

Steryglycoside und acylierte Steryglycoside in Pflanzenölen und Fettsäuremethylestern und ihre Auswirkungen auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel

**Studie zum SG- und ASG-Gehalt von Pflanzenölen
und FAME**

**Untersuchungen zur Korrelation der Filtrierbarkeit
von Biodiesel mit SG- und ASG-Gehalten**

Mai 2011



Diese Studie wurde im Zeitraum von Januar 2009 bis Juni 2010 unter Mitwirkung von AGQM-Mitgliedsunternehmen durchgeführt.

**Projektleitung:
Auswertung und Bericht:

Analysen:**

**Dr. Jens Haupt, AGQM
Dr. Jürgen Fischer
Dr. Karen Witt, AGQM
Dr. Thomas Wilharm,
ASG-Analytik GmbH**

Mitwirkende Unternehmen:

**ADM Mainz GmbH
ADM Hamburg GmbH Werk Leer
BDK Biodiesel GmbH
Biodiesel Wittenberge GmbH
Bioeton Kyritz GmbH
Bioölwerk Magdeburg GmbH
Biopetrol Rostock GmbH
Biopetrol Schwarzheide GmbH
Cargill GmbH Frankfurt
EAI Thüringer Methylesterwerke GmbH
ecoMotion GmbH Lünen
ecoMotion GmbH Malchin
ecoMotion GmbH Sternberg**

**EOP Biodiesel AG
Keck Brakel
Louis Dreyfus Commodities Wittenberg GmbH
Mannheim Biofuel GmbH
Münzer Bioindustrie GmbH Wien
NEW Natural Energy West GmbH
Rapsol GmbH
Rapsveredelung Vorpommern GmbH
Silo Rothensee GmbH Hamburg
SBE BioEnergie Handelsgesellschaft mbH
Tecosol GmbH
VERBIO Diesel Bitterfeld GmbH
VERBIO Diesel Schwedt GmbH**

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	3
Kurzfassung des Berichtes	4
Einleitung	5
Aufgabenstellung	6
Durchführung	7
Analysenmethoden	7
Auswertung der Messdaten	9
Diskussion der Ergebnisse	19
Zusammenfassung	19

Abkürzungen

ASG	acylierte Sterylglycoside
CFPP	Cold Filter Plugging Point
FBT	Filter Blocking Tendency
SG	Sterylglycoside
CST	Cold Soak Test
csFBT	cold soak Filter Blocking Tendency
OVID	Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland e.V.

Kurzfassung des Berichtes

Eine der möglichen Ursachen für vereinzelt beobachteten Filterverschluss in Dieseltankanlagen sind, neben z.B. mikrobieller Kontamination, Sterylglycoside (SG) und acylierte Sterylglycoside (ASG). Diese Verbindungen sind natürlicher Bestandteil von Pflanzenölen und, insbesondere in Palm- und Sojaöl, in Konzentrationen bis zu einigen hundert mg/kg enthalten. Ziel einer Studie¹, die gemeinsam von AGQM, OVID, und der American Soybean Association - International Marketing (ASA) durchgeführt wurde, war die Untersuchung typischer Ölmühlenprozesse im Hinblick auf die Reduzierung des SG- und ASG- Gehaltes von Rapsöl und Sojaöl.

Der Einfluss des Biodiesel-Herstellungsprozesses auf den Gehalt an SG und ASG wurde bisher noch nicht untersucht. Ziel der hier vorliegenden Arbeit ist es daher, auf Basis des SG- und ASG-Gehaltes der eingesetzten Pflanzenöle und des daraus produzierten Biodiesels Aufschluss darüber zu bekommen, ob und in welchem Umfang durch geeignete Prozessführung eine Abreicherung während des Herstellprozesses erreicht werden kann. Zusätzliche Untersuchungen zur Filtrierbarkeit der Biodieselproben sollen dabei zeigen, ob ein Zusammenhang zwischen Filtrierbarkeit und dem Gehalt an SG und ASG zu erkennen ist.

Die Untersuchung der eingesetzten Pflanzenöle zeigt, dass der Gehalt an SG und ASG im Bereich zwischen 5 mg/kg (Bestimmungsgrenze des Prüfverfahrens) und 350 mg/kg liegt, mit tendenziell höheren Werten für ASG. Im Zuge der Umesterungsreaktion werden im Öl enthaltene ASG größtenteils in SG umgewandelt, so dass Biodiesel aus klassischen basenkatalysierten Prozessen üblicherweise höhere SG-Gehalte aufweist als das für die Herstellung verwendete Pflanzenöl. Eine Aussage, ob ASG durch den Herstellungsprozess entfernt werden, ist somit nicht möglich; durch die Umsetzung zu SG wird das Verhältnis der beiden Komponenten stark verschoben. Da andererseits auch in Summe im Biodiesel niedrigere Gehalte (≤ 20 mg/kg) als in den Ölen gefunden wurden, sind viele Biodieselprozesse offenbar bereits heute in der Lage, den SG-Gehalt zu verringern

Die Bestimmung der Filtrierbarkeit (Filter Blocking Tendency, FBT) zeigt, dass keine eindeutige Korrelation zwischen Filtrierbarkeit und dem Gehalt an SG und ASG zu erkennen ist. Tendenziell lassen sich Proben mit höheren SG- und ASG-Gehalten eher schlechter filtrieren als Proben mit niedrigeren Gehalten; in einigen Fällen findet man jedoch auch ein entgegengesetztes Verhalten, d.h. trotz niedrigem SG- und ASG-Gehalt hohe FBT-Werte bzw. gute Filtrationseigenschaften bei hohen Gehalten. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse erscheint der FBT-Test nicht geeignet, zur sicheren Beurteilung der Filtrierbarkeit herangezogen zu werden; auch die Anwendung des sogenannten „Cold Soak“ (Abkühlung der Probe auf 4,5°C für 16 h vor der Filtration) bringt keine zusätzliche Information.

Aus der vorliegenden Untersuchung lässt sich keine Empfehlung für einen Grenzwert des Gehaltes von SG und ASG ableiten, der zum einen mit einem technisch vertretbaren Aufwand zu erreichen ist und zum anderen sicherstellt, dass Filtrationsprobleme beim Biodiesel sicher erkannt bzw. ausgeschlossen werden können.

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

Einleitung

In den letzten Jahren wurde vereinzelt beobachtet, dass es bei Abgabe von Dieselkraftstoff mit Biodieselbeimischung (B5 bzw. B7) zur Verstopfung von Kraftstofffiltern an Tankstellen und zu Ablagerungen von Feststoffen in Tankanlagen kommt. Eine der möglichen Ursachen, neben z.B. mikrobieller Kontamination, sind Sterylglycoside (SG) und acylierte Sterylglycoside (ASG), die natürlicher Bestandteil von Pflanzenölen sind und, insbesondere in Palm- und Sojaöl, in Konzentrationen bis zu einigen hundert mg/kg enthalten sein können. Der Gehalt an SG und ASG ist in der DIN EN 14214 nicht limitiert; es gibt daher kaum Daten, in welchen Konzentrationen diese Verbindungen üblicherweise in Biodiesel enthalten sind, zumal auch bisher keine standardisierte Analytik existiert. Auch der Rohstoff Pflanzenöl wird in dieser Hinsicht kaum untersucht.

Um die uneingeschränkte Verwendbarkeit von Biodiesel gewährleisten zu können, ist die Information über Prozessschritte und Rohstoffeigenschaften, die Einfluss auf den SG- und ASG-Gehalt haben, für Biodieselhersteller essentiell. Ziel einer von der American Soybean Association – International Marketing (ASA) geförderten und gemeinsam von der AGQM und OVID durchgeführten Studie¹ war die Untersuchung der Prozessschritte, die in der Ölmühle zur Abnahme des SG- und ASG-Gehaltes führen. Die an verschiedenen Stellen des Herstellungsprozesses entnommenen Raps- und Sojaölproben wurden analysiert und im Labor zu Biodiesel umgesetzt, dessen SG- und ASG-Gehalt ebenfalls untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass die Umesterung zu einer Abreicherung von SG und ASG führt, der Effekt bei stark belasteten Ölen Material jedoch zu gering ist, um eine ausreichende Qualität zu garantieren. Die Autoren raten daher, bei Einsatz von Pflanzenölen mit höherem SG- und ASG-Gehalt einen Raffinationsschritt zur Abreicherung von SG und ASG bei der Biodieselproduktion einzuführen.

Während der basenkatalysierten Umesterung, die das Standardverfahren für die Herstellung von Biodiesel darstellt, werden ASG zumindest teilweise in SG umgewandelt. Es ist daher möglich, dass ein Biodiesel mehr Sterylglycoside enthält als das eingesetzte Pflanzenöl. Für einen aussagekräftigen Vergleich zwischen der Qualität des Pflanzenöls und der Qualität des Biodiesels müssen also sowohl die acylierte als auch die nicht acylierte Form in Rohstoff und Produkt bestimmt werden.

Sterylglycoside sind, im Gegensatz zur acylierten Form, in FAME kaum löslich, kristallisieren allerdings nur langsam aus dem Produkt aus. Der Vorgang lässt sich durch Abkühlen beschleunigen; dabei können die sich bildenden Kristalle als Keime für weitere hochschmelzende Komponenten dienen, z.B. gesättigte Monoglyceride.

Kraftstofffilter dienen der Entfernung von festen Partikeln aus dem Kraftstoff, um schädliche Einflüsse vom Einspritzsystem fernzuhalten. Dabei haben Art und Größe der Partikel Einfluss darauf, ob ein Filter zugesetzt wird. Größere Partikel werden durch den Filter zurückgehalten, verschließen aber die Filterporen nicht sofort; haben die Partikel jedoch eine Größe, die in etwa der Porenweite des Filters entspricht, können bereits kleine Mengen die Filterporen blockieren und die Filtergängigkeit deutlich herabsetzen.

¹ J.Haupt, G. Brankatschk, T. Wilharm, „Steryl Glucoside Content in Vegetable Oil as a Risk for Biodiesel Production“, www.agqm.de

Eine Vorhersagemöglichkeit über die Eignung von Kraftstoffen durch die Bestimmung der Filtrierbarkeit ist ein wichtiges Anliegen der Automobilindustrie. Von den derzeit im Einsatz befindlichen Prüfmethode zur Bestimmung der Filtrierbarkeit werden IP 387 mod. (FBT, Filter Blocking Tendency) und ASTM D 7501 (Cold Soak Test) am häufigsten für die Prüfung von Biodiesel genutzt. In Europa wird dabei der FBT favorisiert, wobei auch hier eine der Messung vorhergehende Kältebehandlung („Cold Soak“) in Betracht gezogen wird. In der US-Biodieselnorm D 6751 ist dabei ein Grenzwert für den CST festgelegt, während in Europa bisher noch keine entsprechenden Vorgaben gelten.

Im Rahmen dieser Studie wurde die Filtrierbarkeit nach IP 387 untersucht. Die Erweiterung um die thermische Vorbehandlung der Probe (Cold Soak FBT) sollte dabei zeigen, ob so eine größere Aussagekraft der Prüfmethode zu erreichen ist und zusätzliche Informationen gewonnen werden können. Eine Veränderung der Filtrierbarkeit durch Abkühlung kann dabei Rückschlüsse auf die Aussicht zulassen, diese Eigenschaft eines Biodiesels durch thermische Behandlung zu verbessern:

- Die Verschlechterung des FBT nach Abkühlung deutet auf die Bildung sehr kleiner, visuell nicht wahrnehmbarer Partikel hin, die die Filterporen zusetzen,
- Ein niedrigerer FBT-Wert deutet auf das „Ausfrieren“ störender Bestandteile bzw. die Bildung „großer“ Partikel hin.

Die Beobachtung einer eindeutigen Tendenz wäre somit ein Anlass, weitere Untersuchungen zur Optimierung der Kristallisationsbedingungen durchzuführenden.

Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen der vorliegenden Studie betrachtet werden sollte, ist eine mögliche Korrelation des SG- bzw. ASG-Gehalts mit FBT bzw. Cold Soak FBT. Eine solche Korrelation könnte zu einer Empfehlung für Grenzwerte für den Gehalt an SG und ASG führen; in Anbetracht der analytischen Defizite aller bekannten Filtrationstests (schlechte Reproduzierbarkeit, Zeitaufwand) wäre es wünschenswert, das Filtrationsverhalten von Kraftstoffen über die Bestimmung der Problemkomponenten beurteilen zu können. Vor einer endgültigen Festlegung von Grenzwerte muss dabei jedoch noch der Zusammenhang zwischen Messergebnissen und Praxisverhalten bei der Anwendung des Biodiesels in B100- oder B7-Kraftstoffen geprüft werden.

Aufgabenstellung

Unter den verschiedenen möglichen Ursachen für die Filterverstopfungen sollte zunächst der Einfluss von SG und ASG auf die Filtrierbarkeit von Biodiesel untersucht werden, da hier eine der Hauptursachen vermutet wird. Im Rahmen der hier vorliegenden Studie galt es dabei, folgende Fragestellungen zu klären:

- Hat das Biodiesel-Herstellungsverfahren Einfluss auf den SG-/ASG-Gehalt des Endproduktes?
- Gibt es einen Zusammenhang zwischen SG-/ASG-Gehalt an Biodiesel und der Filtrierbarkeit?
- Ist der „Cold Soak“ eine sinnvolle Ergänzung der FBT-Prüfmethode?
- Ist es anhand der vorliegenden Daten möglich, eine Empfehlung für einen Grenzwert festzulegen?

Zu diesem Zweck sollte zunächst ein möglichst umfassender Überblick über den SG- und ASG-Gehalt der für die Produktion von Biodiesel eingesetzten Pflanzenöle und des daraus

hergestellten Biodiesels gewonnen werden. Weiterhin wurden Daten zur Filtrierbarkeit von Biodiesel erfasst, um einen Überblick über die diesbezügliche aktuelle Situation in Deutschland zu bekommen. Hierbei bot sich an, die Datensammlung im Rahmen der Herstellerbeprobung der AGQM durchzuführen, da bei Bedarf eine Vielzahl zusätzlicher Parameter zur Verfügung steht, ohne neue Untersuchungen durchführen zu müssen. Ein weiterer Vorteil ist die Streuung über ein weites Spektrum von Herstellern und Produktionsverfahren.

Durchführung

Im Jahr 2009 und im ersten Halbjahr 2010 wurden bei den Herstellerbeprobungen durch die AGQM neben der Untersuchung des Biodiesels gemäß DIN EN 14214 zusätzliche Analysen durchgeführt und, soweit möglich, Proben des eingesetzten Pflanzenöls genommen. Insgesamt wurden 153 Proben Pflanzenöl und 203 Proben Biodiesel untersucht. Die Kampagnen sind im Folgenden mit 1-09 bis 6-09 und 1-10 bis 3-10 bezeichnet.

Alle Proben wurden auf den Gehalt an SG und ASG untersucht, die 120 Biodieselp Proben aus den Kampagnen 5-09 bis 3-10 zusätzlich auf Filtrierbarkeit (FBT B und Cold Soak FBT), um einen möglichen Zusammenhang zwischen Filtrierbarkeit und SG- und ASG-Gehalt zu erfassen. Die Muster stammten dabei von einem großen Teil der deutschen Biodieselhersteller, einem österreichischen Produzenten und einem Händler aus dem Mitgliederkreis der AGQM². Dadurch ergibt sich ein breiter Überblick über die Qualität des in Deutschland hergestellten Biodiesels.

Im Rahmen der Datenerfassung wurde zunächst bestimmt, in welchem Maß die eingesetzten Öle noch SG und ASG enthalten und welcher Gehalt an SG und ASG im daraus produzierten Biodiesel zu finden ist, ohne dabei eine differenzierte Auswertung nach Raps- bzw. Sojaöl vorzunehmen. Für Winterqualität wird in Deutschland fast ausschließlich Rapsöl eingesetzt, so dass ein Einfluss anderer Pflanzenöle auf die Qualität des Biodiesels nur bei Übergangs- und Sommerware zu beobachten sein kann.

Obwohl es bisher keine gesicherten Erkenntnisse gibt, ob Filtrationstests das tatsächliche Verhalten von Kraftstoffen im Fahrzeug abbilden, gelten sie als Indikator für die Tauglichkeit eines Kraftstoffs. Für diese Studie wurde die Filtrierbarkeit (FBT) des Biodiesels gemäß IP 387, Methode B bestimmt, und zwar sowohl aus der unbehandelten Probe als auch mit vorgeschalteter Abkühlung (Cold Soak). Es sollte geprüft werden, ob eine Korrelation zwischen dem Gehalt an SG bzw. ASG und dem FBT-Wert zu finden ist und ob der Abkühlungsschritt eine sinnvolle Ergänzung für die Testmethode darstellt.

Analysenmethoden

HPTLC-Methode zur Bestimmung von SG und ASG

Messmethode: Dünnschichtchromatographie, automatisiertes Verfahren (HPTLC, High Performance Thin Layer Chromatography)

Probenvorbereitung: Die Probe wird mit Pyridin versetzt, um ungelöste Anteile von SG und ASG in Lösung zu bringen. Die Probe wird anschließend mit n-Heptan / MTBE 2:1 (v/v) verdünnt.

² Zur Anonymisierung ist jedem Hersteller bzw. Händler eine Kennziffer zugeordnet. Es wurde nicht bei jeder Beprobung jeder aufgeführte Hersteller oder Händler beprobt, daher gibt es Lücken bei den Daten.

Festphasenextraktion: Die Probe wird durch eine Filterkartusche filtriert. Die Probenmatrix wird als Filtrat abgetrennt, SG und ASG bleiben auf dem Filter zurück. Der Filter wird mit n-Heptan / MTBE gewaschen. Anschließend werden SG und ASG mit Aceton und Methanol eluiert. Die Lösungsmittel werden abgedampft, der Rückstand mit THF aufgelöst.

HPTLC: Auf der Dünnschichtplatte werden Standards für SG und ASG in jeweils drei Konzentrationen aufgetragen. Die zu analysierende Probe wird ebenfalls aufgetragen. Die Platte wird mit einer Mischung aus DIBK/Eisessig/Wasser 90:25:3 (v/v) entwickelt. Die Platte wird anschließend bei 120 – 150°C und unter 200 mbar mindestens 20 min getrocknet.

Entwicklung: Die Platte wird in eine Lösung aus Kupfer(II)acetat getaucht und anschließend für ca. 5 min auf 90°C erwärmt. SG und ASG werden als graublau Banden sichtbar. Die Platte wird mit einem TLC-Scanner bei 620 nm ausgelesen, möglichst bald nach der Entwicklung, da die Farbintensität mit der Zeit abnimmt.

Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt für SG und ASG bei 5 mg/kg.

Filtrationsmethode

Im Rahmen dieser Studie wurde die Bestimmung der Filtrierbarkeit des Biodiesels nach dem FBT-Verfahren (IP 387) durchgeführt. Als Basisverfahren diente hierbei die Methode B, die sowohl in der Standardversion als auch mit vorgeschaltetem Abkühlschritt. Bei beiden Verfahren wird ein definiertes Volumen (300 ml) bis zum Aufbau eines festgelegten Gegendrucks (105 kPa) filtriert. Abbruchkriterium für den Test ist entweder das Erreichen des Filtrationsvolumens von 300 ml bei einem Gegendruck < 105 kPa oder ein Druckanstieg auf 105 kPa bei weniger als 300 ml Filtrat. Der FBT-Wert, der als Beurteilungskriterium herangezogen wird, berechnet sich dann nach einer der folgenden folgenden Formeln:

$$FBT = \sqrt{1 + (P/105)^2} \text{ bzw. } FBT = \sqrt{1 + (300/V)^2}$$

- P ist der maximale Druck, der beim Filtrieren von 300 ml gemessen wurde (Abbruchkriterium 300 ml Filtrat erreicht).
- V ist das maximale Volumen, das bis zum Druck von 105 kPa filtriert wurde (Abbruchkriterium 105 kPa erreicht).

Bei Werten, die größer als 1,41 sind, konnte nicht das gesamte Volumen filtriert werden. Derzeit gibt es keinen Grenzwert in Europa oder den USA, nach dem eine Probe als gut oder schlecht bewertet wird, während in Australien für Dieselkraftstoffe ein Grenzwert für FBT von 2,0 gilt. Dabei gibt es allerdings keinen eindeutigen und belastbaren Zusammenhang mit dem tatsächlichen Verhalten des Dieselkraftstoffs

In der folgenden Auswertung erfolgt eine (willkürliche) Unterscheidung zwischen Proben mit FBT-Werten bis 2,00 und über 2,00. Alle Proben erfüllen dabei die saisonalen Anforderungen an den CFPP.

Zur Bestimmung des Cold Soak FBT werden die Proben vor der Filtration 16 h bei 4,5°C gekühlt und anschließend ohne zusätzliches Erhitzen auf 20°C gebracht. Signifikante Unterschiede zwischen den Werten für FBT und Cold Soak FBT weisen auf eine Veränderung der Probe durch Temperatureinfluss hin; die Präzision der Methoden, die mit

steigenden Werten für FBT noch abnimmt, muss allerdings bei der Interpretation der Messdaten berücksichtigt werden.

Auswertung der Messdaten

Im Rahmen dieser Studie wurden die Daten ausgewertet, die im Zuge der routinemäßigen Kontrollen der AGQM bei den Biodieselherstellern erhoben wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Beschaffungswege war es nicht möglich, die Herkunft der jeweils verwendeten Rohstoffe zu ermitteln; die Auswertung kann daher nur einen Überblick über die in Deutschland marktüblichen Pflanzenöle geben, ohne dabei unterschiedliche Produktionsprozesse in den Ölmühlen zu berücksichtigen.

Um eine graphische Auswertung zu ermöglichen, wurde SG- und ASG-Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze (5 mg/kg) jeweils der Wert 5 mg/kg zugeordnet. Die Angabe „5 mg/kg“ repräsentiert damit SG- bzw. ASG-Werte ≤ 5 mg/kg.

Alle erhobenen Daten wurden bei der Gesamtauswertung berücksichtigt und in Bezug auf SG- und ASG-Gehalt in Pflanzenölen, SG- und ASG-Gehalt in Biodiesel und Filtrierbarkeit des Biodiesels ausgewertet. Eine Einzelauswertung für Hersteller erfolgte nur für größere Datensätze (s. Anhang).

Pflanzenöle - Auswertung SG- und ASG-Gehalt

In Abbildung 1 und 2 ist der SG-Gehalt von Pflanzenölen dargestellt, die in den Kampagnen 1-09 bis 3-10 eingesetzt wurden. Der Maximalwert beträgt 215 mg/kg. Eine Verteilung der Messwerte in Abhängigkeit von der Jahreszeit ist nicht zu erkennen.

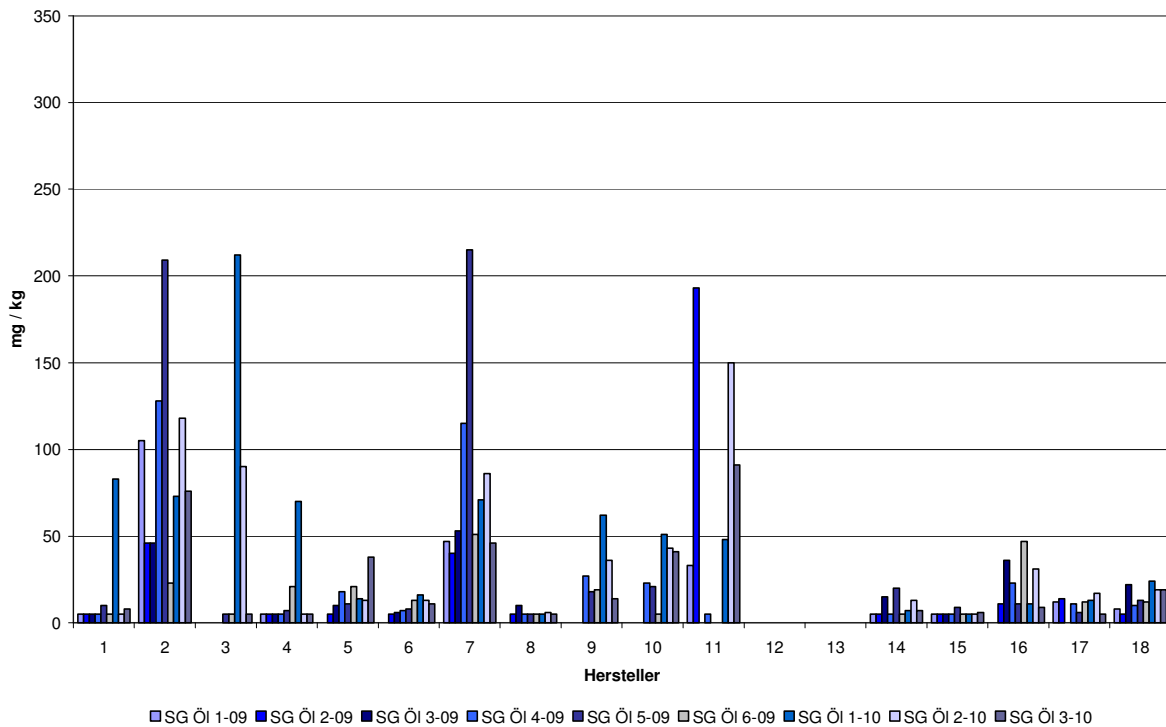


Abb. 1: SG-Gehalt von Pflanzenöl, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 1 bis 18

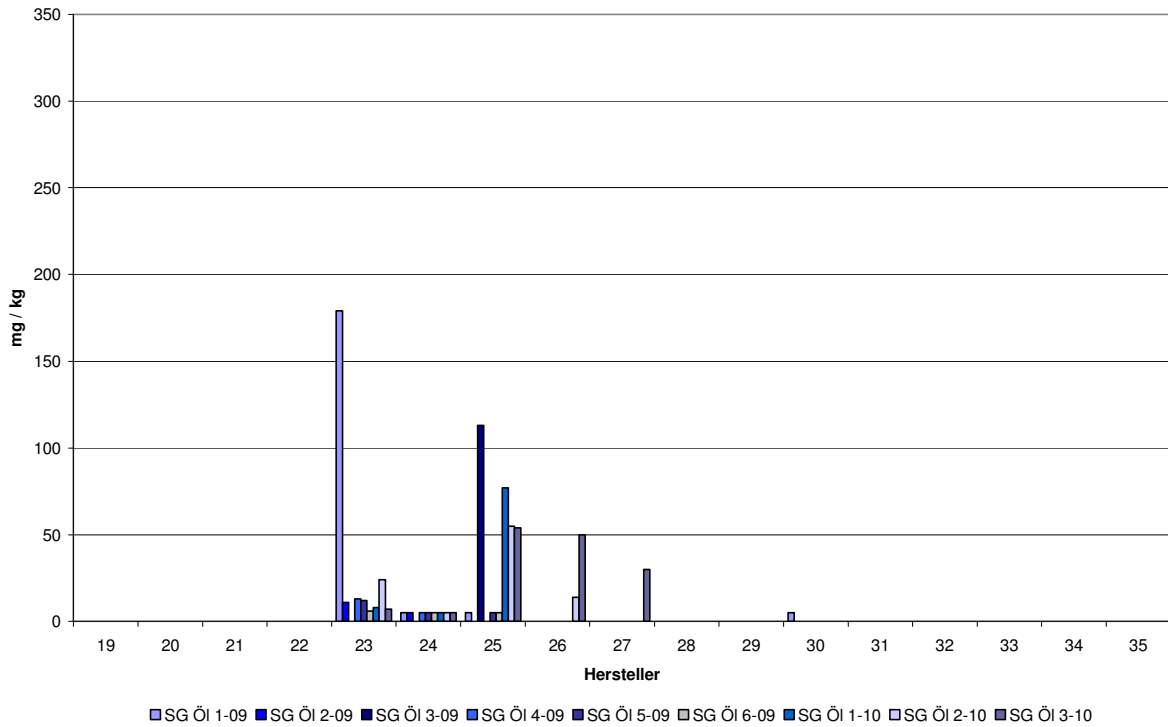


Abb. 2: SG-Gehalt von Pflanzenöl, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 19 bis 35

Abbildung 3 und 4 zeigen den ASG-Gehalt von Pflanzenölen, die in den Kampagnen 1-09 bis 3-10 für die Biodieselherstellung verwendet wurden. Der Maximalwert beträgt 324 mg/kg.

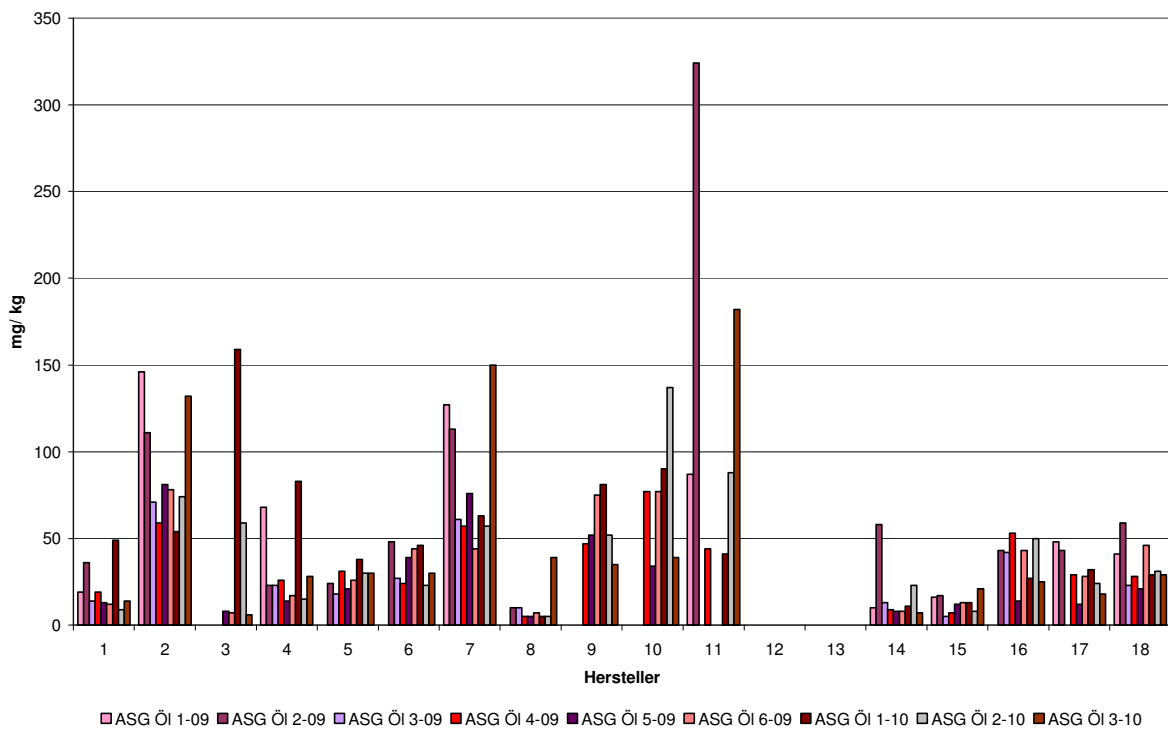


Abb. 3: ASG-Gehalt von Pflanzenöl, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 1 bis 18

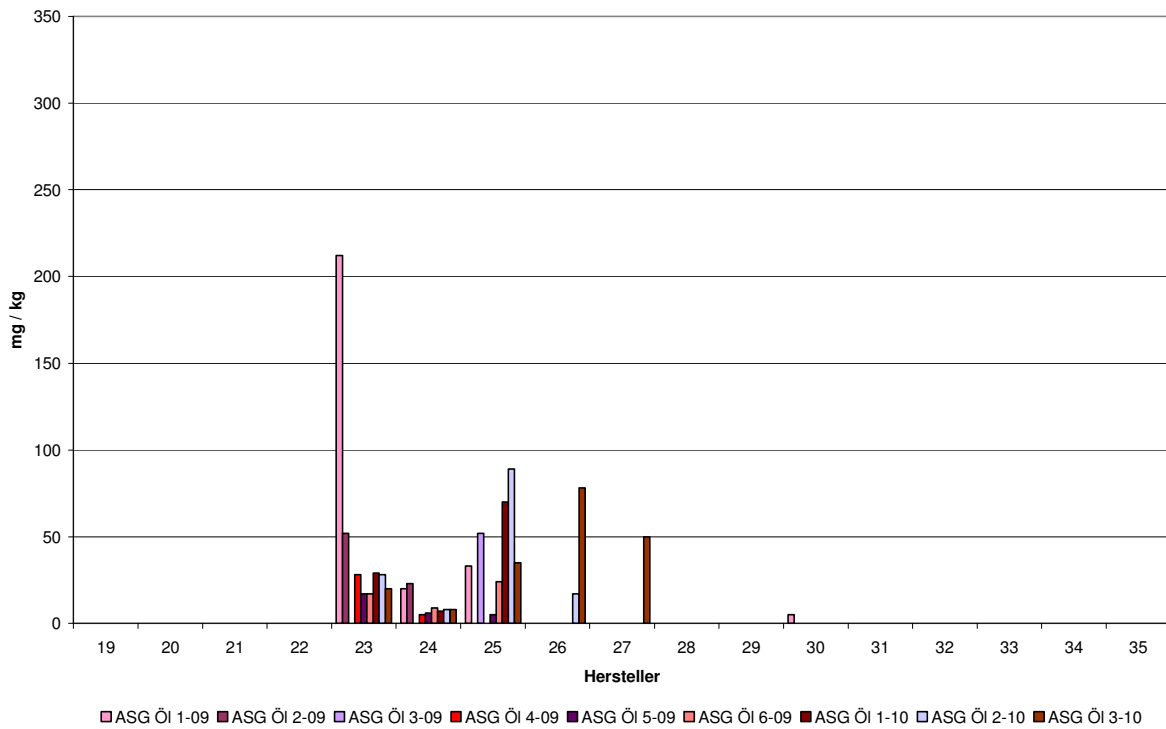


Abb. 4: ASG-Gehalt von Pflanzenöl, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 19 bis 35

In Abbildung 5 ist die Verteilung der SG- und ASG-Gehalte der Pflanzenöle dargestellt. 93 %, also der bei weitem größte Anteil der Proben, enthalten dabei maximal 100 mg/ kg SG bzw. ASG.

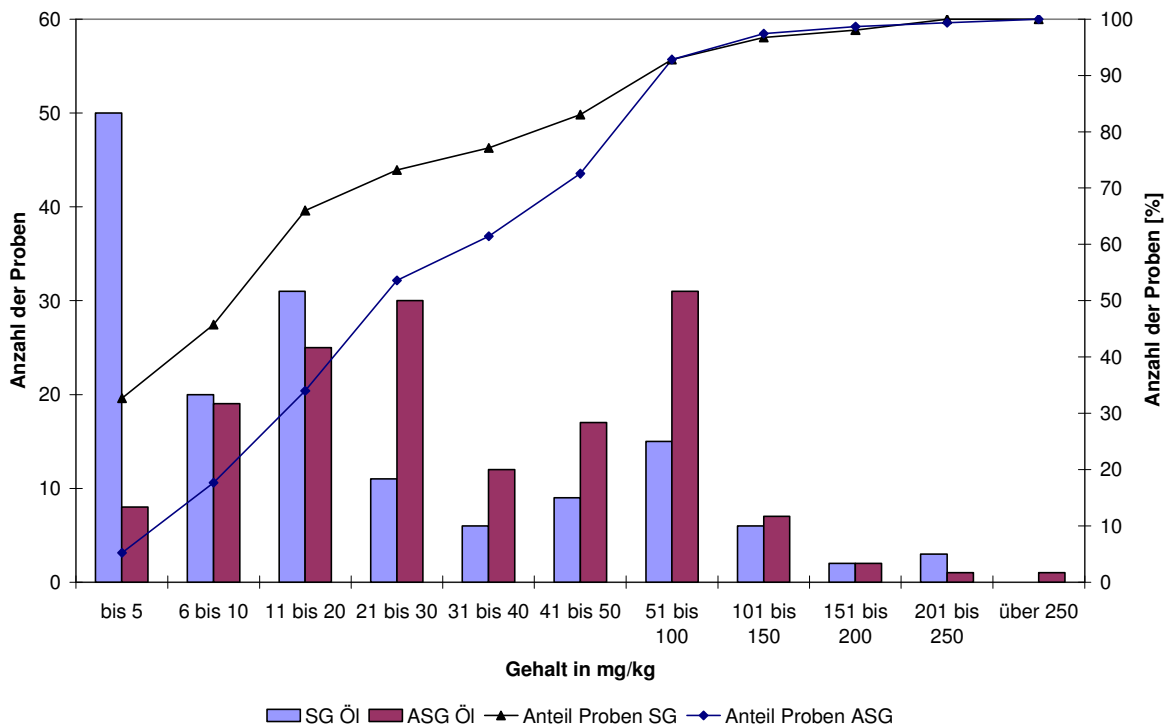


Abb. 5: Verteilung der Messwerte von SG und ASG von Pflanzenöl, Kampagne 1-09 bis 3-10

In Einzelfällen werden auch Öle mit über 200 mg SG bzw. ASG eingesetzt. Es bestätigt sich, dass der Anteil an ASG im Pflanzenöl meistens höher ist als der an SG. Für eine

Überwachung des eingesetzten Pflanzenöls ist die Bestimmung des SG-Gehaltes allein daher nicht aussagekräftig genug.

Biodiesel - Auswertung SG- und ASG-Gehalt

Die folgenden Abbildungen zeigen die SG-Gehalte (6 und 7) und die ASG-Gehalte (8 und 9) von Biodiesel der Kampagnen 1-09 bis 3-10. Während einige Hersteller relativ konstante Werte in der Produktion aufweisen, schwanken die Gehalte bei anderen stark. Insgesamt sind die Werte jedoch sehr niedrig, mit geringeren Konzentrationen von ASG als von SG.

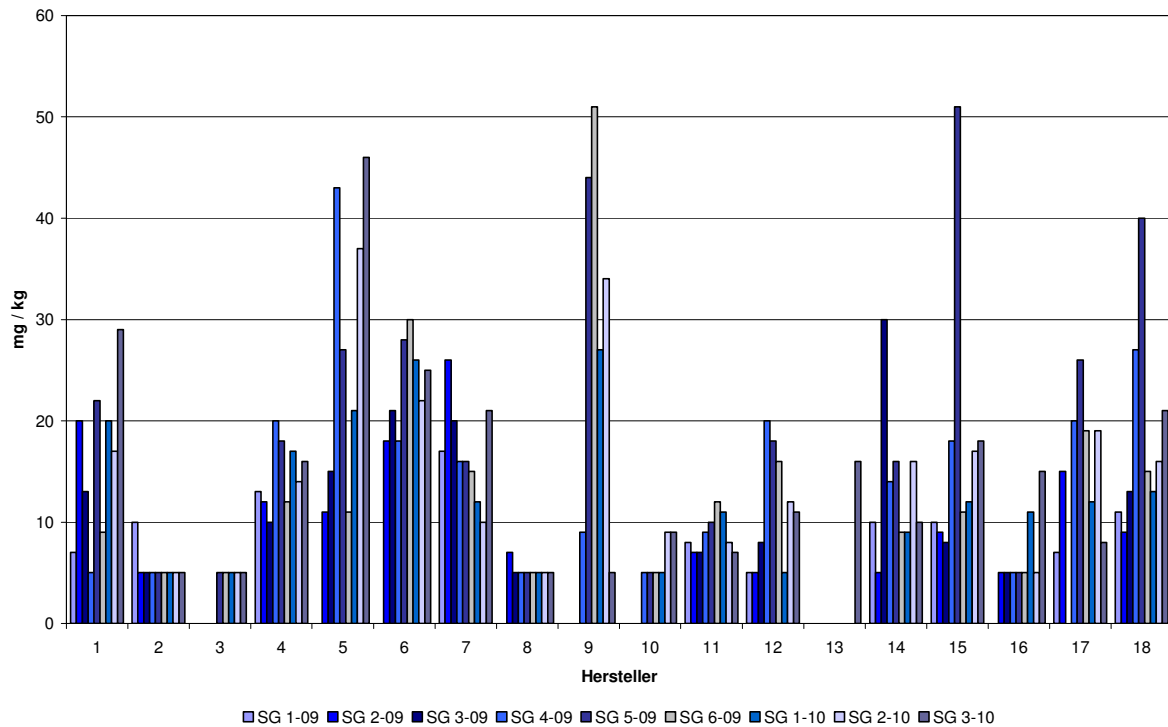


Abb. 6: SG-Gehalt von Biodiesel, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 1 bis 18

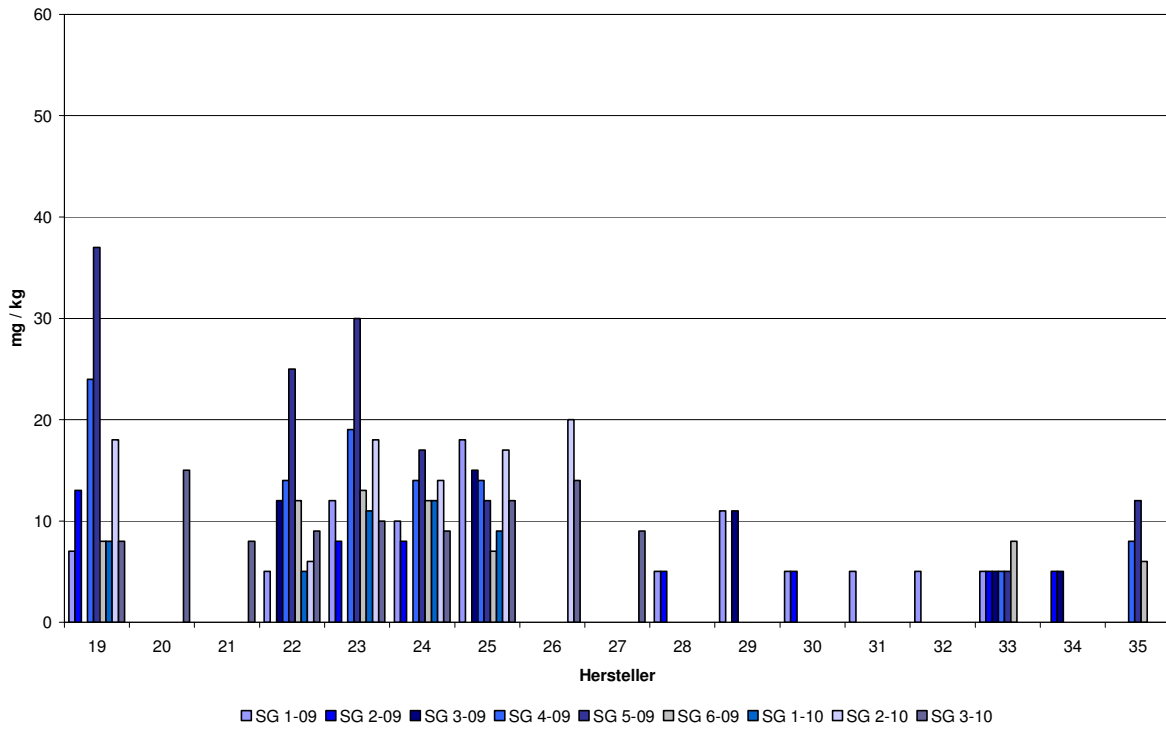


Abb. 7: SG-Gehalt von Biodiesel, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 19 bis 35

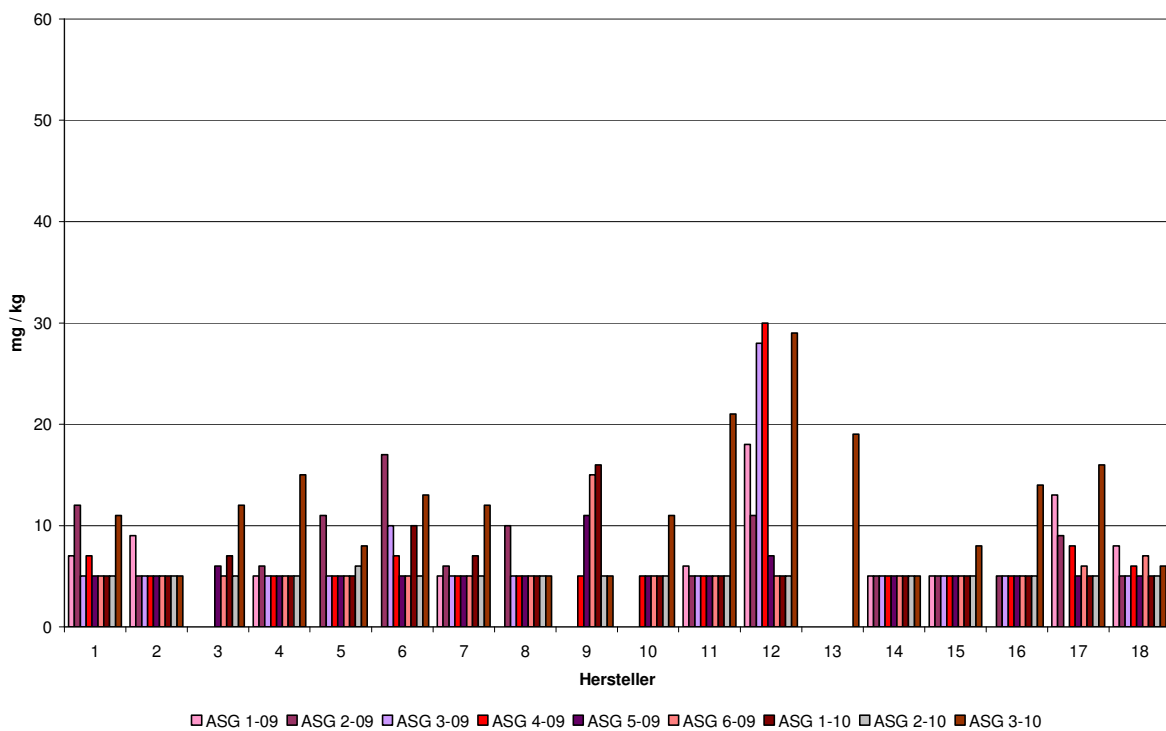


Abb. 8: ASG-Gehalt von Biodiesel, Kampagne 1-09 bis 3-10, Hersteller 1 bis 18

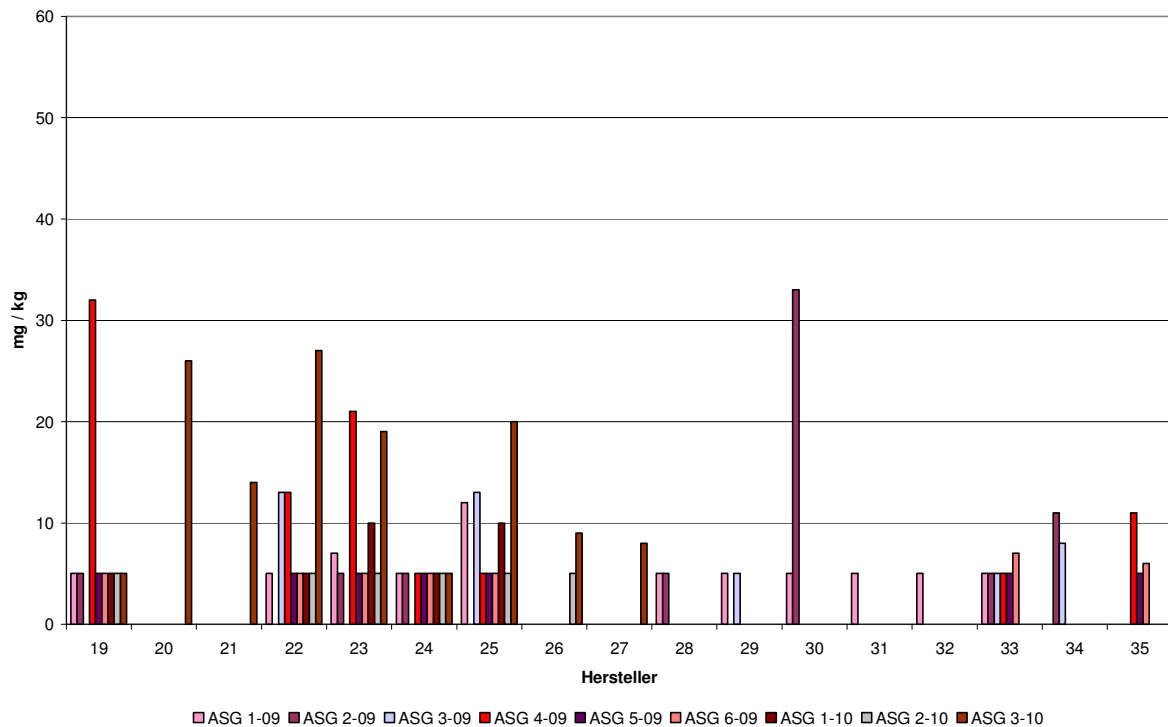


Abb. 9: ASG-Gehalt von Biodiesel, Kampagne 1-09 bis 3-10 Hersteller 19 bis 35

Ein jahreszeitlicher Einfluss auf den Gehalt an SG und ASG in Biodiesel ist nicht zu erkennen. Es liegen bisher noch zu wenige Daten vor, um Schwankungen des SG- und ASG-Gehaltes zwischen den Kampagnen interpretieren zu können; eventuell könnte eine längerfristige Beobachtung hierüber Aufschluss geben.

In Abbildung 10 ist die Verteilung der Gehalte an SG und ASG dargestellt. 86% der Proben weisen SG-Werte von 20 mg/kg oder niedriger auf, bei 13% der untersuchten Proben wurden SG-Werte zwischen 20 und 50 mg/kg gefunden. 1 % der untersuchten Proben enthalten mehr als 50 mg/kg SG. Der ASG-Gehalt von 67% der Proben liegt im Bereich bis 5 mg/kg, bei 96% im Bereich bis 20 mg/kg. Der Maximalwert an ASG beträgt 33 mg/kg.

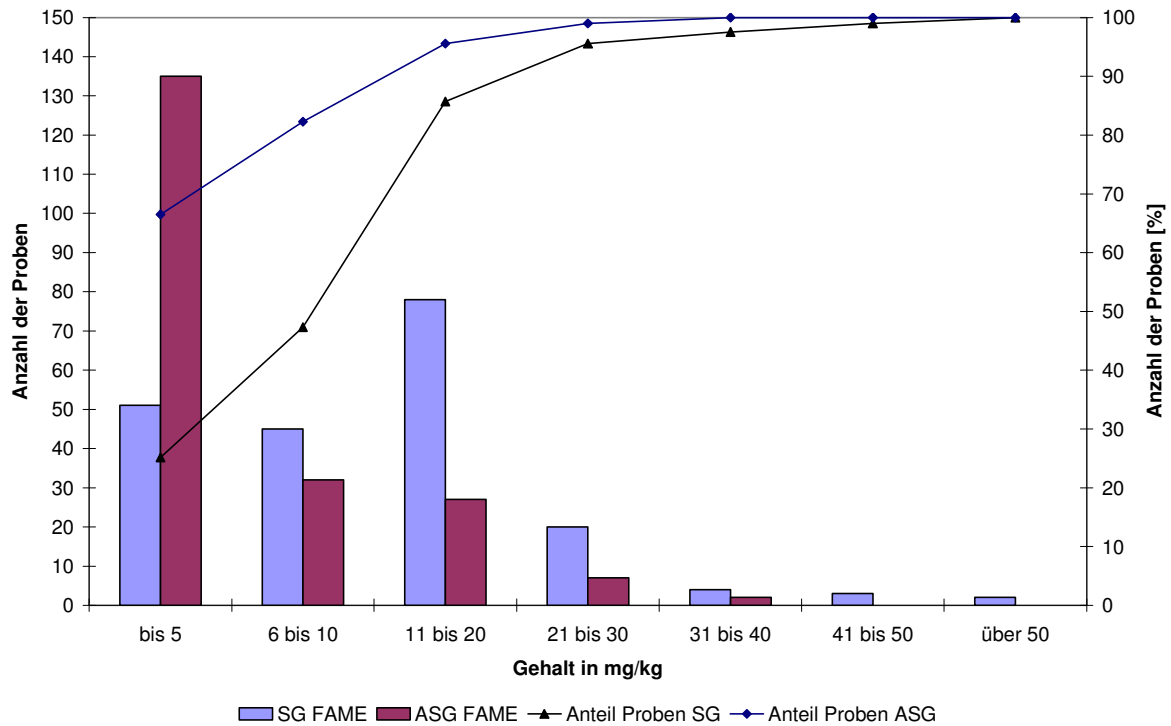


Abb. 10: Verteilung der Messwerte von SG und ASG, Kampagne 1-09 bis 3-10

Biodiesel – Filtrierbarkeit

Die Auswertung umfasst die Proben der Kampagnen 5-09, 6-09 und 1-10 bis 3-10. Für die Auswertung der Messdaten wurden im vorliegenden Fall Proben mit einem Wert von FBT und Cold Soak FBT von $\leq 2,00$ willkürlich als gut filtrierbar bezeichnet, die Proben mit einem Wert $> 2,00$ als schlechter filtrierbar.

Die folgenden Abbildungen 11 (Kampagne 5-09 und 6-09) und 12 (1-10 bis 3-10) zeigen die Ergebnisse der Filtrationstests.

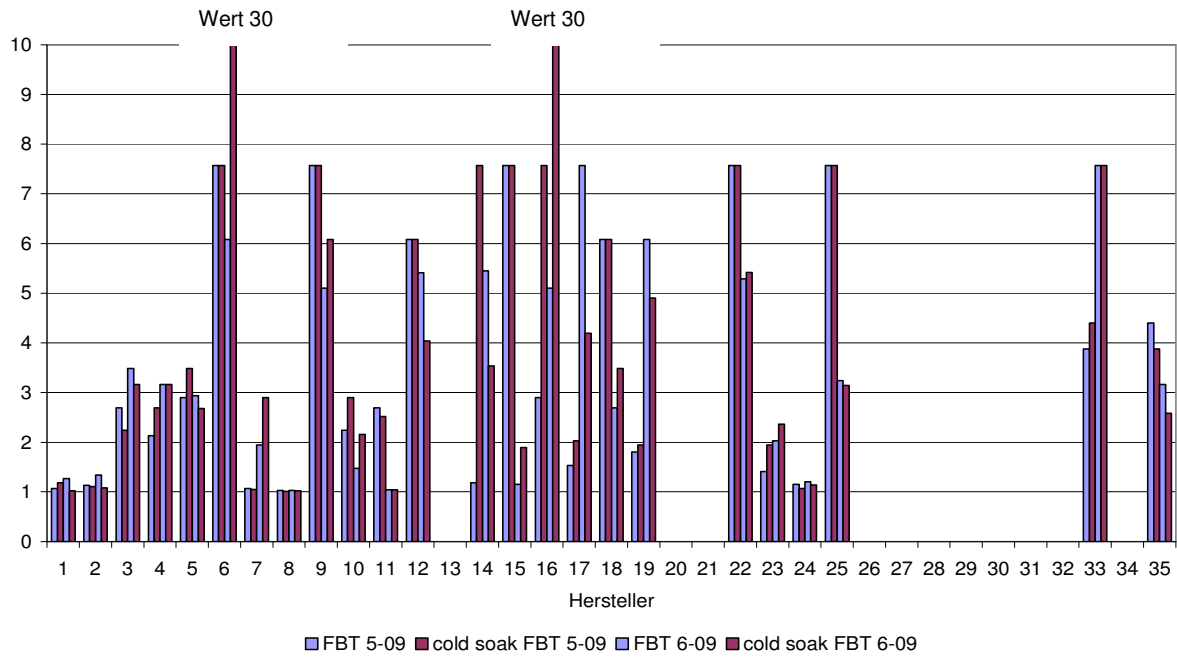


Abb. 11: Filtrierbarkeit Kampagne 5-09 und 6-09

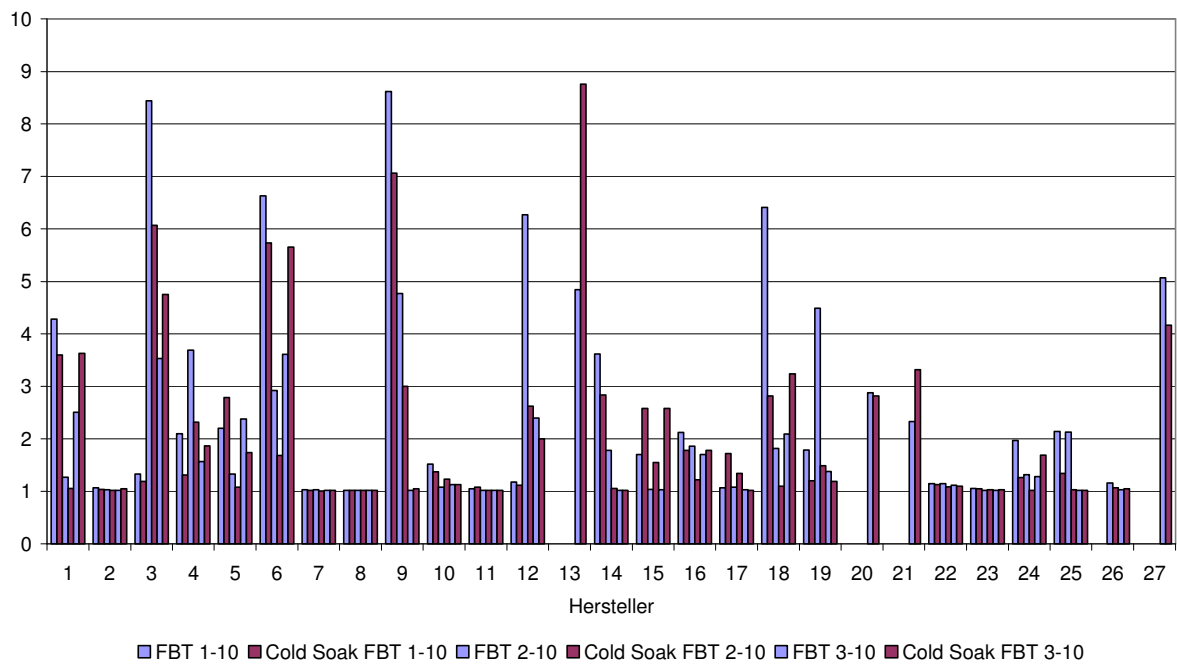


Abb. 12: Filtrierbarkeit Kampagne 1-10 bis 3-10

Die Grafiken zeigen, dass die Werte für FBT und csFBT im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmen. Durch die thermische Vorbehandlung der Cold Soak Methode lässt sich offensichtlich keine zusätzliche Information erhalten. Dies wird auch durch die Verteilung der FBT- und csFBT-Messwerte bestätigt (Abbildung 13): 54% der Proben weisen dabei für beide Verfahren einen FBT-Wert von höchstens 2 auf, 70% der Proben liegen im Bereich bis 3 sowohl für FBT als auch für csFBT.

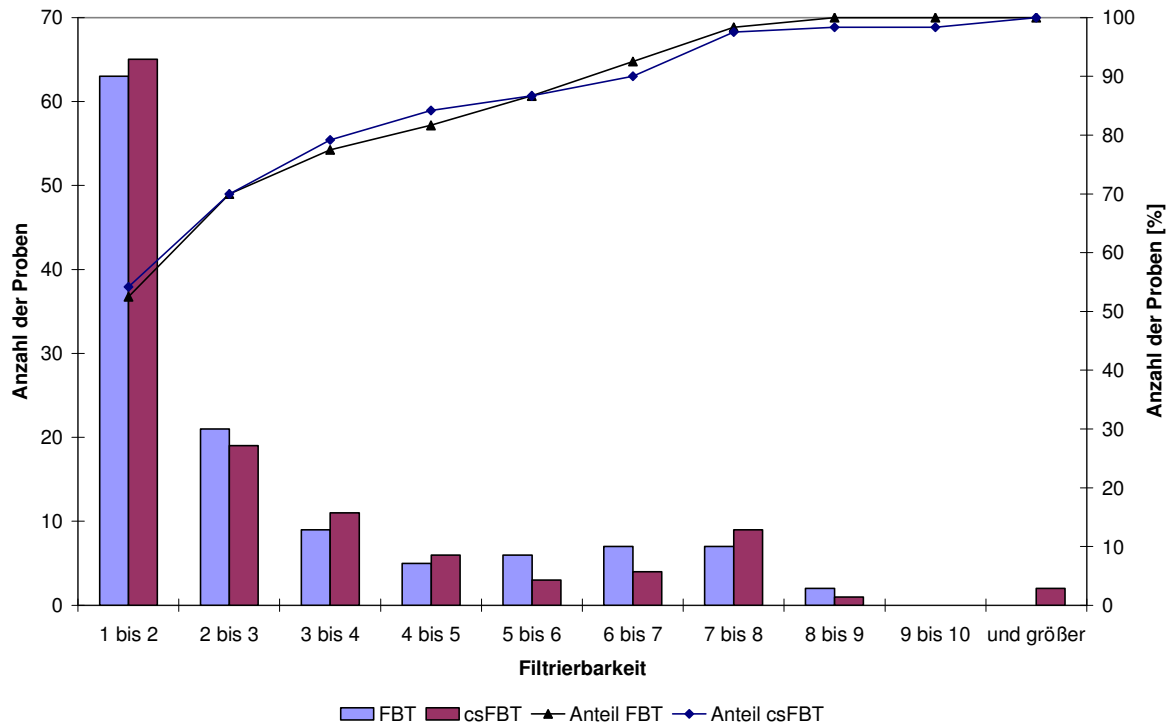


Abb. 13: Verteilung der Messwerte von FBT und csFBT

Filterierbarkeit in Abhängigkeit von SG / ASG-Gehalt

In Abbildung 14 sind die Werte für FBT gegen den Gehalt an SG aufgetragen. Aus den Messpunkten ist kein klarer Zusammenhang zwischen Filterierbarkeit und SG-Gehalt zu erkennen. Es gibt zwar eine Tendenz zu schlechterer Filterierbarkeit in Verbindung mit hohen SG-Gehalten, aber auch eine ganze Reihe von Daten, die diese Tendenz nicht bestätigen: sowohl Kombinationen von niedrigen SG-Gehalten mit schlechter Filterierbarkeit als auch von höheren SG-Werten mit guten FBT-Ergebnissen sind zu beobachten. Dies ist ein Zeichen, dass der Gehalt an SG nicht die einzige Ursache für eine schwierige Filtration ist.

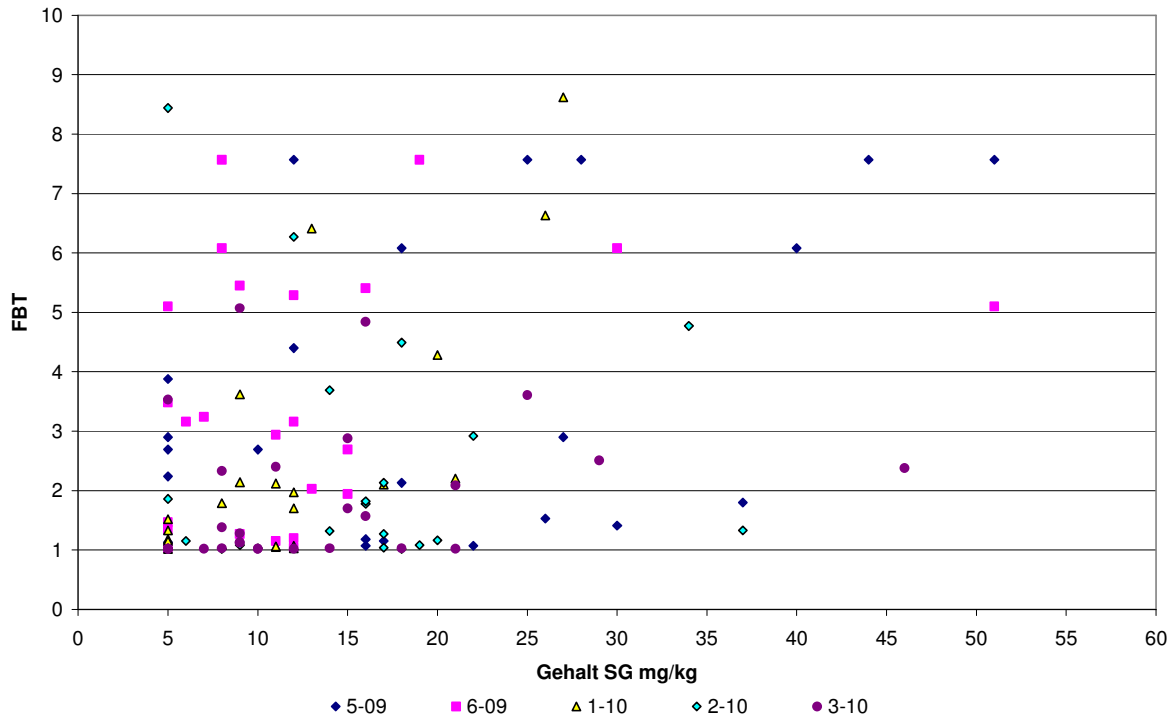


Abb. 14: Filtrierbarkeit in Abhängigkeit von SG-Gehalt

In Abbildung 15 sind die Werte für FBT gegen den Gehalt an ASG aufgetragen. Hier ist noch deutlicher zu erkennen, dass man keinen Zusammenhang zwischen ASG-Gehalt und Filtrierbarkeit ableiten kann. Insbesondere ist selbst ein ASG-Wert von 5 mg/kg keine Garantie für gute Filtrationseigenschaften der Probe.

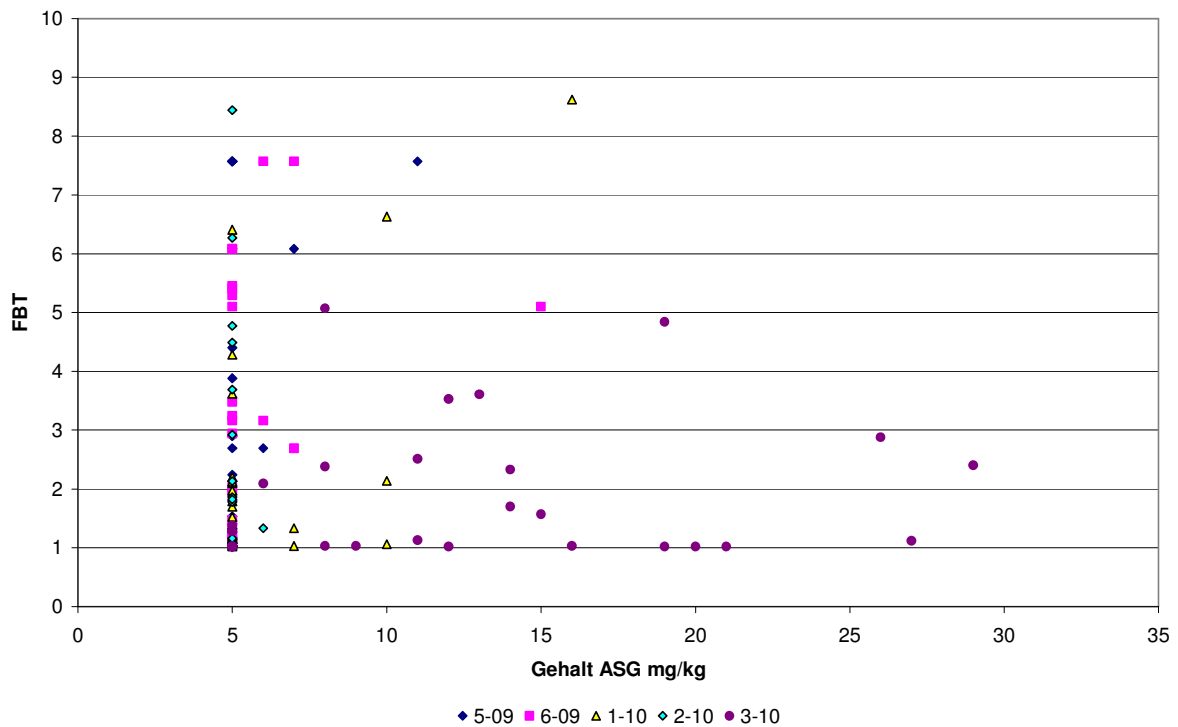


Abb. 15: Korrelation Filtrierbarkeit und ASG

Offensichtlich haben SG und ASG zwar einen deutlichen Einfluss auf die Filtrierbarkeit von FAME, sind aber nicht der einzige bzw. nicht der auslösende Faktor für Filtrationsprobleme.

Andere Bestandteile überdecken bzw. verstärken möglicherweise Effekte, die durch SG und ASG ausgelöst werden, was auch bereits im Rahmen anderer Untersuchungen gezeigt werden konnte. Weitere Untersuchungen sind hier dringend notwendig.

Diskussion der Ergebnisse

Korrelation zwischen Filtrierbarkeit und Sterylglycosid-Gehalt

Tabelle 1 verdeutlicht die Häufigkeitsverteilung schlechter bzw. guter Filtration in Abhängigkeit von den SG- und ASG-Gehalten:

	<i>FBT und Cold Soak FBT ≤ 2,00 (gut filtrierbar)</i>	<i>FBT oder Cold Soak FBT > 2,00 (schlechter filtrierbar)</i>
SG und ASG ≤ 10 mg/kg	25	17
SG oder ASG > 10 mg/kg	31	47

Tab. 1: Filtrierbarkeit und Gehalt SG und ASG in Biodiesel

Die Daten zeigen deutlich die erwähnte Tendenz zu schlechterer Filtrierbarkeit bei höheren SG-Gehalten, belegen aber auch, dass viele Produkte ein abweichendes Verhalten aufweisen. Die Standardanalytik auf die Anforderungen der DIN EN 14214 gibt keinen Hinweis darauf, warum schlecht filtrierbare Proben, die weniger als 10 mg/kg SG bzw. ASG enthalten, dieses auffällige Verhalten zeigen. Vermutlich sind nicht im Prüfumfang enthaltene Eigenschaften für diesen Effekt verantwortlich.

Für die guten Filtrationseigenschaften von Proben, die einen SG- bzw. ASG-Gehalt über 10 mg/kg haben, gibt es zwei Erklärungen: entweder die Kristalle sind so klein, dass sie durch den Filter nicht erfasst werden, oder es liegt eine gehemmte Kristallisation vor. Kristallisationskeime, Temperaturschwankungen, Bewegung der Probe usw. können dann die Kristallisation von SG bzw. ASG zu einem späteren Zeitpunkt auslösen und die Filtrierbarkeit des Biodiesels dadurch mit der Zeit verschlechtern; ein Effekt, der auch tatsächlich in der Praxis beobachtet wird.

Empfehlung für einen Grenzwert

Aus den vorliegenden Daten lässt sich keine Empfehlung für einen SG- bzw. ASG-Grenzwert ableiten. Die vorliegenden Daten lassen keinen eindeutigen und verwertbaren Zusammenhang zwischen Sterylglycosidgehalten und Filtrierbarkeit erkennen; weder SG- noch ASG-Gehalte sind, einzeln oder in Summe, mit dem Filtrationsverhalten korrelierbar. Ohne eine solche Korrelation lässt sich keine Aussage darüber treffen, ob die Festsetzung eines Grenzwertes für Sterylglycoside eine Garantie für die problemlose Anwendung eines Kraftstoffs ermöglicht.

Zusammenfassung

Umfang der Untersuchung

Im Rahmen der Herstellerbeprobung durch die AGQM wurden 203 Biodiesel- und 153 Pflanzenölproben zusätzlich zu den Anforderungen der DIN EN 14214 auf den Gehalt an Sterylglycosiden (SG) und acylierten Sterylglycosiden (ASG) untersucht. Die Proben wurden im Zeitraum von Januar 2009 bis Juni 2010 in neun Kampagnen (1-09 bis 3-10) gesammelt und analysiert. Die Proben der Kampagnen 5-09 bis 3-10 wurden zusätzlich auf Filtrierbarkeit nach FBT und Cold Soak FBT untersucht.

An dem Projekt beteiligten sich ein großer Teil der AGQM-Biodieselhersteller sowie ein Handelsunternehmen aus dem Mitgliederkreis. Die AGQM-Mitglieder repräsentieren dabei eine Produktionskapazität von ca. 3,8 Mio. Tonnen/a (Deutschland gesamt: 4,9 Mio. Tonnen/a), so dass die in dieser Studie erfassten Biodiesel-Qualitäten ein repräsentatives Abbild der Situation in Deutschland darstellen.

Qualität des untersuchten Pflanzenöls

Die 2009 und in der ersten Jahreshälfte 2010 eingesetzten Pflanzenöle zeigten signifikante Unterschiede im SG- und ASG-Gehalt. In den meisten Fällen lagen die Werte für ASG über denen für SG. Mehr als 90 % aller untersuchten Proben enthielten dabei nicht mehr als 100 mg/kg SG bzw. ASG; dies zeigt, dass in den meisten Fällen bereits Öle mit niedrigen Gehalten an SG und ASG eingesetzt wurden.

Qualität des untersuchten Biodiesels

Die im Rahmen der Studie untersuchten Biodiesel-Proben aus den Jahren 2009 und 2010 wiesen nur relativ geringe Gehalte an SG und ASG auf; mehr als 30 mg/kg wurden lediglich in 4% (SG) bzw. 1% (ASG) der 203 untersuchten Muster gefunden. In vielen Fällen wurde für ASG die Bestimmungsgrenze von 5 mg/kg im Biodiesel unterschritten, während die SG-Gehalte überwiegend im Bereich bis 20 mg/kg lagen; nur fünf von allen untersuchten Proben (2 %) enthielten mehr als 40 mg/kg SG. Dies wird zum einen durch Einsatz nur gering belasteter Pflanzenöle erreicht, zum anderen ist offenbar mit einer geeigneten Prozessführung eine deutliche Verringerung der SG- bzw. ASG-Gehalte möglich. Bei der Interpretation der Messdaten ist allerdings zu berücksichtigen, dass ASG im Zuge der Umesterung in SG konvertiert werden, so dass eine quantitative Beurteilung der Abreicherung im Prozess nur eingeschränkt möglich ist. Liegen bereits Pflanzenöle mit niedrigen SG- und ASG-Gehalten vor, ist keine signifikante Reduzierung durch den Biodiesel-Herstellungsprozess mehr zu beobachten.

Korrelation Filtrierbarkeit und SG-Gehalt

Die Auswertung der Ergebnisse der Filtrationstests zeigt keinen Zusammenhang zwischen SG- und ASG-Gehalt und den Werten für FBT und Cold Soak FBT auf. Einerseits sind Proben zu finden, die trotz niedriger SG- und ASG-Gehalte schlechte Filtrierbarkeit zeigen, andererseits weisen Proben mit deutlich höheren SG- und ASG-Gehalten bessere Filtrationseigenschaften auf als andere mit im Vergleich niedrigeren Gehalten. Tendenziell zeigt sich zwar, dass ein geringer Gehalt an SG und ASG in vielen Fällen eine bessere Filtrierbarkeit bedeutet, aber eine relativ große Anzahl von Proben weist ein abweichendes Verhalten auf. Offenbar ist der SG- und ASG-Gehalt nicht der einzige Einflussfaktor, der zu einer Verschlechterung der Filtrierbarkeit von FAME führt.

Weiteres Vorgehen

Aufgrund logistischer und produktionstechnischer Gegebenheiten kann in den meisten Biodieselanlagen der Rohstoff nicht eindeutig der untersuchten Biodieselcharge zugeordnet werden. Ein weiteres, bereits geplantes Projekt soll hier durch eine sichere Zuordnung von Rohstoff zu Produkt weitere Erkenntnisse bringen, inwieweit der Produktionsprozess Einfluss auf die Anwesenheit von SG und ASG hat. Zusätzlich ist die Prüfung der Filtrierbarkeit von Biodiesel-Diesel-Blends (B7) vorgesehen; Ziel dabei ist, die Änderung der Filtrationseigenschaften durch die Mischung der Kraftstoffe zu untersuchen. In vorangegangenen Testreihen konnten Hinweise gefunden werden, die auf z.T. unerwartetes Verhalten von Blendkraftstoffen hinweisen.

Eine Auswertung verschiedener Parameter, die im Rahmen der Herstellerbeprobung der AGQM bestimmt wurden, soll zeigen, ob der Gehalt gesättigter Monoglyceride, eventuell in Verbindung mit dem SG- und ASG-Gehalt, mit der Filtrierbarkeit korreliert.