionelle Kraftstoffe zum Beginn des neuen Jahrtausends. mineralöl technik, Vol. 45, Nr. 6, S. 1-24

[96] NIEWIADOMSKI, H. (1990): Rapeseed -Chemistry and Technology. Amsterdam: Elsevier Science (448 Seiten)

[97] OHISHI, M.; TAKASAKI, K.; NAKASIMA, M.; TAJIMA, H.; MATSUBARA, M.; TAKASHIMA, R. und S. OSAFUNE (2001): Combustion Characteristics of Recent Bunker Fuel. In: BARTZ, W.J. (Hrsg.): Fuels 2001. 3rd International Colloquium January 17-18, 2001 in Ostfildern, Germany. Ostfildern: Technische Akademie Esslingen Eigenverlag, S. 147-155

[98] PAK, M. und A. ALLEXI (1987): Praktische Erfahrungen mit Pflanzenölen als Kraftstoff in Dieselmotoren. Grundlagen der Landtechnik, Vol. 37, Nr. 2, S. 54-61

[99] PRANKL, H. (2000): Standardisation of Biodiesel. Final Report of NTB-net Phase IV / Topic 1: Bundesanstalt für Landtechnik (BLT), Wieselburg, Österreich (37 Seiten)

[100] PRYDE, E.H. (1982): Vegetable Oil Fuel Standards. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, ASAE Publication 4-82. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 101-105

[101] REISER, W. (1997): Ermittlung von motor- und verbrennungstechnischen Kenndaten an einem Dieselmotor mit Direkteinspritzung bei Betrieb mit unterschiedlich aufbereitetem Rapsöl, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 12, Bd. 316. Düsseldorf: VDI Verlag (172 Seiten)

[102] REMMELE, E.; K. THUNEKE; B. WIDMANN; T. WILHARM und H. SCHÖN (2000): Begleitforschung zur Standardisierung von Rapsöl als Kraftstoff für pflanzenöltaugliche Dieselmotoren in Fahrzeugen und BHKW - "Gelbes Heft 69". München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Eigenverlag (217 Seiten)

[103] REMMELE, E.; K. THUNEKE; B. WIDMANN; T. WILHARM und H. SCHÖN (2001): Der Qualitätsstandard für Rapsölkraftstoff - Kennwerte und Prüfverfahren. - In: NAROSSA 2001 Proceedings of the 7th International Conference for Renewable Resources, 11th - 12th June 2001 in Magdeburg, Germany. ÖHMI CONSULTING GMBH (Hrsg.), ÖHMI Consulting GmbH, Eigenverlag,

[104] RICHTER, H.; V. KORTE und N. HEMMERLEIN (1991): Experimentelle Untersuchung zur Nutzung von Pflanzenölen in Dieselmotoren. Forschungsbericht: Dr.-Ing.hc. F. Porsche AG, Entwicklungszentrum Weissach (113 Seiten)

[105] RYAN, T.W.; T.J. CALLAHAN und L.G. DODGE (1982): Characterization of Vegetable Oils for Use as Fuels in Diesel Engines. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS (Hrsg.): Vegetable Oil Fuels; Proceedings of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels; August 2-4, 1982, Fargo, North Dakota, ASAE Publication 4-82. St. Joseph, Michigan: American Society of Agricultural Engineers, S. 70-81

[106] SAUER, H.D. (2000): Öko-Kraftstoff vom Bauernhof. VDI Nachrichten, Vol. 54, Nr. 22, S. 28

[107] SCHINDLBAUER, H.; M. MITTELBACH und R. KÖHLE (1992): Erarbeitung von Labormethoden zur Untersuchung kraftstofftechnischer Eigenschaften von Rapsölmethylester. Endbericht des Forschungsprojektes L 675/91: Forschungsinstitut für Chemie und Technologie von Erdölprodukten der Technischen Universität Wien, Eigenverlag (62 Seiten)

[108 SPANGENBERG, J.A. und L. REICHENBÄCHER. (2001): Referenzkraftstoffe, Entwicklung und Bedeutung für die Entwicklung von Schmierstoffen und Additiven. mineralöl technik, Vol. 46, Nr. 10, S.1-12

[109] SPINDELBALKER, C. und A. SCHMIDT (1987): Verwendung von Pflanzenölen als Treibstoff für landwirtschaftliche Traktoren. Literaturübersicht: TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe, Eigenverlag (50 Seiten)

[110] STRAYER, R.C.; J.A. BLAKE und W.K. CRAIG (1983): Canola and high erucic rapeseed oil as substitutes for diesel fuel: Preliminary Tests. Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 60, Nr. 8, S. 1587-1592

[111] THUNEKE, K. und C. KERN (1998): Emissionsverhalten von pflanzenölbetriebenen BHKW-Motoren in Abhängigkeit von den Inhaltsstoffen und Eigenschaften der Pflanzenölkraftstoffe sowie Abgasreinigungssystemen - Literatur- und Technologieübersicht. Abschlußbericht für das Bayerische Landesamt für Umweltschutz Az. 1/2-133-26757. Freising-Weihenstephan: Eigenverlag TU München, Bayerische Landesanstalt für Landtechnik (105 Seiten)

[112] THUNEKE, K.; B.A. WIDMANN; E. REMMELE und C. KERN (1999): Standardization of Rapeseed Oil as a Fuel in Adapted Diesel Engines. - In: Energy and Agriculture towards the Third Millennium. AgEnergy '99, 2-5 June 1999, Athen. AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS (Hrsg.), Bd. 1, Eigenverlag, Athen, S. 228-235

[113] THUNEKE, K.; E. REMMELE; B. WIDMANN und T. WILHARM (2001): Standardisation of Rapeseed Oil as a Fuel. In: Proceedings 1st World Conferernce and Exhibition on Biomass for Energy and Industry. 5-9 June 2000 in Sevilla, Spain, Bd. I, James & James Ltd, London, S. 532-535

[114] UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN UFOP (Hrsg.) (2000): Ölsaatenanbau in Deutschland. Rundschreiben Nr. I/13/00. Bonn.

[115] UNION ZUR FÖRDERUNG VON OEL- UND PROTEINPFLANZEN UFOP (2001): Naturbelassenes Rapsöl als Kraftstoff – hoher Informationsbedarf. URL: http://www.ufop.de

[116] VEREINIGTE WERKSTÄTTEN FÜR PFLANZENÖLTECHNOLOGIE (2000): Firmenportrait. URL: http://www.pflanzenoel-motor.de

[117] WIDMANN, B.A. (1990): Fundamental Research to Develop a Standard for Fuel Quality of Rape Seed Oils and Esters. In: GRASSI, G.; G. GOSSE und G. DOS SANTOS (Hrsg.): Biomass for Energy and Industry - 5th E.C. Conference 1989 in Lisbon, Portugal. Essex, England: Elsevier Science Publishers Ltd., S. 1.651-1.655

[118] WIDMANN, B.A.; R. APFELBECK; B.H. GESSNER und P. PONTIUS (1992): Verwendung von Rapsöl zu Motorentreibstoff und als Heizölersatz in technischer und umweltbezogener Hinsicht. "Gelbes Heft 40" (Gesamtbericht). München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Eigenverlag (650 Seiten)

[119] Widmann, B.A. (1994): Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Minderung des Phosphorgehaltes von Rapsöl bei der Gewinnung in dezentralen Anlagen. Dissertation: Arbeitskreis Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft. Freising: Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag (157 Seiten)

[120] WIDMANN, B.A. (1994): Gewinnung und Reinigung von Pflanzenölen in dezentralen Anlagen - Einflussfaktoren auf die Produktqualität und den Produktionsprozess. "Gelbes Heft 51". München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Eigenverlag (310 Seiten)

[121] WIDMANN, B.A.; T. KAISER und D. BRAND (1994): Technische Eignung von naturbelassenem, nicht additiviertem Rapsöl für den Einsatz als Sägekettenöl. Freising: Landtechnik Weihenstephan, Eigenverlag (61 Seiten)

[122] WIDMANN, B.A. (1998): Pflanzenöl als Energieträger - Markt, Eigenschaften und Standardisierung. In: Energetische Nutzung von Pflanzenölen - Fachtagung am 20.10.1998 in Wackersdorf. BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ (Hrsg.), München: Eigenverlag, S. 3-26

[123] WIDMANN, B. (1998): Production of vegetable oils in decentral plants and aspects of quality management - Investigations on plants in practice to optimise the process. In: KOPETZ, H.; T. WEBER; W. PALZ; P. CHARTIER und G.L. FERRERO (Hrsg.): Biomass for Energy and Industry. Proceedings of the International Conference Würzburg, Germany, 8-11 June 1998. Rimpar, Deutschland: C.A.R.M.E.N., S. 124-127

[124] WIDMANN, B.A.; K. THUNEKE und E. REMMELE (1999): Standardisierung von Pflanzenölen. - In: Im Kreislauf der Natur - Naturstoffe für die moderne Gesellschaft. 7. Symposium. Würzburg 21.-22.06.1999. C.A.R.M.E.N. E.V. (Hrsg.), C.A.R.M.E.N. e.V., Rimpar b. Würzburg: Eigenverlag, S. 147-165

[125] WIDMANN, B.; T. STELZER, E. REMMELE und M. KALTSCHMITT (2001): Produktion und Nutzung von Pflanzenölkraftstoffen. In: KALTSCHMITT, M. und H. HARTMANN (Hrsg.): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin. Springer-Verlag, S. 537-583

[126] WILHARM, T.; E. REMMELE; K. THUNEKE und B. WIDMANN (2000): Qualitätsstandards von Biokraftstoffen. - In: Energetische Nutzung von Pflanzenöl und Biogas - Zweites Anwenderforum des OTTI Energie-Kolleg am 23.11.2000 in Kloster Banz. OSTBAYERISCHES TECHNOLOGIE-TRANSFER-INSTITUT E.V. (OTTI) (Hrsg.), Eigenverlag, Regensburg, S. 87-94

[127] ZENTRUM FÜR RATIONELLE ENERGIEANWENDUNG UND UMWELT GMBH (unbekanntes Jahr): Flottenversuch mit pflanzenöltauglichen Serienmotoren in 60 PKWs. Regensburg: Eigenverlag, S. 1-4