

Lebenswegverfolgung von Biodiesel

Untersuchungen zur Qualitätsveränderung von Biodiesel in der Logistikkette

Projektleitung und Bericht:

Dr. Jürgen Fischer (AGQM)
Dr. Karen Witt (AGQM)

Begleitende Durchführung und Analytik:

Dr. Thomas Wilharm
(ASG Analytik Service GmbH)

Unter Mitwirkung von:

Total Deutschland GmbH

OMV Refining & Marketing GmbH



Januar 2012



Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	2
1. Einleitung	2
2. Aufgabenstellung	3
3. Durchführung	3
4. Analysenmethoden	5
5. Auswertung	7
5.1 Total Deutschland GmbH.....	7
5.1.1 Biodieselproben.....	7
5.1.2 Mineralölkomponenten	9
5.1.3 B7-Blends.....	9
5.1.4 Partikelzahlen	10
5.1.5 Filtrierbarkeit.....	11
5.2 OMV Refining & Marketing GmbH.....	11
5.2.1 Probenahme und Analytik.....	11
5.2.2 Auswertung	12
6. Zusammenfassung.....	12

Abkürzungsverzeichnis

ASG	Acylated Steryl Glycosides (acylierte Sterylglycoside)
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Fettsäuremethylester)
csFBT	Cold Soak Filter Blocking Tendency
FBT	Filter Blocking Tendency
SG	Steryl Glycosides (Sterylglycoside)

1. Einleitung

Die Zumischung von Biodiesel (FAME) zu Dieselkraftstoff ist heute in Europa gängige Praxis. In Deutschland werden seit 2004 flächendeckend Diesel-FAME Mischungen eingesetzt; durch die Einführung der Quotenverpflichtung findet man, mit wenigen Ausnahmen, praktisch nur noch Dieselkraftstoff mit 7% Vol FAME (B7) an deutschen Tankstellen.

Während der Einsatz dieser Kraftstoffe in der Praxis weitgehend problemlos verläuft, kam es in der Vergangenheit vereinzelt zu Schwierigkeiten durch Filterverstopfung an Tankstellen. Die Ursachen hierfür konnten bisher noch nicht abschließend geklärt werden. Wurden in einigen Fällen Mikroben als Verursacher identifiziert, kommen auch z.B. Sterylglycoside (SG) und acylierte Sterylglycoside (ASG), die ein natürlicher Bestandteil von Pflanzenöl sind und zum Teil auch nach der Umesterung und Produktreinigung in Biodiesel nachgewiesen werden können, als Verursacher in Frage. Da deren Löslichkeit in Biodiesel gering ist, kristallisieren sie nach der Synthese des Biodiesels aus und können so Filter in Kraftstoffleitungen verstopfen.

In einer Studie, die gemeinsam vom Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie e.V. (OVID) und der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) durchgeführt wurde, wurde festgestellt, welche Verarbeitungsschritte in der Ölmühle zur Abnahme des Gehaltes von SG und ASG in Rapsöl und Sojaöl führen und so die

Bereitstellung eines Rohstoffes zur Produktion von Biodiesel mit geringen SG- und ASG-Gehalten ermöglichen¹.

Im Rahmen eines weiteren AGQM-Projekts wurde der Einfluss des Biodieselprozesses auf den Gehalt von SG und ASG im Biodiesel untersucht². In keinem Fall war es bisher möglich, einen Zusammenhang zwischen SG- und ASG-Gehalten von FAME und der Filtrierbarkeit des Biodiesels bzw. der damit hergestellten Blendkraftstoffe festzustellen.

Vor diesem Hintergrund führte die AGQM ein weiteres Projekt durch, in dem die Qualität des Biodiesels entlang der Lieferkette von der Produktion über Lagerung und Transport bis zum Kraftstoffblending verfolgt wurde. Ziel dieser Studie war es, potentielle Probleme durch die Anwesenheit von Nebenkomponenten wie Sterylglycosiden zu erkennen und insbesondere das Risiko einer Beeinträchtigung der Filtrierbarkeit von B7-Kraftstoffen zu erfassen. Zwei Mineralölunternehmen konnten, zusammen mit den jeweiligen Lieferanten für Biodiesel, für das Projekt gewonnen werden.

Die nun vorliegende Studie zeigt nach den Untersuchungen an Pflanzenölen und Biodiesel, wie sich die Qualität des Biodiesels von der Produktion über Lagerung und Transport bis zum Kraftstoffblending verändert und wie die Filtrierbarkeit des B7-Blendkraftstoffes durch die Filtrierbarkeit des Biodiesels beeinflusst wird. Insbesondere wurden Parameter wie der Gehalt an Sterylglycosiden und die Partikelgrößenverteilung untersucht, die nicht Teil der Normen für Biodiesel (EN 14214) oder Dieselkraftstoff (EN 590) sind, um signifikante Veränderungen an Nebenkomponenten oder Parametern zu erkennen, die einen Einfluss auf die Filtrierbarkeit haben könnten.

2. Aufgabenstellung

Folgende Fragestellungen wurden im Rahmen dieser Studie untersucht:

- Sind von der Herstellung des Biodiesels bis zur Verarbeitung zum Blendkraftstoff potentielle Risiken durch Nebenkomponenten zu erkennen und eventuell abzuwenden?
- Welchen Einfluss hat die Filtrierbarkeit des Biodiesels auf die Filtrierbarkeit des B7-Blendkraftstoffes?

Um diese Fragen zu beantworten, sollten über den gesamten Lebensweg des Biodiesels die Parameter untersucht werden, die sich vom Anfang bis zum Ende der Lieferkette verändern können.

3. Durchführung

Neben dem Gehalt an SG und ASG und der Filtrierbarkeit wurden bei den Proben der Total Deutschland GmbH (Lieferkette 1) die Partikelgrößenverteilung, der Wassergehalt, die Oxidationsstabilität, die Fettsäuremethylesterzusammensetzung sowie der Anteil von Glycerin, Monoglyceriden, Diglyceriden, Triglyceriden und Gesamtglycerin im Biodiesel bestimmt. Die Bestimmung von SG, ASG sowie den Glyceriden wurde beim B7-

¹ J. Haupt, G. Brankatschk, T. Wilharm, "Sterol Glucoside Content in Vegetable Oils as a Risk for the Production of Biodiesel", 2010, www.agqm.de

² J. Haupt, J. Fischer, K. Witt, T. Wilharm, „Sterylglycoside und acylierte Sterylglycoside in Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern und ihre Auswirkungen auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel“, 2011, www.agqm.de

Blendkraftstoff nicht durchgeführt, da hier ein Messwert unterhalb der Nachweisgrenze erwartet wird (SG/ASG) oder eine Bestimmung nicht möglich ist (Glyceride).

Bei den Proben der OMV Refining & Marketing GmbH (Lieferkette 2) wurde der Gehalt an SG und ASG bestimmt.

In Abbildung 1 ist der Ablauf der Probenahme bei Total Deutschland GmbH schematisch dargestellt.

- Probe A: FAME, Verladung beim Hersteller von Biodiesel (5 verschiedene Proben)
- Probe B: FAME, Warenannahme bei Total Deutschland GmbH (3 verschiedene Proben)
- Probe C: FAME, Biodieseltank bei Total Deutschland GmbH (1 Probe)
- Probe D: fossile Dieselkomponente (4 verschiedene Proben)
- Probe E: Blendkraftstoff (3 verschiedene Proben)

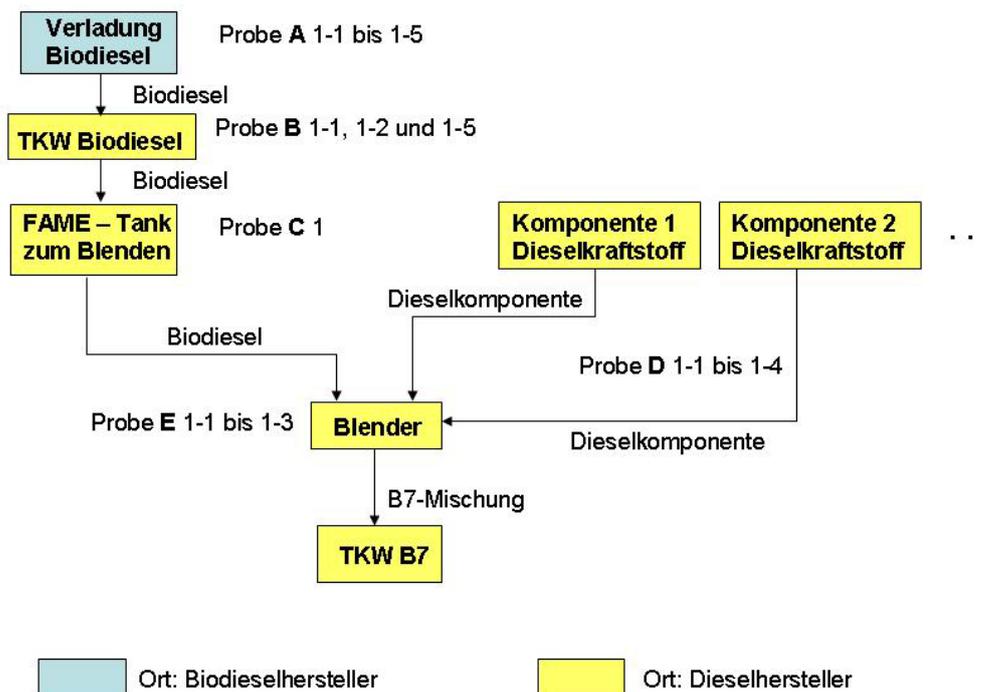


Abb. 1: Schematische Darstellung der Probenahmestellen bei Total Deutschland GmbH (Lieferkette 1)

„A“, „B“ und „C“ bezeichnen reine Biodieselproben (B100); ihre Analyse gibt Hinweise darauf, ob in der Lieferkette vom Biodiesel-Hersteller zum eingesetzten Biodiesel in der Raffinerie Veränderungen auftreten. Alle Biodieselproben wurden auf SG, ASG, Filtrierbarkeit, Wassergehalt, Oxidationsstabilität, Glycerin und Glyceride sowie Partikelgrößenverteilung untersucht. Die Bestimmung der Partikelgrößen soll zeigen, ob ein Zusammenhang mit dem SG- und ASG-Gehalt und mit der Filtrierbarkeit zu erkennen ist. Ebenso soll untersucht werden, ob Veränderungen wie z.B. Partikelwachstum über die Lieferkette zu beobachten sind.

„D“ ist die Bezeichnung für die Blendkomponenten des Mineraldiesels, der die Basis für den fertigen Kraftstoff bildet. Das Endprodukt wird in diesem Fall aus vier verschiedenen Mineralölkomponenten und Biodiesel in der Blendvorrichtung gemischt; aus diesem Grund wurde jeder Mineralölstrom gesondert beprobt. Die Proben wurden auf Filtrierbarkeit, Wassergehalt und Partikelgrößenverteilung untersucht.

Die Proben „E“ sind Proben des B7-Blendkraftstoffs ohne Markenadditive. Es wurde jeweils eine Probe aus dem oberen, dem mittleren und dem unteren Bereich des Tanks genommen, um festzustellen, ob eine Schichtung im Tank vorliegt.

Die gesamte Probenahme von der Verladung bis zur Mischung des B7-Kraftstoffes erfolgte innerhalb einer Woche und wurde so abgestimmt, dass der angelieferte Biodiesel auch die Beimischkomponente für den B7-Blendkraftstoff war.

Bei OMV Refining & Marketing GmbH besteht an einem Raffineriestandort – unter anderem – eine direkte Leitung von einem Biodieselhersteller zur Dieselkraftstoff Blendinganlage. Daher wurde diese spezielle FAME Versorgung in das AGQM Untersuchungsprogramm aufgenommen. Die Probenahme ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

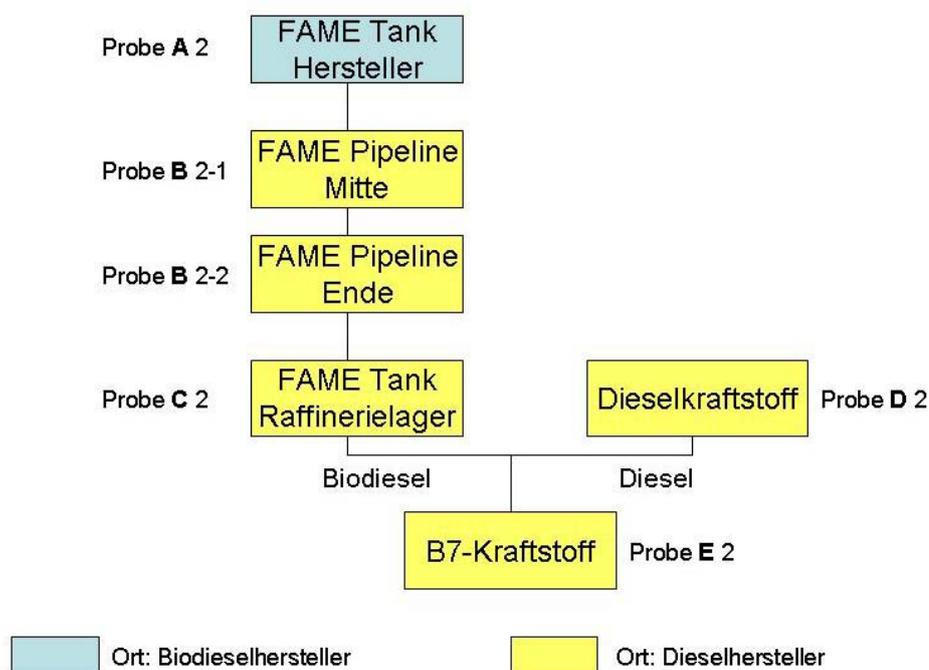


Abb. 2: Schematische Darstellung der Probenahmestellen bei OMV Refining & Marketing GmbH (Lieferkette 2)

Die Probe A2 wurde am Biodieseltank des Herstellers, die Proben B2 an zwei verschiedenen Stellen der Pipeline entnommen; Probe C2 stammt aus dem Biodieseltank des Raffinerielagers. Probe D2 ist eine Probe der fossilen Dieselkomponente ohne FAME-Beimischung. Probe E2 ist eine Probe des B7-Blendkraftstoffes. Die Proben wurden auf SG und ASG untersucht.

4. Analysenmethoden

Für die Bestimmung der Parameter, die auch Gegenstand der DIN EN 14214 sind, wurden die entsprechenden Prüfmethode angewandt: Wasser nach DIN EN ISO 12937, Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112, freies Glycerin, Glyceride und Gesamtglycerin nach DIN EN 14105. Das Fettsäureprofil wurde gemäß DIN EN 14103 bestimmt.

Sterylglycoside und acylierte Sterylglycoside wurden nach einer HPTLC-Methode (High Performance Thin Layer Chromatography, eine Dünnschichtchromatographie) bestimmt.

Die Filtrationseigenschaften wurden gemäß IP 387, Methode B (FBT) und IP PM–EA/08 (csFBT) bestimmt. Nach beiden Methoden wird ein definiertes Probenvolumen filtriert. Sobald die gesamte Probenmenge filtriert ist oder ein definierter Druck erreicht wird, wird der Test beendet und der erreichte Druck bzw. die filtrierte Probenmenge zur Berechnung des FBT-Index bestimmt. Werte unter 1,41 stehen für Proben, deren gesamtes Volumen filtriert werden konnte. Bei Werten oberhalb von 1,41 wurde der festgelegte Druck erreicht, bevor das gesamte Volumen filtriert wurde. Für die Bestimmung nach csFBT wird die Probe 16 h bei +4°C gelagert und anschließend bei Raumtemperatur filtriert. Ein Vergleich der Werte für FBT und csFBT zeigt, ob in der Probe die Kristallisation einzelner Bestandteile durch niedrige Temperatur ausgelöst werden kann. Höhere Werte für den csFBT lassen darauf schließen, dass die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Filtrierbarkeit der Kraftstoffe hat.

Die Partikelgrößenverteilung wurde nach der Methode ISO 4406 / SAE 4059 bestimmt, um Informationen über Partikelgröße und –anzahl in Kraftstoffen zu gewinnen. Diese Methode ist eigentlich für die Untersuchung von Schmierölen vorgesehen, lässt sich aber trotz des unterschiedlichen Mediums auf Biodiesel und Diesel anwenden. Eine entsprechende genormte Prüfmethode für Kraftstoffe existiert bisher nicht, und es liegen auch keine Vergleichsdaten zu Partikelgrößen in diesen Medien vor.

Die Bewertung der Ergebnisse erfolgt ebenfalls analog zur ISO 4406 / SAE 4059: die Partikel werden in drei Größenklassen eingeteilt (Partikel > 4 µm, > 6 µm und > 14 µm), und die Anzahl an Partikeln pro 100 ml wird zur Einteilung in Reinheitsklassen herangezogen.

Reinheitsklasse	Partikelanzahl / 100 ml	
	Von	Bis
10	500	1000
11	1000	2000
12	2000	4000
13	4000	8000
14	8000	16000
15	16000	32000
16	32000	64000
17	64000	130000
18	130000	260000
19	260000	500000
20	500000	1000000
21	1000000	2000000
22	2000000	4000000
23	4000000	8000000

Tab. 1: Reinheitsklassen nach ISO 4406 (Auszug)

Jeder Partikelgrößenbereich wird dabei gesondert angeführt, so dass drei Zahlen zur Bewertung der Probe angegeben werden (z.B. 21/18/15). Die Bewertung nach dieser Methode soll insbesondere zeigen, ob der Unterschied der Partikelzahl in zwei Proben als signifikant zu bewerten ist.

5. Auswertung

5.1 Total Deutschland GmbH

5.1.1 Biodieselproben

Bei fünf Biodiesel-Lieferanten wurden Muster bei der Verladung direkt beim Hersteller genommen (A 1-1 bis 1-5). Drei der Lieferungen wurden bei Ankunft in der Raffinerie ein zweites Mal beprobt (B 1-1, 1-2, 1-5). Eine weitere Probe wurde aus dem Biodieseltank entnommen, die eine Mischung aus den verschiedenen Lieferungen repräsentiert (C 1).

Die Daten zum Gehalt an SG und ASG, zur Filtrierbarkeit, zum Wassergehalt und zur Oxidationsstabilität sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Analysen der FAME-Proben, Teil 1

Probe	SG [mg/kg]	ASG [mg/kg]	FBT	csFBT	Wasser [mg/kg]	Oxstab [h]
A 1-1 (FAME)	11	< 5	3,63	1,34	196	10,4
A 1-2 (FAME)	30	6	5,79	6,67	123	10,0
A 1-3 (FAME)	19	< 5	7,68	2,55	207	8,7
A 1-4 (FAME)	12	< 5	1,06	1,09	223	10,0
A 1-5 (FAME)	9	< 5	1,25	1,00	190	9,7
B 1-1 (FAME)	8	< 5	3,79	1,63	211	9,5
B 1-2 (FAME)	31	7	8,74	3,18	156	10,3
B 1-5 (FAME)	17	< 5	1,75	1,19	221	9,6
C 1 (FAME)	27	< 5	5,02	2,59	197	9,5

Tab. 2: Total Deutschland GmbH, Teil 1.

Sterylglycoside und acylierte Sterylglycoside

Vergleicht man die Messwerte des SG- und ASG-Gehaltes der Proben A 1-1, A 1-2 und A 1-5 mit den entsprechenden Proben B, stellt man fest, dass sich die Werte der Proben 1-1 und 1-2 im Rahmen der Messgenauigkeit kaum unterscheiden, während die SG-Werte der Proben 1-5 um 8 mg/kg voneinander abweichen. Möglicherweise war die Charge 1-5 in Bezug auf Partikel nicht vollständig homogen, so dass bei der Probe B 1-5 ein etwas größerer Anteil von Partikeln aus der Charge entnommen wurde. Dadurch könnte auch der höhere Wert von SG in dieser Probe zustande kommen, wenn Sterylglycoside auskristallisiert und damit in den Partikeln angereichert sind.

Die Werte für SG und ASG der FAME-Proben A, B und C sind mit Maximalwerten von 31 mg/kg für SG (Probe B 1-2) und 7 mg/kg für ASG (Probe B 1-2) vergleichbar mit den Daten aus umfangreichen Felduntersuchungen. Die Probe C repräsentiert den Biodiesel, der beim Blendprozess für die Herstellung des Blendkraftstoffes eingesetzt wurde.

Filtrierbarkeit

Obwohl die einzelnen Anlieferungen in Bezug auf die Filtrierbarkeit deutliche Unterschiede aufweisen, lässt sich keine signifikante Veränderung über die Lieferkette feststellen. Die Proben A 1-4, A 1-5 und B 1-5 zeigen sowohl niedrige FBT- als auch für csFBT-Werte unter 2,00, während A 1-2, B 1-2 und A 1-3 deutlich darüber liegen. Es sind sowohl Proben zu finden, die in Bezug auf FBT und csFBT praktisch gleich sind (A 1-4, A 1-5, B 1-5), als auch Muster, die einen deutlich höheren FBT-Wert aufweisen (A 1-1, B 1-1). Tendenziell

entsprechenden alle gefundenen Werte für die Filtrierbarkeit und die Sterylglycosidgehalte den Werten aus der oben genannten Studie³.

Die FBT- und csFBT-Werte der Probenpaare A 1-5/B 1-5, A 1-1/B 1-1 und A 1-2/B 1-2 stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit recht gut überein; hierbei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der schlechten Präzision dieser Methoden die Abweichungen bei höheren FBT-Werten deutlich größer sind als bei niedrigen. Insgesamt ist keine Veränderung der Filtrierbarkeit über die Lieferkette zu erkennen; allerdings zeigt sich, dass die Mischung der verschiedenen Anlieferungen im Tank (C 1) eine relativ schlechte Filtrierbarkeit aufweist. Die Mischung unterschiedlicher Qualitäten führt also zu einem „Mischwert“ für den FBT.

Wassergehalt

Die Wassergehalte der Biodieselproben liegen zwischen 123 mg/kg und 223 mg/kg, also deutlich unterhalb des Grenzwertes von 500 mg/kg, der in der DIN EN 14214 gefordert wird, und sie halten auch die Anforderungen der AGQM ein, die für ihre Mitglieder Grenzwerte von 220 mg/kg für Hersteller und 300 mg/kg für Händler vorsieht. Eine Veränderung der Wasserwerte über die Lieferkette ist nicht zu erkennen.

Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität liegt bei den Proben zwischen 8,7 und 10,4 h und damit deutlich oberhalb des geforderten Mindestwertes von 6 h. Eine Veränderung der Oxidationsstabilität während Transport und Lagerung ist nicht zu erkennen.

Glycerin und Glyceride

Die Glycerin- und Glyceridgehalte der untersuchten FAMEs sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Fokus liegt hier insbesondere auf den Monoglyceriden; gesättigte Monoglyceride können bei niedrigen Temperaturen auskristallisieren und so die Filtrierbarkeit zu verschlechtern.

Analysen der FAME-Proben, Teil 2

Probe	Glycerin [%(m/m)]	Monoglyceride [% (m/m)]	Diglyceride [% (m/m)]	Triglyceride [% (m/m)]	Gesamt-Glycerin [% (m/m)]
A 1-1 (FAME)	0,01	0,67	0,14	0,03	0,21
A 1-2 (FAME)	< 0,01	0,62	0,19	0,01	0,19
A 1-3 (FAME)	0,01	0,47	0,09	0,02	0,15
A 1-4 (FAME)	0,01	0,42	0,07	0,01	0,13
A 1-5 (FAME)	< 0,01	0,54	0,08	< 0,01	0,15
B 1-1 (FAME)	0,02	0,71	0,15	0,03	0,22
B 1-2 (FAME)	< 0,01	0,61	0,19	0,01	0,19
B 1-5 (FAME)	< 0,01	0,52	0,08	< 0,01	0,15
C 1 (FAME)	0,01	0,51	0,13	0,06	0,17

Tab. 3: Total Deutschland GmbH, Teil 2

Die Gehalte an Glycerin, Monoglyceriden, Diglyceriden, Triglyceriden und Gesamtglycerin erfüllen die jeweiligen Anforderungen der DIN EN 14214 und sind für in Deutschland hergestellten Biodiesel typisch. Ein Einfluss der Transportkette ist, wie zu erwarten, nicht erkennbar.

³ J. Haupt, J. Fischer, K. Witt, T. Wilharm, „Sterylglycoside und acylierte Sterylglycoside in Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern und ihre Auswirkungen auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel“, 2011, www.agqm.de

Fettsäureprofil

Das Fettsäureprofil der eingesetzten Biodieselchargen ist typisch für Biodiesel aus Rapsöl. Es wurde daher darauf verzichtet, die Daten einzeln aufzuführen.

5.1.2 Mineralölkomponenten

In der Raffinerie der Total Deutschland GmbH werden verschiedene Dieselkraftstoffe erst im Blender mit dem Biodiesel zum endgültigen B7-Kraftstoff zusammengemischt. Es war daher erforderlich, die vier verschiedenen Komponenten, aus denen der Mineralölanteil zusammengemischt wird, einzeln zu beproben (Probe D 1-1 bis Probe D 1-4). Hier wurden die Filtrierbarkeit, der Wassergehalt sowie die Partikelgrößenverteilung untersucht. Die Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Analysen der fossilen Blendkomponenten			
Probe	FBT	csFBT	Wasser [mg/kg]
D 1-1 (B0)	1,00	1,00	31
D 1-2 (B0)	1,03	1,03	52
D 1-3 (B0)	1,02	1,00	54
D 1-4 (B0)	1,01	1,00	57

Tab. 4: Total Deutschland GmbH, Teil 3

Die Filtrierbarkeit der verschiedenen Komponenten ist mit Werten um 1,00 sowohl für FBT als auch csFBT sehr gut, die Wassergehalte sind mit Werten zwischen 31 mg/kg und 57 mg/kg niedrig. Alle Ergebnisse sind typisch für Mineralölkraftstoffe.

5.1.3 B7-Blends

Der B7-Produktionstank wurde zunächst auf die Homogenität des Produktes überprüft, um Fehler durch die Probenahme auszuschließen. Zu diesem Zweck wurden Muster aus der oberen, der mittleren und der unteren Schicht gezogen und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

Analysen des B7-Kraftstoffes			
Probe	FBT	csFBT	Wasser [mg/kg]
E 1-1, oben (B7)	1,08	1,03	53
E 1-2, Mitte (B7)	1,08	1,03	53
E 1-3, unten (B7)	1,07	1,00	57

Tab. 5: Total Deutschland GmbH, Teil 4

Die Filtrierbarkeit des B7-Kraftstoffes ist mit Werten knapp über 1,00 sehr gut, und der Wasserwert mit 53 mg/kg niedrig. Es gibt keine Anzeichen für eine Schichtbildung im Tank. Der Wassergehalt wird durch das Mischen mit Biodiesel nicht merklich erhöht.

Obwohl als Blendkomponente ein Biodiesel eingesetzt wurde, der mit Werten von 5,02 für FBT und 2,59 für csFBT eine eingeschränkte Filtrierbarkeit aufweist, hat dies keinen Einfluss auf die Qualität des B7-Kraftstoffes. Dies lässt den Schluss zu, dass ausschließlich der verwendete Diesel die Filtrierbarkeit des Blends bestimmt; allerdings sind in der Vergangenheit bei anderen Untersuchungen auch gegenteilige Beobachtungen festgestellt worden.

5.1.4 Partikelzahlen

Partikelzahlen gehören nicht zum üblichen Prüfumfang von Kraftstoffen, so dass der AGQM keine Vergleichsdaten vorliegen. Die Partikelzahlen sind für FAME, die fossilen Dieselkomponenten und den B7-Blendkraftstoff gemeinsam in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Anzahl der Partikel ist pro 100 ml Probe angegeben.

Partikelgrößenverteilung in FAME, B0- und B7-Kraftstoffen

Probe	< 2 [µm]	2-4 [µm]	4-6 [µm]	6-14 [µm]	14-21 [µm]	21-38 [µm]	38-70 [µm]	70-90 [µm]
A 1-1 (FAME)	4878	679	580	85	19	2	1	0
A 1-2 (FAME)	457171	15452	4901	899	94	2	0	0
A 1-3 (FAME)	36455	12749	29793	7583	737	2	0	0
A 1-4 (FAME)	39890	2657	876	37	10	2	0	0
A 1-5 (FAME)	2389	860	1485	132	19	2	0	0
B 1-1 (FAME)	8071	1951	1906	109	27	5	0	0
B 1-2 (FAME)	78490	48541	115411	4749	432	3	0	0
B 1-5 (FAME)	26931	13413	30552	4233	622	3	0	0
C 1 (FAME)	53328	15946	29705	9136	2666	17	0	0
D 1-1 (B0)	14790	2618	1318	36	5	1	0	0
D 1-2 (B0)	7451	4400	3115	705	432	92	5	1
D 1-3 (B0)	979	406	324	44	14	6	1	0
D 1-4 (B0)	3325	1260	868	49	12	2	0	0
E 1-1 oben (B7)	7692	998	872	73	11	1	0	0
E 1-2 Mitte (B7)	5703	631	593	52	6	1	0	0
E 1-3 unten (B7)	9364	1319	1221	121	34	7	1	0

Tab. 6: Total Deutschland GmbH, Teil 5

Den Proben wurde für jede gemessene Partikelgröße eine entsprechende Reinheitsklasse gemäß Tabelle 1 zugeordnet, um einen einfacheren Vergleich zu ermöglichen. In Abbildung 3 sind Reinheitsklassen für die verschiedenen Proben von FAME, fossilem Diesel und B7-Kraftstoff für die jeweiligen Partikelgrößen dargestellt. Um Partikelzahlen kleiner 500 graphisch darstellen zu können, wurden Proben mit Partikelzahlen < 500 die Klasse 9 zugeordnet.

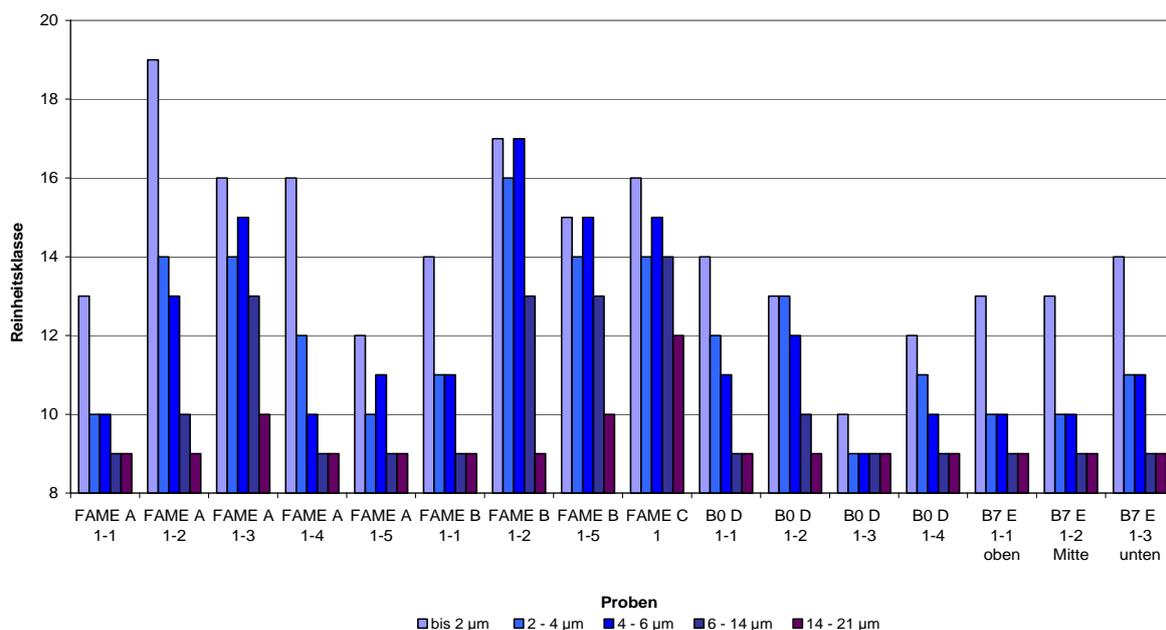


Abb. 3: Einteilung der Proben von FAME, fossilem Diesel und B7-Kraftstoff in Reinheitsklassen

Vergleicht man die Reinheitsklassen innerhalb einer Probe miteinander, zeigt sich, dass in den meisten Fällen die Partikelzahlen im Bereich bis 2 µm am größten sind und schrittweise mit zunehmender Partikelgröße zurückgehen. In allen Proben werden nur wenige Partikel gefunden, die größer als 14 µm sind. Betrachtet man die Probenpaare A 1-1/B 1-1, A 1-2/B 1-2 und A 1-5/B 1-5, stellt man fest, dass in den meisten Fällen die Partikelzahl von A zu B zunimmt. Ausnahme ist Probe 1-2 im Bereich bis 2 µm, bei der die Partikelzahl von A nach B abnimmt. Hier sind die kleinen Partikel entweder gewachsen oder haben sich wieder aufgelöst. Die Probe C weist in den Bereichen von 2 µm bis 14 µm ähnliche Partikelzahlen wie die Proben B 1-2 und B 1-5 auf, nur im Bereich von 14 bis 21 µm ist eine leichte Zunahme zu beobachten. Während der Lagerung verändern sich die Partikelzahlen von Biodiesel nicht signifikant.

Die Partikelzahlen der fossilen Blendkomponenten und der B7-Kraftstoffe liegen in vergleichbaren Größenordnungen, während einige FAME-Proben höhere Partikelzahlen aufweisen. Die Partikelzahl des Blendkraftstoffes wird also stärker durch die Partikelzahl der fossilen Dieselkomponente bestimmt als durch die des FAME-Anteils.

5.1.5 Filtrierbarkeit

Die Proben A 1-1 und B 1-1 weisen mit 30 bzw. 31 mg/kg den höchsten SG-Gehalt auf, sind relativ schlecht zu filtrieren und haben im Vergleich zu den übrigen Proben eine höhere Partikelzahl. Die Probe C 1 zeigt ähnliche Werte. Beispiele für gut filtrierbare Proben mit niedrigen SG-Gehalten sind A 1-5 und B 1-5, wobei die Partikelzahl bei Probe A 1-5 niedriger ist als in Probe B 1-5; dies wirkt sich aber nicht auf die Filtrierbarkeit aus.

Die Proben A 1-3 und A 1-4 weisen ähnliche Partikelgrößenverteilungen auf, mit Ausnahme des Bereiches von 4 bis 6 µm, in dem die Probe A 1-3 deutlich mehr Partikel aufweist. Die Filtrierbarkeit von Probe A 1-3 ist schlechter als die von Probe A 1-4, jedoch zeigt die Probe B 1-5 eine ähnlich hohe Partikelzahl in diesem Bereich, ohne dass die Filtrierbarkeit sich verschlechtert. Es kann also kein Rückschluss von der Partikelzahl auf die Filtrierbarkeit gezogen werden.

Die Filtrierbarkeit von C 1 wirkt sich nicht auf die Filtrierbarkeit des Blendkraftstoffes aus.

5.2 OMV Refining & Marketing GmbH

5.2.1 Probenahme und Analytik

Bei OMV Refining & Marketing GmbH wurde die Probenahme aufgrund spezieller örtlicher Gegebenheiten abgewandelt, da an dem untersuchten Raffineriestandort unter anderem eine direkte Leitung zwischen einem Biodieselproduzenten und dem Mineralölunternehmen besteht. Die Probe A 2 wurde aus dem Lagertank des Biodieselherstellers genommen, die Proben B 2-1 und B 2-2 an verschiedenen Stellen der Biodiesel-Pipeline.

Die Probe C 2 wurde aus dem Biodieseltank des Raffinerielagers genommen. Bei D 2 handelt es sich um einen B0, während E 2 der fertige B7-Blendkraftstoff ist. Alle Muster wurden auf den Gehalt an SG und ASG untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Probe	SG [mg/kg]	ASG [mg/kg]
A 2 (FAME)	18	< 5
B 2-1 (FAME)	24	< 5
B 2-2 (FAME)	20	< 5
C 2 (FAME)	16	< 5
D 2 (B0)	< 5	< 5
E 2 (B7)	< 5	< 5

Tab. 7: OMV Refining & Marketing GmbH.

5.2.2 Auswertung

Die Werte für SG und ASG sind bei allen vier Biodieselp Proben mit einem maximalen Wert von 24 mg/kg für SG und Werten unter 5 mg/kg für ASG vergleichsweise niedrig und liegen wie bei Total Deutschland GmbH in dem Bereich, der in der Studie zum Gehalt von Sterylglycosiden in Biodiesel festgestellt wurde⁴. Von der Produktion bis zum Tank im Raffinerielager kann keine signifikante Veränderung des SG-Gehaltes beobachtet werden. Erwartungsgemäß liegt der Anteil von SG im B7-Blendkraftstoff durch den Verdünnungseffekt mit fossilem Diesel unterhalb der Nachweisgrenze.

6. Zusammenfassung

Ziel der hier vorliegenden Studie war die Untersuchung potenzieller Veränderungen der Blendkomponente Biodiesel über ihren gesamten Lebensweg und daraus resultierender möglicher Einflüsse auf die Qualität der Endprodukte. Zu diesem Zweck wurden, in Zusammenarbeit mit Unternehmen der Biodiesel- und der Mineralölindustrie, Biodieselp Proben verschiedener Hersteller, verschiedene fossile Dieselkomponenten und der daraus hergestellte B7-Kraftstoff untersucht.

Für die Studie wurden zwei unterschiedliche Vertriebswege herangezogen:

- 1) *FAME-Versorgung der Raffinerie durch verschiedene Biodiesel-Lieferanten, anschließende Zwischenlagerung des Biodiesels in einem gemeinsamen Lagertank und Herstellung von B7 durch Mischen der Komponenten.*

Hierfür wurden der Biodiesel bei der Be- und Entladung der Tankzüge und aus dem Lagertank, die Mineralölblendkomponenten sowie der fertige B7-Blend untersucht.

Neben der Filtrierbarkeit wurden verschiedene Parameter des Biodiesels untersucht, die einen Einfluss auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel haben können, wie z.B. die Anteile an Sterylglycosiden (SG) und acylierten Sterylglycosiden (ASG) sowie der Gehalt an Monoglyceriden.

Die einzelnen Biodieselchargen unterschieden sich z.T. deutlich in der Filtrierbarkeit, wobei die weitere Analyse der FAMEs keinen Hinweis auf die Ursache gibt. Im Raffinerietank findet man einen Mittelwert aus den einzelnen FBT-Ergebnissen. Die Filtrierbarkeit des Endprodukts wurde jedoch offenbar nicht negativ beeinflusst; die FBT-Werte des fertigen Kraftstoffs entsprechen den Werten der Grundkraftstoff-Komponenten.

⁴ J. Haupt, J. Fischer, K. Witt, T. Wilharm, „Sterylglycoside und acylierte Sterylglycoside in Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern und ihre Auswirkungen auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel“, 2011, www.agqm.de

Partikelgröße und –größenverteilung veränderten sich während des Transports. Es war sowohl eine Zunahme der Partikelgröße als auch eine Zunahme der Partikelzahl in Verbindung mit einer Erhöhung der SG-Konzentration zu beobachten, wobei ein Einfluss der Probenahme nicht ausgeschlossen werden kann.

Eine signifikante Veränderung der anderen untersuchten Eigenschaften während Transport und Lagerung war nicht feststellbar.

2) *Direkte Versorgung der Raffinerie durch eine Pipeline vom Biodieselhersteller.*

In diesem Fall wurden Biodieselproben aus dem Tank des Biodieselherstellers, vom Anfang und Ende der Pipeline sowie aus dem Biodieselvorratstank der Raffinerie untersucht; zusätzlich wurden der Basisdiesel (B0) und der fertige B7-Blend analysiert.

Die Kraftstoffe wurden jeweils auf SG- und ASG-Gehalt untersucht. Die Konzentrationen bewegten sich über den Lebensweg des Biodiesels auf einem konstant niedrigen Niveau und veränderten sich von der Produktion des Biodiesels bis zum Tank im Raffinerielager nicht signifikant. Wie im ersten Fall waren keine als kritisch zu bewertenden Veränderungen zu beobachten.

Durch den Verdünnungseffekt liegen SG- und ASG-Gehalt im Blendkraftstoff wie erwartet unterhalb der Bestimmungsgrenze.

Ein Zusammenhang zwischen der Filtrierbarkeit von Biodiesel und der Filtrierbarkeit des daraus hergestellten Blendkraftstoffes ist auch aus Ergebnissen der hier vorliegenden Untersuchung nicht abzuleiten. Auch im Falle hoher FBT-Werte des FAME ist offensichtlich die fossile Dieselkomponente bestimmend; die Filtrierbarkeit des B7-Kraftstoffes war im betrachteten Fall gut. Die Filtrationseigenschaften des Biodiesels haben also offenbar keinen negativen Einfluss auf die Qualität des Endprodukts.

Aus den vorliegenden Daten lässt sich kein negativer Einfluss des Biodiesels auf die Qualität des Blendkraftstoffes ablesen. Von der Herstellung über Lagerung und Transport bis zum Blending finden sich keine kritischen Veränderungen des Gehaltes an Nebenprodukten, der Partikelgrößenverteilung oder der Filtrierbarkeit.