

Kurzstudie zur Evaluierung der Metall-, Phosphor- und Schwefelgehalte in Biodiesel

UFOP Projekt-Nr. 540/104

- Abschlussbericht -



erstellt von:

Dr. Thomas Wilharm und Dr. Hendrik Stein

im Auftrag der

Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen

ASG Analytik-Service GmbH
Trentiner Ring 30
D-86356 Neusäß

August 2011

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| Kurzstudie zur Evaluierung der Metall-, Phosphor- und Schwefelgehalte in Biodiesel | 1 |
| Inhaltsverzeichnis | 2 |
| 0. Zusammenfassung und Ausblick | 3 |
| 1. Einleitung und Ziel der Datenauswertungen | 4 |
| 2. Einführung in die Messtechnik ICP OES | 5 |
| 3. Prinzipien der Datenauswertung | 8 |
| 4. Ergebnisse | 13 |
| 4.1. Ergebnisse der Alkalielementgehalte (Na + K) | 13 |
| 4.2. Ergebnisse der Erdalkalielementgehalte (Ca + Mg) | 15 |
| 4.3. Ergebnisse der Phosphorgehalte (P) | 16 |
| 4.4. Ergebnisse der „spezifisch gewichteten“ Auswertungen | 18 |
| 4.5. Ergebnisse der Schwefelgehalte (P) | 20 |
| 5. SCR-Beladungsmodelle der Deutz AG | 22 |
| 6. Abkürzungsverzeichnis | 25 |
| 7. Anhang | 26 |

0. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Kurzstudie wurden weit mehr als 7900 Einzeldaten an Elementgehalten (Na, K, Ca, Mg, P, S) von marktrelevanten Biodieselmustern aus den Jahren 2000 bis 2010 ausgewertet. Als Datenbasis dienten die Datenbanken der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) und der Analytik-Service GmbH (ASG).

Durch drei verschiedene Rechenansätze konnten die Werte den in der Realität herrschenden tatsächlichen Konzentrationen angenähert werden. Weder die Alkali- noch die Erdalkalielementgehalte haben im Mittel der vergangenen 10 Jahre den Wert von 2 mg/kg überschritten. Ein ähnliches Bild ergibt sich für den Phosphor- und Schwefelgehalt. Im Wesentlichen lassen sich auch hier Werte unterhalb von 2 mg/kg für den Phosphorgehalt feststellen bzw. unterhalb von 3 mg/kg für den Schwefelgehalt.

Der Vergleich der berechneten Mittelwerte für die Erdalkali-, Alkali- und Phosphorgehalte mit Daten aus Feldtests zur Beladung von SCR-Katalysatoren von Traktor- bzw. Busmotoren der Firma Deutz AG, hat sehr gute Übereinstimmungen gezeigt. Es konnte gleichzeitig gezeigt werden, dass die im Schmieröl enthaltenen Elemente einen wesentlich größeren Einfluss auf die Beladung eines Katalysators ausüben als der im Dieselmotorkraftstoff enthaltene Biodieselanteil. Realwerte zeigen, dass das Problem der Filterverstopfung und Katalysatordesaktivierung im Feld wahrscheinlich nicht akut ist.

Auf der Basis der hier vorgestellten Daten, wird es Entwicklern von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen möglich sein, realitätsnähere Berechnungen über die Gefahren der Vergiftung von Katalysatoren bzw. der Verstopfung von Rußpartikelfiltern bei der Verwendung von Biodiesel nach DIN EN 14214 bzw. Biodieselblends (z.B. B30) durchzuführen. Auf jeden Fall erscheint es in Anbetracht der Studienergebnisse abwegig, die von der Norm DIN EN 14214 gegebenen Grenzwerte als Rechengrundlage hierfür zu verwenden.

Zusätzlich wird durch die Kurzstudie der Nutzen von Qualitätssicherungsmaßnahmen der Biodieselhersteller hervorgehoben. In einem übergeordneten Trend und unter Berücksichtigung der jeweiligen Messbedingungen zeigen die Daten eine Entwicklung hin zu niedrigeren Elementgehalten.

1. Einleitung und Ziel der Datenauswertungen

Für die Freigabe von Abgasnachbehandlungssystemen spielt der Spurenelementgehalt in Kraftstoffen eine wichtige Rolle. Alle Metalle, die bei der motorischen Verbrennung emittiert werden, können durch die Bildung von Aschen den Abgasgedruck im Nachbehandlungssystem auf unzulässige Werte erhöhen. Zusätzlich werden Metallbeschichtungen von Abgasnachbehandlungssystemen und Katalysatoren durch Phosphor und Alkali-elemente vergiftet bzw. deaktiviert.

So wurden in dem von der Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) und dem Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. (VDB) geförderten Projektvorhaben „Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel“¹ (Projektleitung Prof. Dr. Munack / Prof. Dr. Krahl, vTI Braunschweig) festgestellt, dass die Alterung des SCR-Katalysators, bedingt durch die Verwendung von Biodiesel mit einem Gehalt von 10 mg/kg Phosphor, bei einem 1000 Betriebsstunden-Dauerlauf erheblich beschleunigt wurde. Dieser Gehalt in RME entsprach dem nach Norm DIN EN 14214:2003 maximal zulässigen Grenzwert.

Eine Folge dieses Projektes war die Absenkung auf den aktuell gültigen Grenzwert von max. 4 mg/kg Phosphor im weiteren Normungsprojekt der DIN EN 14214.

Neben dem Phosphor-Grenzwert werden für zukünftige Freigabenerteilungen für Biodiesel als Reinkraftstoff, aber auch für höhere Beimischungsanteile von Biodiesel in Dieselmotoren, seitens der Fahrzeug- und Motorenindustrie auch die aktuell gültigen Grenzwerte der Alkali- und Erdalkalielemente kritisch bewertet.

Alkalimetalle (Na + K) max. 5 mg/kg

Erdalkalimetalle (Ca + Mg) max. 5 mg/kg

Für Schwefel wird zurzeit ein Grenzwert von 10 mg/kg als ausreichend angesehen.

In den vergangenen zehn Jahren wurden von der AGQM bei unangekündigten Beprobungen von Biodieselherstellern etwa 8.000 Analysedaten von Phosphor-, Schwefel- und Metallgehalten in Biodiesel gesammelt. Die AGQM verfügt somit weltweit über die größte bekannte, zusammenhängende Datenbank, in der systematisch auf Basis der nationalen und europäischen Anforderungsnorm für Biodiesel Analysedaten erfasst werden. Es liegen also Daten vor, die einerseits die Qualitätsentwicklung

¹ Munack A, Ruschel Y, Schwarz S, Bünger J, Krahl J (2006) Bestimmung der Emissionen und der Partikelgrößenverteilung (Feinstaub) im Abgas eines modernen Euro-4-Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Abgasreinigung im Betrieb mit Biodiesel, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Braunschweig, http://www.ufop.de/downloads/Abschlussbericht_SCR-final.pdf

in der Produktion von Biodiesel widerspiegeln als auch die Weiterentwicklung der Analysemethoden.

Ziel des Vorhabens ist die Beurteilung der Elementkonzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphor und Schwefel im Biodiesel für den Zeitraum von 2000 bis 2010. Ergänzt wird die Kurzstudie in Kapitel 5 durch Hochrechnungsergebnisse der Firma Deutz zur Belastung von Katalysatoren durch die hier diskutierten Elemente.

2. Einführung in die Messtechnik ICP OES

Die Biodieselnorm DIN EN 14214:2003 sieht für die Bestimmung der Elementgehalte an Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Phosphor und Schwefel verschiedene Messtechniken vor. Die Alkaliegehalte (Na, K) sollen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) gemäß DIN EN 14108 bzw. DIN EN 14109 bestimmt werden. Für den Schwefelgehalt (S) existieren zwei Normen. Zum einen die DIN EN ISO 20846, anhand derer der Schwefelgehalt durch verbrennen der Probe in einem Hochtemperaturverbrennungsrohr und Detektion der UV-Fluoreszenz gemessen wird. Zum anderen die DIN EN ISO 20884, die die Messung der Röntgenfluoreszenz zur Grundlage hat.

Im Fall der Erdalkalielemente (Ca, Mg) und Phosphor (P) wird mit einem induktiv gekoppelten Plasma und anschließender optischer Emissionsspektroskopie gearbeitet (ICP OES). Die relevanten Normen hierfür sind die DIN EN 14538 sowie die DIN EN 14107. Mit der Revision der DIN EN 14214 im April 2010 wurde die Messung der Natrium- und Kaliumgehalte mittels DIN EN 14538 eingeführt. Es besteht also seitdem die offizielle Möglichkeit, alle hier diskutierten Elemente (bis auf Schwefel) mittels ICP OES zu messen. Am Beispiel des Phosphorgehaltes soll im Folgenden diese Messtechnik kurz näher dargestellt werden. Allerdings wird auf eine ausführliche Erklärung der Messtechnik verzichtet. Vielmehr soll das Hauptaugenmerk auf die analytischen Möglichkeiten gelenkt werden.

Die DIN EN 14107 beschreibt die Durchführung einer Phosphormessung für Biodiesel und nennt hierfür einen Anwendungsbereich zwischen 4 und 20 mg/kg. Das heißt, dass für analytische Labore, die nach diesem Standard arbeiten, die Bestimmungsgrenze an und für sich bei 4 mg/kg liegt. Dennoch gestattet es die Messtechnik, auch unterhalb von 4 mg/kg sicher zu messen. Abbildung 1 verdeutlicht diese Aussage anhand einer Kalibrierkurve, die bei 4,0 mg/kg beginnt und bei 0,5 mg/kg endet.

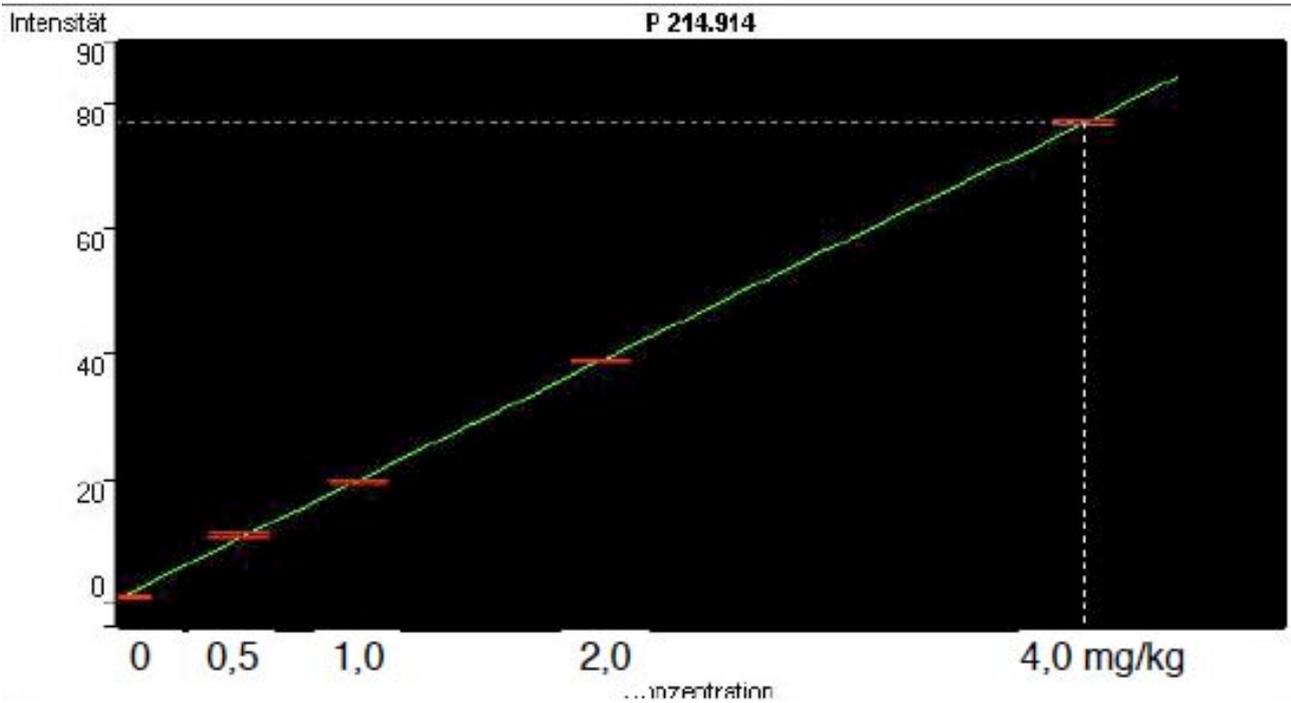


Abbildung 1: Kalibrierkurve Phosphor zwischen 0,5 mg/kg und 4,0 mg/kg

Zur weiteren Verdeutlichung dienen die folgenden Abbildungen. In Abbildung 2 wird das OES-Signal für eine Phosphorkonzentration von 0,5 mg/kg gezeigt. Von der Hintergrundlinie (gestrichelt) hebt sich dieses deutlich ab und ist ohne größere Schwierigkeiten auszuwerten.

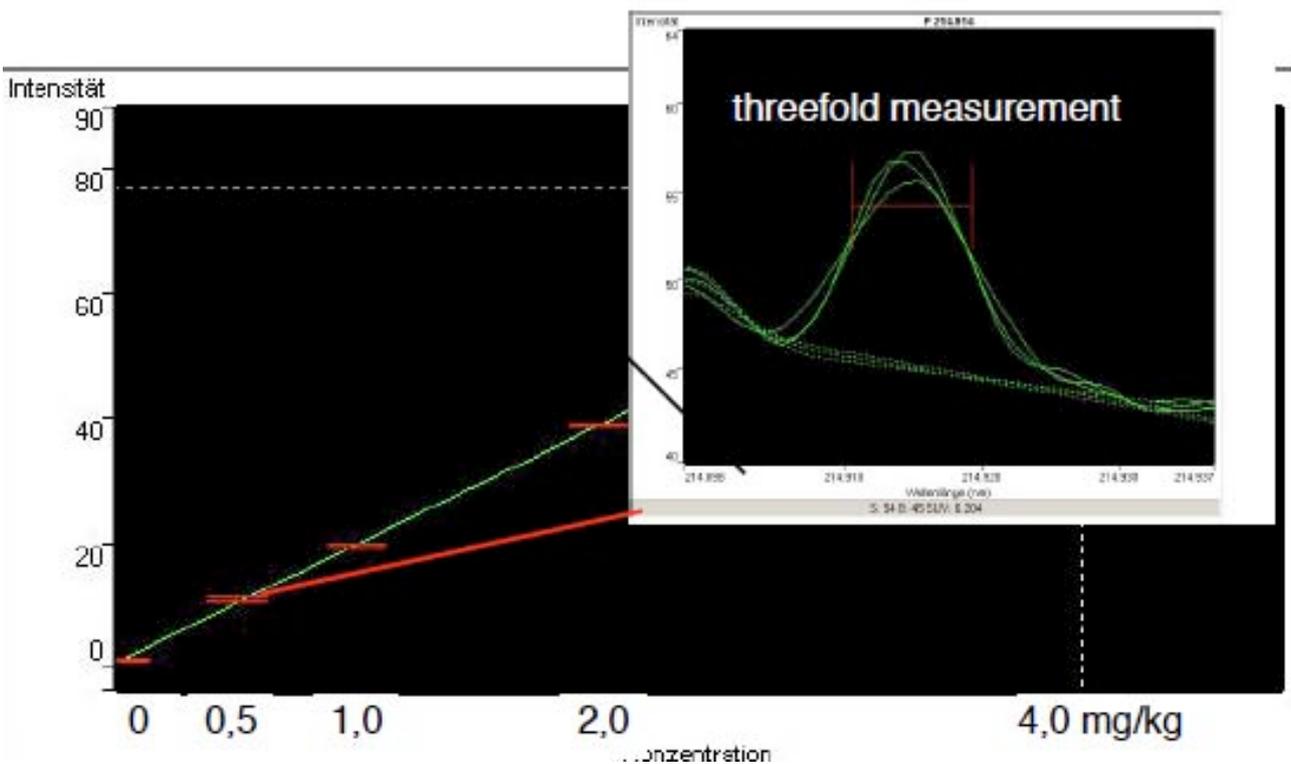


Abbildung 2: OES-Signal für einen Phosphorgehalt von 0,5 mg/kg

Abbildung 3 zeigt die OES-Signale für mehrere Phosphorgehalte zwischen 0,5 mg/kg und 4,0 mg/kg. Die gestrichelten Hintergrundlinien sind ebenfalls im Bild dargestellt.

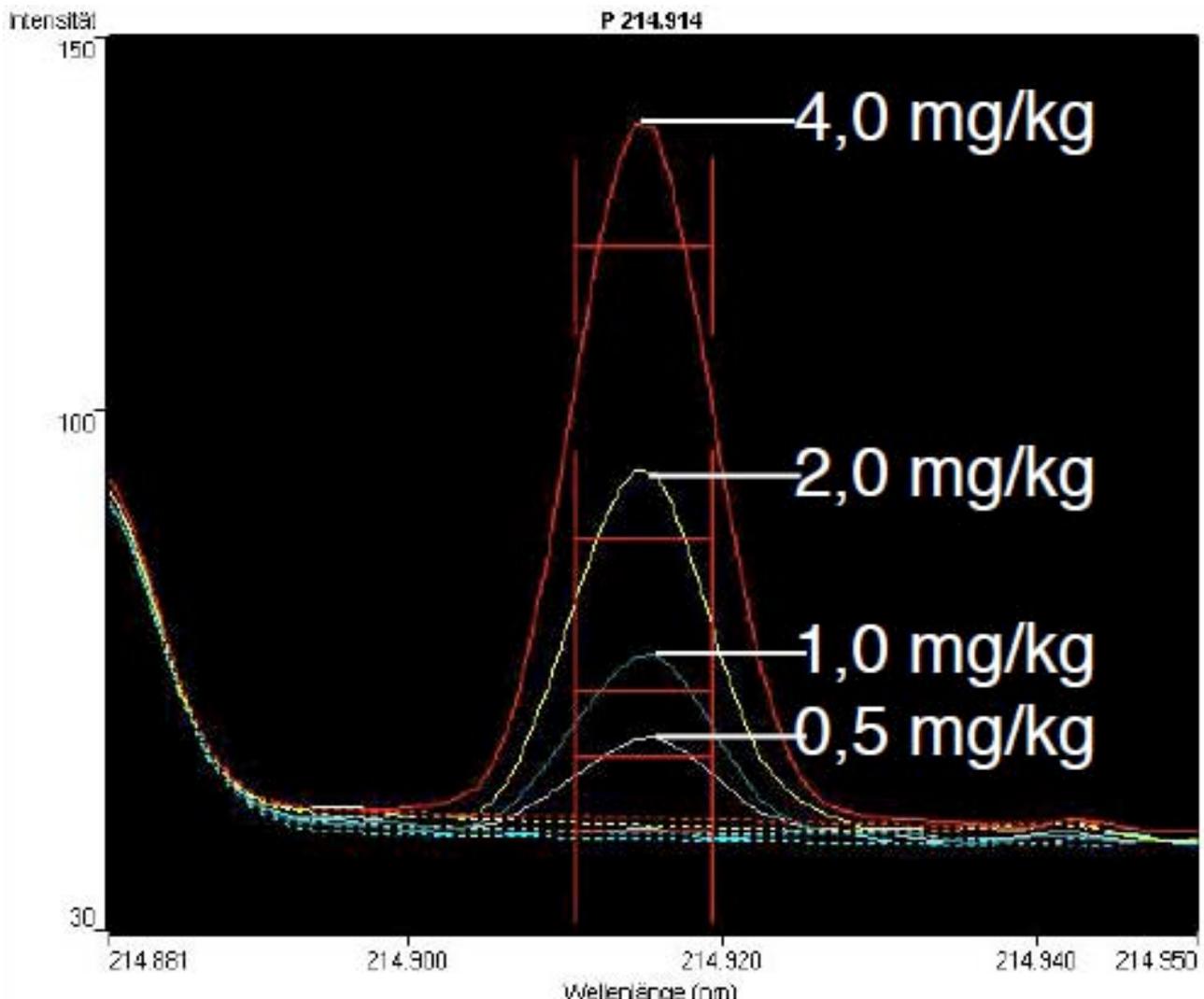


Abbildung 3: OES-Signale für einen Phosphorgehalt zwischen 0,5 mg/kg und 4,0 mg/kg

Rein messtechnisch ist die Auswertung von Phosphorgehalten unterhalb von 4,0 mg/kg als unproblematisch anzusehen. Aber auch in der arbeitstäglichen Praxis sind solche niedrigen Gehalte ohne weiteres handhabbar. Abbildung 4 zeigt die Darstellung der Ergebnisse einer Qualitätssicherungsprobe für den Zeitraum von 18 Tagen aus dem November 2008. Neben Phosphor sind auch die Messergebnisse für die Elemente Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium aufgeführt. Phosphor weist die größte Schwankungsbreite auf. Gemäß DIN EN 14107 liegt die Wiederholbarkeit (im Anwendungsbereich) bei $\pm 0,6$ mg/kg. Alle gezeigten Wiederholungsmessungen liegen innerhalb dieses Wertes. Trotz der großen - zumindest rein optischen - Schwankungsbreite, beträgt die Spanne zwischen höchstem und niedrigstem Messergebnis lediglich 0,14 mg/kg.



Abbildung 4: Ergebnisdarstellung QS-Probe November 2008

Im Hinblick auf die sich anschließenden Datenauswertungen kommen die obigen Ausführungen nur zum Teil zum Tragen. Die Datenbank der AGQM umfasst Messergebnisse verschiedener Laboratorien, so dass es nicht immer möglich war Werte unterhalb von 4,0 mg/kg für Phosphor bzw. 1,0 mg/kg für die Alkali- und Erdalkalielemente auszuwerten. Sofern Messergebnisse unterhalb dieser Bestimmungsgrenzen vorlagen, wurden diese jedoch konsequent verarbeitet, da die zuvor getroffenen Ausführungen die Verlässlichkeit solcher Daten deutlich machen. In Kapitel 3 wird die Art der Datenauswertung näher erläutert, bevor in Kapitel 4 die Ergebnisse letztlich vorgestellt werden.

3. Prinzipien der Datenauswertung

Insgesamt wurden im Zuge der Studie mehr als 7900 Messergebnisse berücksichtigt. Als Quelle dienen die Datenbanken der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM) und der Analytik-Service Gesellschaft mbH (ASG). Während die Daten der AGQM durchweg als marktrelevant anzusehen waren, da Sie von den routinemäßigen, unangekündigten Herstellerbeprobungen stammten, mussten die Messergebnisse der ASG zuvor gefiltert werden, um zu vermeiden, dass bspw. Experimentaldaten von Umesterungsversuchen etc. zu Missdeutungen führten.

Die in der AGQM-Datenbank hinterlegten Werte stammen von verschiedenen Laboratorien, die wiederum die Messergebnisse mit unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen (LoD: limit of Determination) eingereicht haben. Somit ändern sich von Jahr zu Jahr und von Element zu Element die Rahmenbedingungen der Auswertung. Sowohl

im folgenden Erläuterungstext als auch in den Ergebnisdarstellungen wird auf diese Umstände hingewiesen.

Im Folgenden sollen die Besonderheiten für die verschiedenen Elemente einzeln und chronologisch behandelt werden.

Natrium:

Im Jahr 2000 wurde das Element Natrium in Anlehnung an die DIN 51 797-3 bestimmt. Zu diesem Zweck musste die Biodieselprobe in einem ersten Schritt verascht und anschließend aufgeschlossen werden. Die Bestimmungsgrenze des Labors wurde zu keinem Zeitpunkt erreicht, wobei der niedrigste dokumentierte Wert mit 0,05 mg/kg analysiert wurde. Von 2001 bis 2003 wurde Natrium direkt (ohne Aufschluss) per ICP und einer Bestimmungsgrenze von < 1 mg/kg gemessen. Zwischen 2004 und 2007 erfolgte ebenfalls die direkte Messung mittels ICP allerdings bei einem abgesenkten LoD mit < 0,5 mg/kg. Im Jahr 2007 reduzierte sich der Datensatz für Natrium auf insgesamt 27, da die in der AGQM-Datenbank hinterlegten Natriumgehalte nicht per ICP, sondern per Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt und somit nicht zur Auswertung herangezogen werden konnten. Für das Jahr 2008 wurde vom beauftragten Labor die Bestimmungsgrenze mit < 1 mg/kg, im Jahr 2009 mit < 0,5 mg/kg und für 2010 mit < 1,0 mg/kg angegeben. In allen drei Jahren wurde die direkte Messung mittels ICP als Messverfahren verwendet.

Kalium:

Für Kalium gelten die für Natrium getroffenen Ausführungen und dokumentierten Bestimmungsgrenzen analog.

Calcium:

Ebenso wie die Elemente Natrium und Kalium wurde Calcium im Jahr 2000 in Anlehnung an die DIN 51 797-3 gemessen. Die Bestimmungsgrenze wurde nicht unterschritten und der niedrigste dokumentierte Wert lag bei 0,05 mg/kg. Ab dem Jahr 2001 erfolgte die Messung des Calciumgehalts direkt aus der unbehandelten Biodieselprobe. Die von den Laboren angegebenen Bestimmungsgrenzen sahen folgendermaßen aus: 2002 bis 2006 sowie 2009 < 0,5 mg/kg, 2007, 2008 und 2010 < 1,0 mg/kg .

Magnesium:

Im Jahr 2000 wurde Magnesium bei den Untersuchungen nicht mit berücksichtigt. Ab dem Jahr 2001 treffen die für Calcium erfolgten Aussagen auch auf Magnesium zu.

Phosphor:

Auch Phosphor wurde im Jahr 2000 noch nicht bei den Biodieselanalysen berücksichtigt. In den Jahren 2001 und 2002 erfolgte dessen Messung aus der unbehandelten Biodieselprobe mit einer Bestimmungsgrenze von < 1,0 mg/kg. Zwischen 2003 und 2006 bzw. für das Jahr 2009 lag die Bestimmungsgrenze bei < 0,5 mg/kg. Für die Jahre 2007 und 2008 lag die Grenze bei < 4,0 mg/kg und für das Jahr 2010 bei < 2,0 mg/kg.

Schwefel:

Der Schwefelgehalt stellt in mehrerer Hinsicht eine Besonderheit in dieser Untersuchung dar. Zum einen ist die zugrundeliegende Prüfmethode kein ICP-Messverfahren und zum anderen existieren lediglich Daten aus den Jahren 2007, 2008 und 2009, die zur Auswertung herangezogen werden konnten. Im Gegensatz zu allen anderen Elementen konnte für Schwefel auch keine spezifische Auswertung durchgeführt werden, weil dies die Prüfmethoden nicht leisten können. Insofern sind die Schwefelgehalte mehr oder weniger aus Gründen der Vollständigkeit in diesen Bericht integriert, zumal dieser Parameter – sofern ein maximaler Wert von 10 mg/kg nicht überschritten wird - seitens der Automobil- und Katalysatorhersteller als weniger kritisch angesehen wird. Die Bestimmungsgrenzen lagen für 2007 bei <3,0 mg/kg, für 2008 bei <5,0 mg/kg und für 2009 bei <1,0 mg/kg.

Die vorausgehende Auflistung der Bestimmungsgrenzen hat für die innerhalb der Studie vorgestellten Ergebnisse wesentliche Bedeutung. Beispielsweise wurden für das aktuelle Jahr 2010 bei den Alkali-Elementen nur Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 1,0 mg/kg festgestellt. Eine mathematische Auswertung dieser Daten ist aus Sicht der Statistik nicht möglich. Hierfür dürfen nur diskrete Werte herangezogen werden. Ein Ziel der Studie soll es jedoch sein, den schlechtest möglichen Fall („worst case“) zu betrachten, um eine Risikoabschätzung für die Fracht an aschebildenden Elementen treffen zu können. Aus diesem Grunde wurden auch solche Daten mit in die Auswertung genommen, die unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze lagen. In Tabelle 1 wird gezeigt welche Werte in diesen Fällen zur Berechnung zugrunde gelegt wurden.

Tabelle 1: Auflistung der Bestimmungsgrenzen und der für die „worst case“-Auswertung verwendeten Werte

| Bestimmungsgrenze | „worst case“ Gehalt | „worst case“ Summengehalt an Alkali- oder Erdalkalielelementen | „worst case“ Phosphor- bzw. Schwefelgehalt |
|-------------------|---------------------|--|--|
| < 0,5 mg/kg | 0,44 mg/kg | 0,88 mg/kg | 0,44 mg/kg |
| < 1,0 mg/kg | 0,94 mg/kg | 1,88 mg/kg | 0,94 mg/kg |
| < 2,0 mg/kg | 1,94 mg/kg | - | 1,94 mg/kg |
| < 3,0 mg/kg | 2,94 mg/kg | - | 2,94 mg/kg |
| < 4,0 mg/kg | 3,94 mg/kg | - | 3,94 mg/kg |
| < 5,0 mg/kg | 4,94 mg/kg | - | 4,94 mg/kg |

Haben die Werte keine Relevanz für die Berechnung, wird dies in Tabelle 1 durch einen Strich signalisiert. Die Spalten „Summengehalt Alkali- oder Erdalkalielelemente“ und „Phosphor- bzw. Schwefelgehalt“ machen deutlich, welche Werte letztlich

für die „worst case“ Betrachtungen in die Berechnungen eingeflossen sind. Bei den Summenparametern handelt es sich jeweils um das Doppelte des „worst case“ Gehaltes.

Wie in Kapitel 2 ausgeführt, besteht bei den ICP-Messverfahren durchaus die Möglichkeit, Messergebnisse unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze auszuwerten. Dies gilt auch wenn die Grenze bei 0,5 mg/kg liegt. Zur weiteren Präzisierung der „worst case“ Betrachtung wurden hierzu je Element 24 zufällig ausgewählte Muster mit einem Wert unterhalb von 0,5 mg/kg herangezogen. Die 24 Proben stammen aus den Jahren 2007 bis 2009. Die „spezifische“ Auswertung resultiert in einem realitätsnäheren Mittelwert zur Berechnung der Elementbelastung an Na, K, Ca, Mg und P des Biodiesels.

Abbildung 5 zeigt exemplarisch die Auswertung für Natrium.

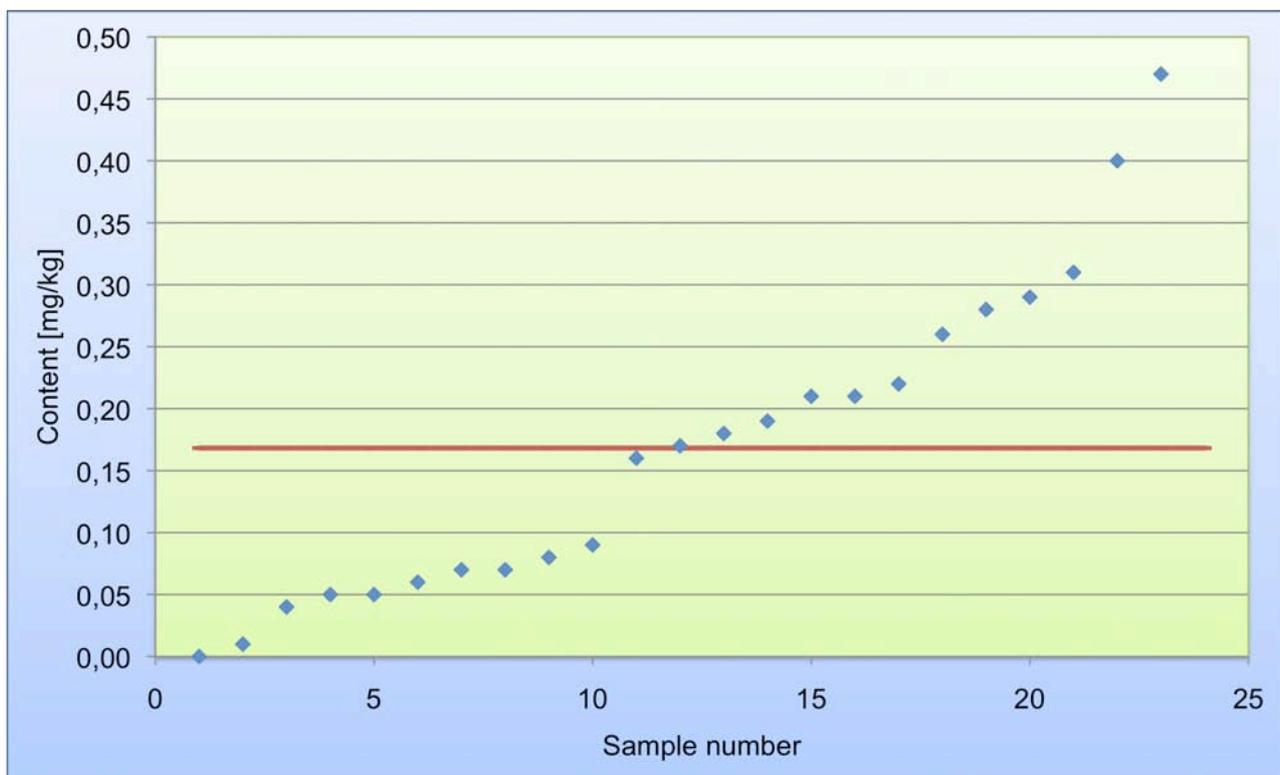


Abbildung 5: „Spezifische“ Auswertung der Natriumgehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,5 mg/kg

Die rote Linie in Abbildung 1 markiert den neuen Mittelwert für das Element Natrium mit 0,17 mg/kg. In der gleichen Art und Weise wurden die Daten für Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor ausgewertet. Tabelle 2 fasst die „spezifischen“ Mittelwerte zusammen, anhand derer eine präzisere Auswertung aller unterhalb der Bestimmungsgrenze gefundenen Daten erfolgte.

Tabelle 2: „Spezifische“ Mittelwerte für die Einzelemente und die Elementgruppen

| Element bzw. Elementgruppe | „spezifischer“ Mittelwert [mg/kg] |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| Natrium | 0,17 |
| Kalium | 0,15 |
| Alkalienelemente (Na + K) | 0,32 |
| Calcium | 0,04 |
| Magnesium | 0,01 |
| Erdalkalienelemente (Ca + Mg) | 0,05 |
| Phosphor | 0,11 |

Zu guter Letzt wurde eine „spezifisch gewichtete“ Berechnung für das Jahr 2009 durchgeführt, die die jeweiligen Produktionskapazitäten der Biodieselhersteller berücksichtigte. Ziel dieser Berechnungen war es, den Marktanteil der Daten in die Auswertung einfließen zu lassen. Die aufs Jahr bezogene maximale Produktionskapazität des jeweiligen Biodieselherstellers wurde in Relation zur Gesamtkapazität aller beprobten Produzenten in einen Wichtungsfaktor umgerechnet. Somit konnten „spezifisch gewichtete“ Mittelwerte bestimmt werden. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 3: „Spezifisch gewichtete“ Mittelwerte für die Elementgruppen bzw. das Einzelement Phosphor

| Element bzw. Elementgruppe | „spezifischer gewichteter“ Mittelwert [mg/kg] |
|-------------------------------|---|
| Alkalienelemente (Na + K) | 0,64 |
| Erdalkalienelemente (Ca + Mg) | 0,14 |
| Phosphor | 0,30 |

4. Ergebnisse

Die Ergebnisse werden im Folgenden je Element bzw. Elementgruppe dargestellt.

4.1. Ergebnisse der Alkali-elementgehalte (Na + K)

Abbildung 6 zeigt den prozentualen Anteil an allen Messergebnissen für die Alkali-metallgehalte, die oberhalb der jeweils angewendeten Bestimmungsgrenze (LoD: Limit of Determination) lagen.

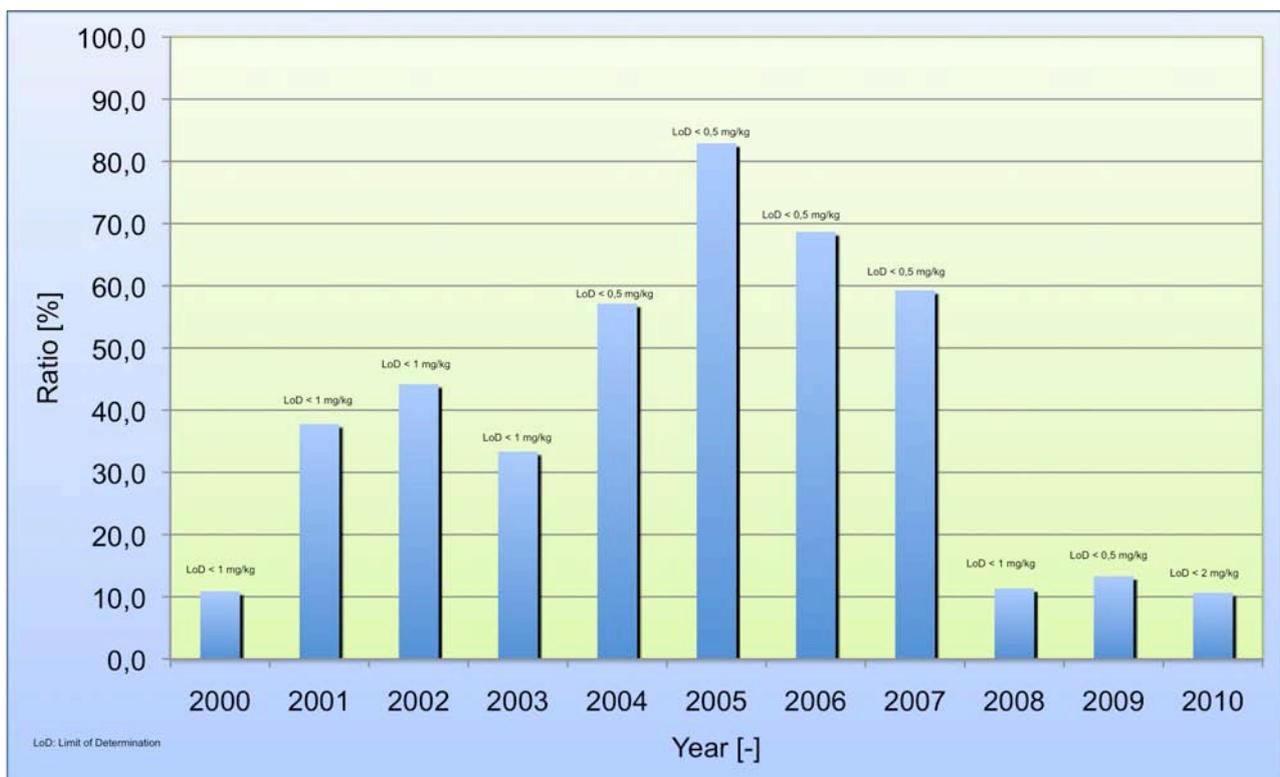


Abbildung 6: Prozentualer Anteil an Alkali-elementgehalten oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen

Abbildung 6 zeigt bei aller Unterschiedlichkeit, die durch die verschiedenen Bestimmungsgrenzen bedingt ist, für die Jahre 2000 bis 2005 eine Zunahme der prozentualen Anzahl an Messwerten oberhalb der Bestimmungsgrenzen. Erst mit dem Jahr 2006 wird dieser Trend aufgehoben und zeigt in die entgegengesetzte Richtung. Für diese Entwicklung sind im Wesentlichen zwei Gründe anzuführen. Das standardisierte Messverfahren der DIN EN 14538 gibt es im Entwurf erst seit dem Jahre 2003 und als verabschiedete Norm seit dem Jahr 2006. Durch die Vereinheitlichung wurden die Messergebnisse verschiedener Labore erstmals miteinander vergleichbar. Dadurch konnte in der Biodieselbranche ein Lernprozess angestoßen werden, entsprechende Prozessoptimierungen im Hinblick auf die Alkali-elementgehalte durchzuführen.

Zum anderen fand in den Jahren 2000 bis 2005 eine Art „Biodieselboom“ statt, der zu einer massiven Produktionskapazitätsausweitung führte. In dieser Periode ging die Kapazitätsausdehnung allerdings zu Lasten der prozentualen Werte der Alkalielementgehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze.

In Abbildung 7 ist der Verlauf der Jahresmittelwerte unter „worst case“- und „spezifischen“ Bedingungen wiedergegeben.

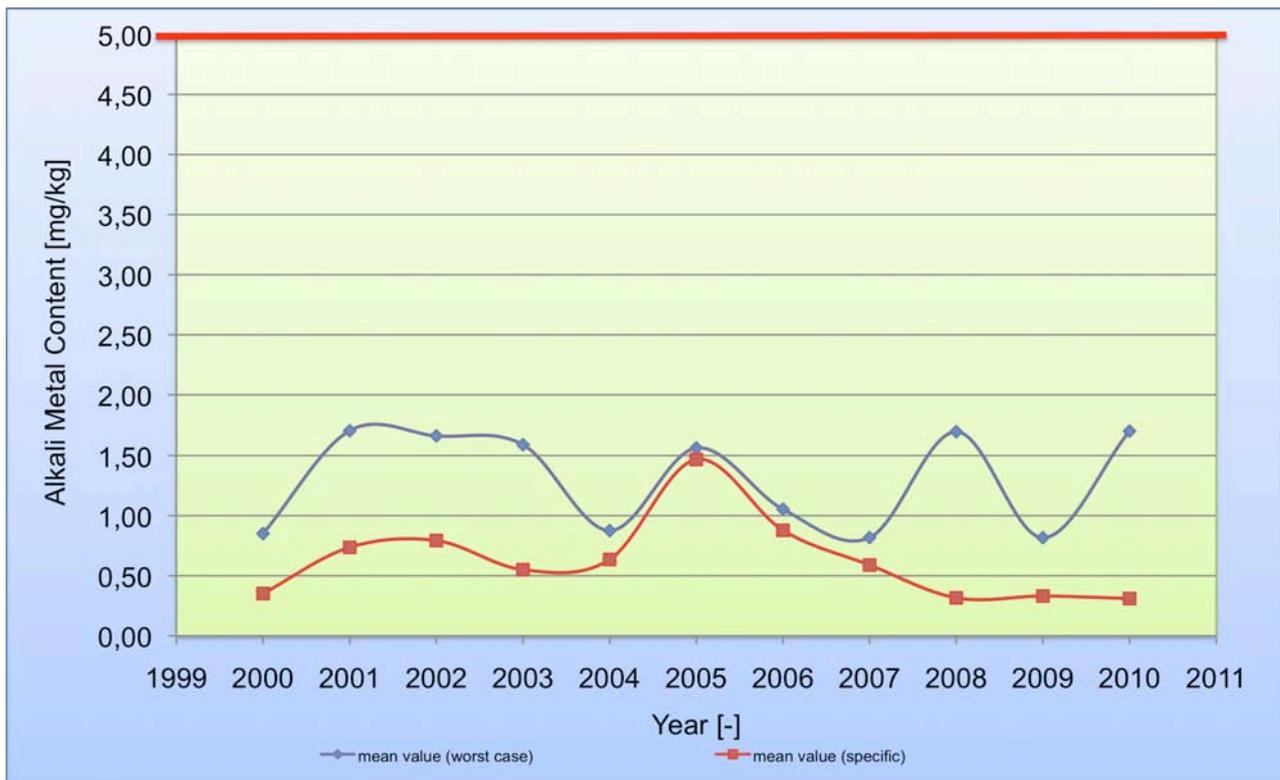


Abbildung 7: Jahresmittelwerte der Alkalimetallgehalte für zwei unterschiedliche Rechenszenarien

Die Werte für die Alkalimetallgehalte unter „worst case“-Bedingungen schwanken über die Jahre in einem Bereich zwischen etwa 1 mg/kg und 2 mg/kg. Die Ergebnisse der „spezifischen“ Auswertung liegen immer unterhalb von diesen Werten und bewegen sich zwischen etwa 0,5 mg/kg und 1,5 mg/kg.

Die zusätzliche rote Linie bei 5 mg/kg markiert den Grenzwert der EN 14214 (Ausgabe 2003 bzw. 2010) für die Alkalielementgehalte. Es wird deutlich, dass sich die Mittelwerte - unabhängig von der Art der Berechnung - zu keiner Zeit in Grenzwertnähe befanden.

4.2. Ergebnisse der Erdalkalielementgehalte (Ca + Mg)

Vergleichbar zu Abbildung 6 zeigt Abbildung 8 auch den prozentualen Anteil an allen Messergebnissen für die Erdalkalimetallgehalte, die oberhalb der jeweils angewendeten Bestimmungsgrenze (LoD: Limit of Determination) lagen.

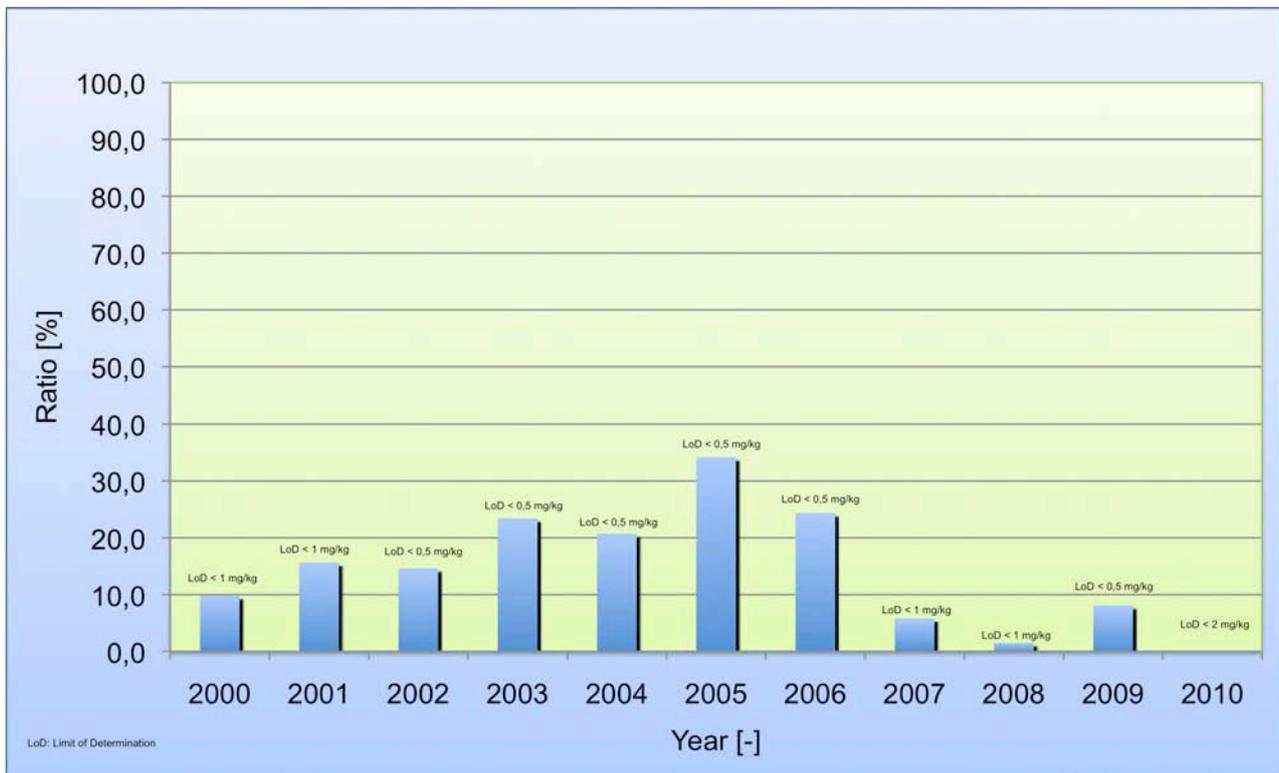


Abbildung 8: Prozentualer Anteil an Erdalkalielementgehalten oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen

Im Gegensatz zu den unter 4.1. diskutierten Alkalielementen fällt das Ansteigen des Anteils der Messergebnisse oberhalb der Bestimmungsgrenzen schwächer aus. Nichts desto trotz sind die beiden Trends auch hier zu erkennen und auf die oben besprochenen Ursachen zurückzuführen. In diesem Zusammenhang gilt es allerdings zu beachten, dass die Belastung des Biodiesels mit Erdalkalimetallen im Gegensatz zu den Alkalimetallen (Prozesskatalysatoren) nicht prozessbedingt erfolgt, sondern durch den eingesetzten Rohstoff für die Umesterung bestimmt wird bzw. auch durch Restgehalte des für die Biodieselwaschschritte erforderlichen Prozesswassers.

In Abbildung 9 sind die berechneten Mittelwerte für die beiden Szenarien „worst case“ und „spezifisch“ gezeigt.

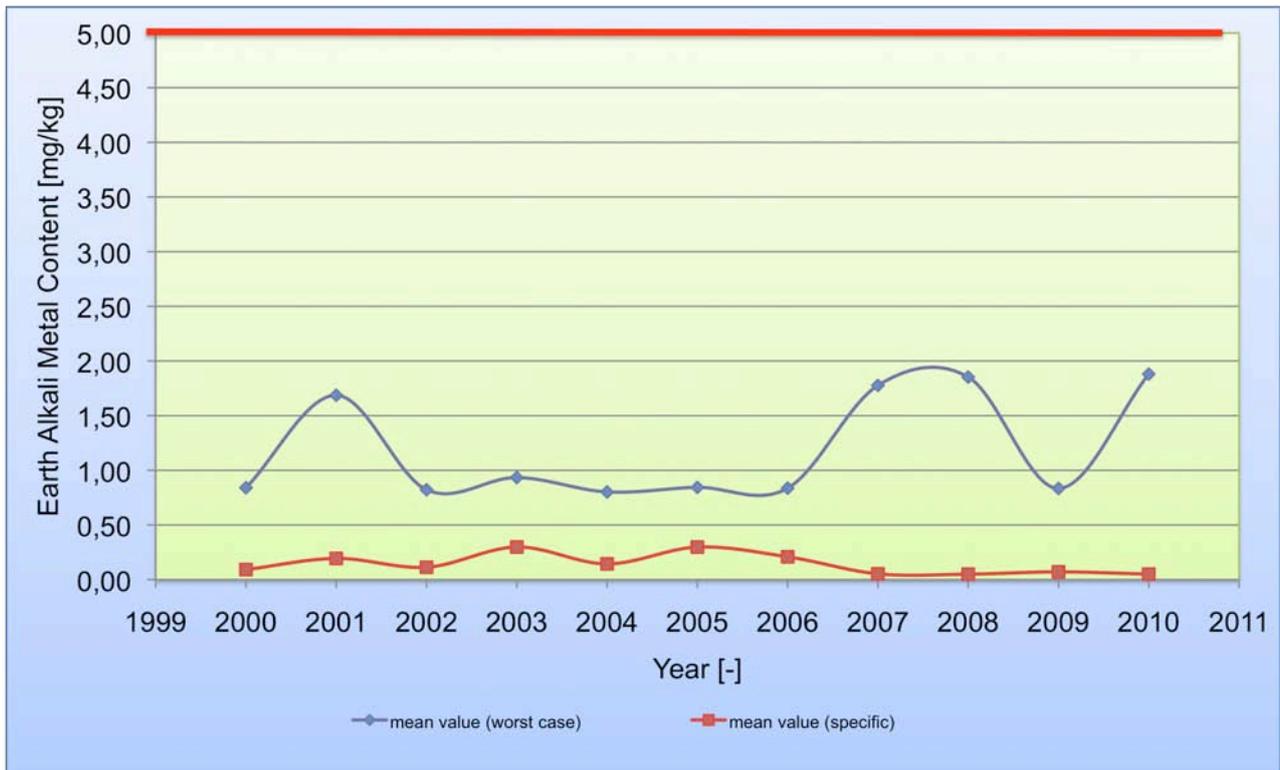


Abbildung 9: Jahresmittelwerte der Erdalkalimetallgehalte für zwei unterschiedliche Rechenszenarien

Ähnlich wie bei den Alkalimetallgehalten schwanken die Mittelwerte für die „worst case“-Berechnungen der Erdalkalielementgehalte zwischen etwa 1 mg/kg und 2 mg/kg. Allerdings ergeben sich für die „spezifische“ Auswertung etwas niedrigere Mittelwerte im Bereich zwischen nahe 0 mg/kg und 1 mg/kg.

Die zusätzliche rote Linie bei 5 mg/kg markiert wieder den in der EN 14214 (Ausgabe 2003 und 2010) gegebenen Grenzwert. Auch die Erdalkaligehaltmittelwerte liegen weit darunter.

4.3. Ergebnisse der Phosphorgehalte (P)

Aufgrund dessen, dass für die Jahre 2000 bis 2002 keine bzw. unzureichende Mengen an Daten zum Phosphorgehalt vorlagen, erfolgte deren Auswertung erst ab dem Jahr 2003. Abbildung 10 gibt den prozentualen Anteil der Messergebnisse oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen wieder.

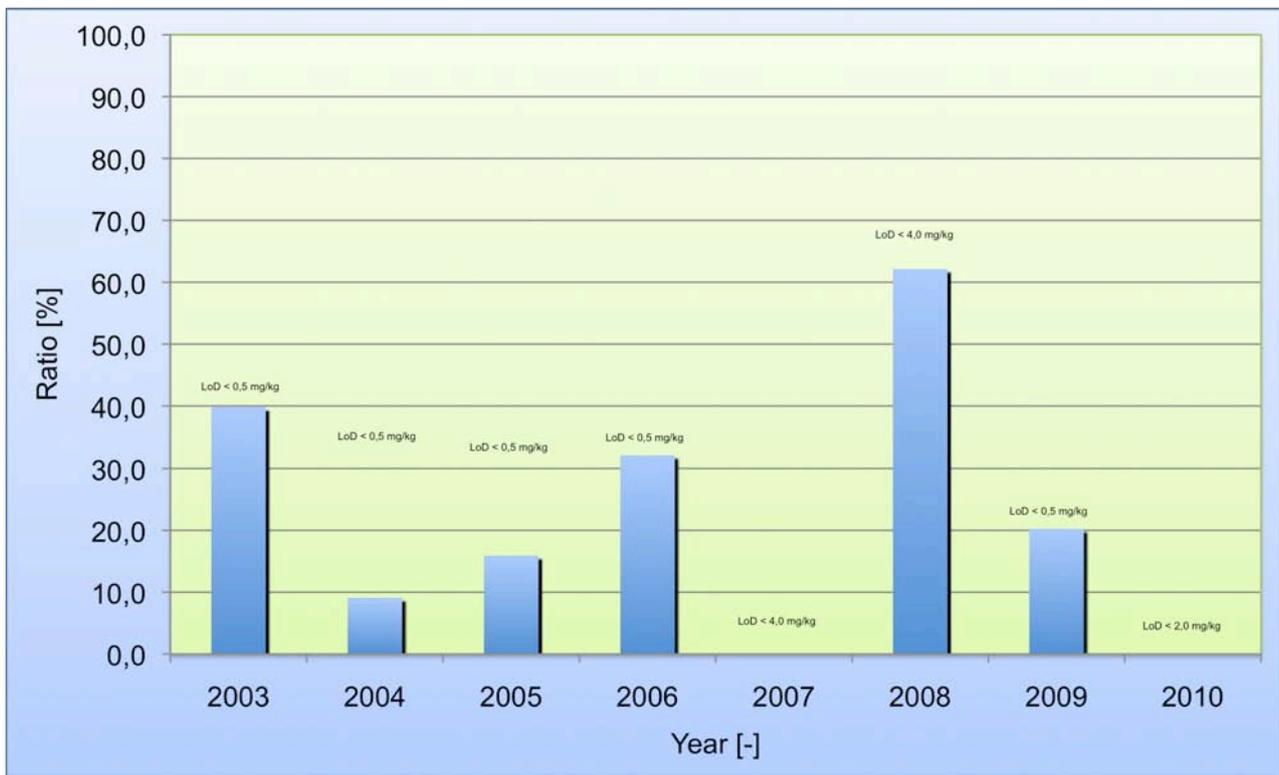


Abbildung 10: Prozentualer Anteil an Phosphorgehalten oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen

Über die Jahre hin hat sich der Anteil der Phosphorgehalte oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze leicht verringert und liegt mit 40 % (bzw. darunter) deutlich unterhalb dem für die Alkali- und Erdalkalielemente gefundenen Trend. Nichts desto trotz fällt das Jahr 2008 besonders ins Auge. Es ist nicht ohne weiteres zu erklären, woran dieser unvermittelte Anstieg liegt. Möglicherweise stand in diesem Jahr den Produzenten nur eine besonders phosphorreiche Rohware für die Biodieselproduktion zur Verfügung, so dass trotz der hohen Bestimmungsgrenze von 4,0 mg/kg ein prozentualer Anteil der Messergebnisse von etwa 65 % oberhalb der Bestimmungsgrenze lag.

Abbildung 11 zeigt die Jahresmittelwerte der beiden Berechnungsvarianten für die Phosphorgehalte.

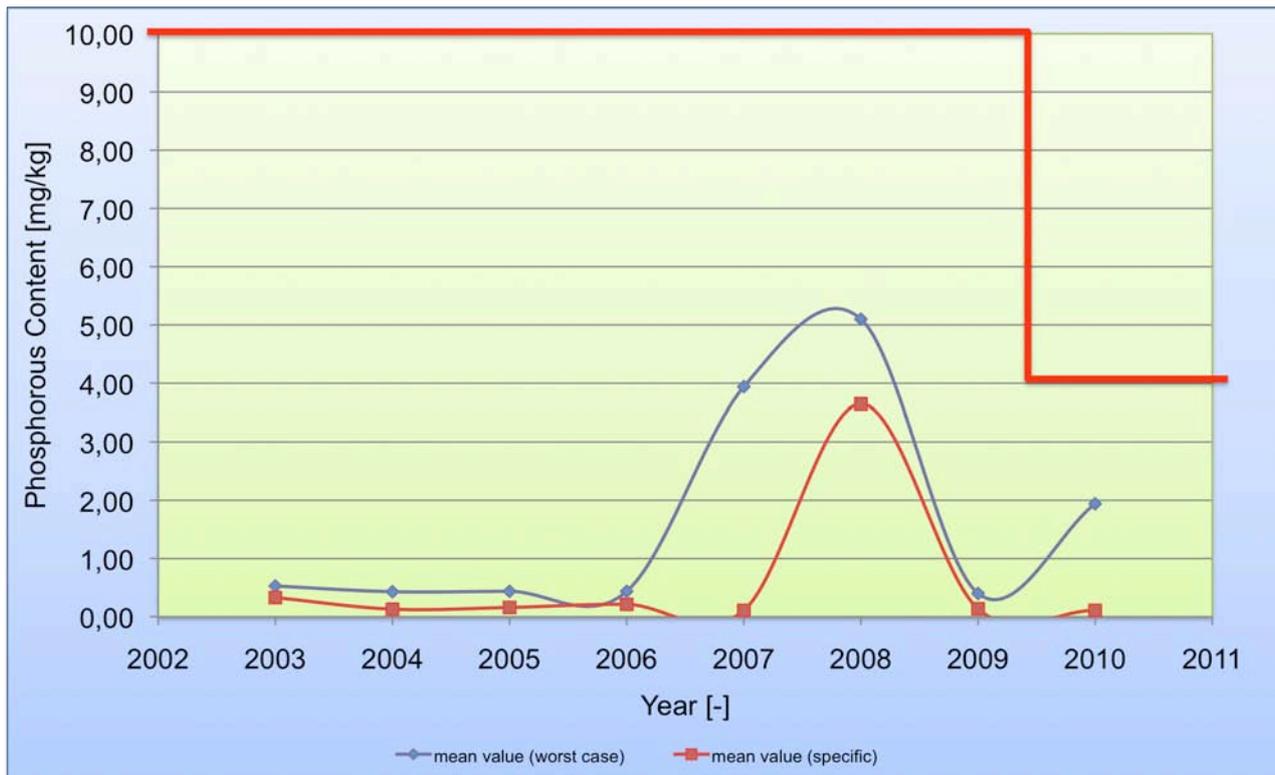


Abbildung 11: Jahresmittelwerte der Phosphorgehalte für zwei unterschiedliche Rechenszenarien

Erwartungsgemäß sticht auch in der obigen Darstellung das Jahr 2008 hervor. Darüber hinaus muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass durch die Absenkung des Grenzwertes für den Phosphorgehalt in der Ausgabe der DIN EN 14214 des Jahres 2010 die rote Linie einen Knick erfährt. Die berechneten Jahresmittelwerte liegen somit für alle berücksichtigten Jahre deutlich unterhalb des jeweils gültigen Grenzwertes.

In den Abbildungen 7 und 9 spielte die Ausgabe der DIN EN 14214 keine Rolle, da die Grenzwerte für die Alkali- und Erdalkalimetallgehalte nicht verändert wurden. Tendenziell liegen die Werte für die „worst case“-Berechnungen zwischen 1 mg/kg und 4 mg/kg. Bei einer „spezifischen“ Auswertung sinken die Mittelwerte auf unter 1 mg/kg.

4.4. Ergebnisse der „spezifisch gewichteten“ Auswertungen

In Tabelle 3 wurden bereits die Ergebnisse für die „spezifisch gewichteten“ Mittelwerte der Elementgruppen bzw. für Phosphor vorgestellt. In Tabelle 4 sollen auch die übrigen berechneten Mittelwerte mit aufgeführt werden. Aufgrund der besonders zeitintensiven und komplexen „spezifisch gewichteten“ Auswertung wurde diese exemplarisch für das Jahr 2009 durchgeführt. Insofern sind alle übrigen in Tabelle 4 dokumentierten Werte ebenfalls auf dieses Jahr bezogen.

Tabelle 4: Mittelwerte für die Elementgruppen bzw. das Einzelelement Phosphor des Jahres 2009

| Elementgruppe bzw. Element | „worst case“ Mittelwert ² [mg/kg] | „spezifischer“ Mittelwert ³ [mg/kg] | „spezifisch gewichteter“ Mittelwert ⁴ [mg/kg] |
|----------------------------------|---|---|---|
| Alkalienelemente (Na + K) | 0,82 | 0,33 | 0,64 |
| Erdalkalielelemente (Ca + Mg) | 0,83 | 0,07 | 0,14 |
| Phosphor (P) | 0,40 | 0,14 | 0,30 |

Die „spezifisch gewichteten“ Mittelwerte liegen immer oberhalb der „spezifischen“ Mittelwerte. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5. gezeigten Ergebnisse, scheinen die „spezifisch gewichteten“ Ergebnisse noch näher an der „Realität“ zu liegen als die „spezifischen“ Mittelwerte. Insgesamt muss aber noch einmal darauf hingewiesen werden, dass alle berechneten Mittelwerte – sogar die des „worst case“ Szenarios – für alle Elementgruppen und auch für Phosphor immer deutlich unterhalb der Grenzwerte gemäß DIN EN 14214 liegen.

Zum besseren Verständnis erläutern die Fußnoten 2 bis 4 die verschiedenen Berechnungswege der Mittelwerte.

Die im Anhang befindliche Tabelle 5 gibt noch einmal einen zusammenfassenden Überblick zu den jeweils berechneten Mittelwerten.

² „worst case“ Mittelwert: Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenzen wurden bei der Berechnung mit berücksichtigt. Beispiel: Bestimmungsgrenze von 1,0 mg/kg, daraus folgte ein für die Berechnungen herangezogener Wert von 0,94 mg/kg – vgl. Kapitel 3, Tabelle 1

³ „spezifischer“ Mittelwert: Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenzen wurden nicht pauschal berücksichtigt, sondern anhand eines eigens berechneten Mittelwertes, der durch gezielte Nachauswertung von je 24 zufällig ausgewählten Messergebnissen der Jahre 2007 bis 2009 ermittelt wurde. – vgl. Kapitel 3, Tabelle 2

⁴ „spezifisch gewichteter“ Mittelwert: Einführung eines Wichtungsfaktors je Biodieselhersteller, der die im Vergleich zur gesamten beprobten Produktionskapazität eingebrachte Menge berücksichtigt. Beispiel: Die Gesamtkapazität betrug 3.928.000 Jahrestonnen. Eine Biodieselfabrik mit einer Jahreskapazität von 100.000 t hatte somit einen Wichtungsfaktor von 0,025. – vgl. Kapitel 3, Tabelle 3

4.5. Ergebnisse der Schwefelgehalte (P)

Abbildung 12 zeigt den prozentualen Anteil der Messergebnisse oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen für die Jahre 2007 bis 2009

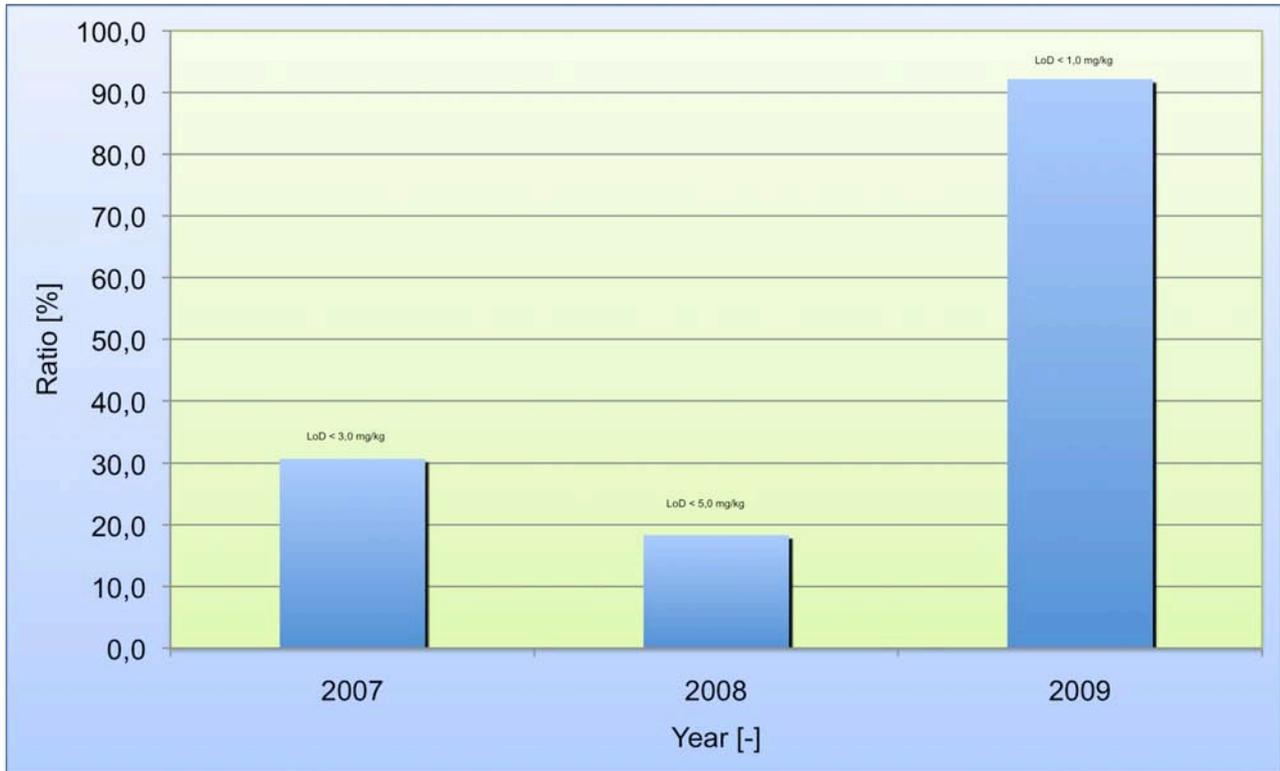


Abbildung 12: Prozentualer Anteil an Schwefelgehalten oberhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen

In Abhängigkeit von der jeweiligen Bestimmungsgrenze, wurden unterschiedlich viele Schwefelgehalte oberhalb davon gefunden. Abbildung 13 hilft dabei, das oben gezeigte Säulendiagramm besser zu interpretieren.

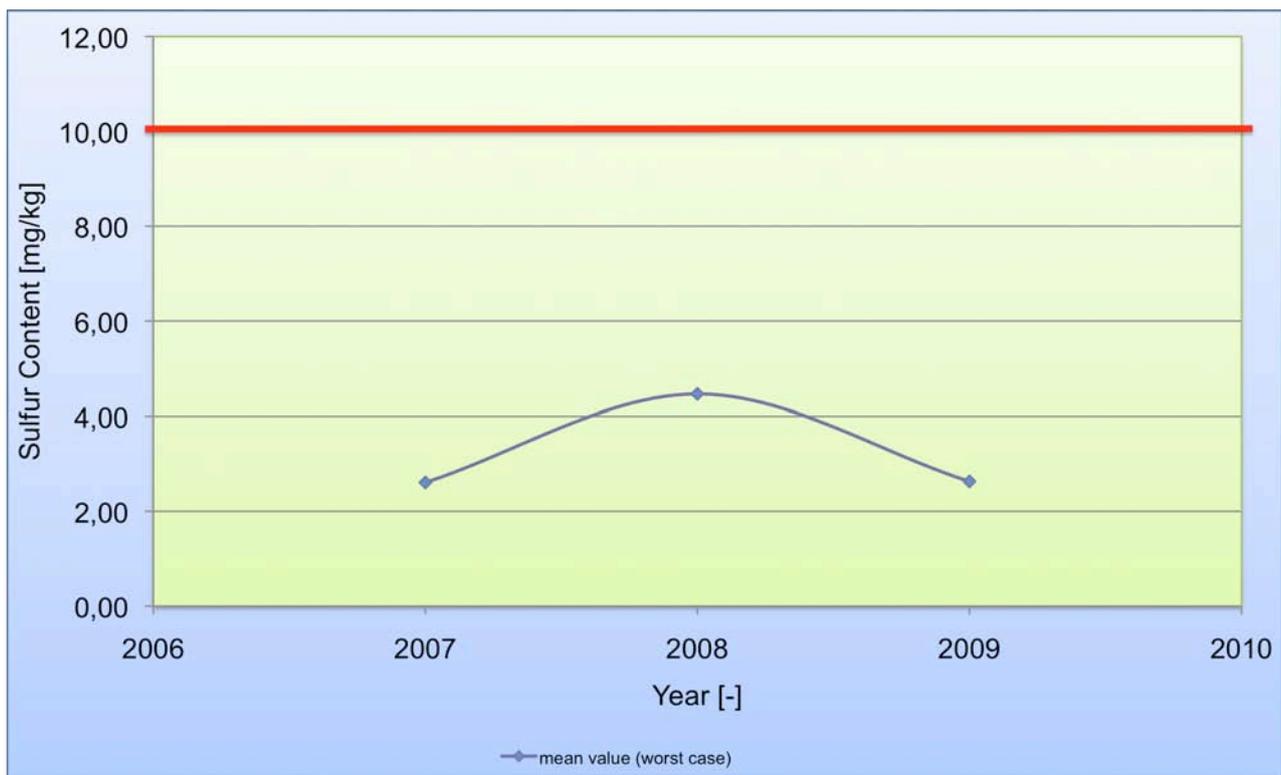


Abbildung 13: Jahresmittelwerte der Schwefelgehalte für das „worst case“-Rechenzenario

Selbst das Einbeziehen der unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenze liegenden Messergebnisse als „worst case“-Werte zeigt deutlich, dass der in der Norm DIN EN 14214 verankerte Grenzwert von maximal 10 mg/kg, der im Übrigen auch für die aktuelle Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 gilt, immer deutlich unterschritten bleibt.

Die Darstellung der Schwefelgehalte rundet damit das Gesamtbild der Elementgehaltsuntersuchungen ab und bestätigt, dass „worst case“-Berechnungen auf Basis der in der Norm gegebenen Grenzwerte von der tatsächlichen Situation im Biodieselmärkt entfernt sind.

5. SCR-Beladungsmodelle der Deutz AG

Die Deutz AG hat im Rahmen der durch die UFOP geförderten Forschungsprojekte 540/080⁵ und 540/103⁶ in den Jahren 2008/2009 und 2010/2011 Feldtests mit Traktor- und Stadtbusmotoren durchgeführt und dabei die Beladung des „Washcoat“ von SCR-Katalysatoren (selective catalytic reduction zur Stickoxidminderung) mit Ca, Mg, Na, K und P modelliert. Dabei wurde jeweils zwischen dem Einfluss von schmieröl- und kraftstoffbasierten Elementen unterschieden. Die im Folgenden gezeigten Abbildungen 14 bis 17 zeigen die Ergebnisse dieser Feldtests. In die Darstellungen sind aber auch die hier ermittelten Resultate eingearbeitet. So wurden die für das Jahr 2010 errechneten „worst case“-Mittelwerte und die spezifischen Mittelwerte (vgl. Tabelle 5 im Anhang) neben den in der Norm DIN EN 14214 gegebenen Grenzwerten in das zugrundeliegende Rechenmodell integriert. Die vier Darstellungen zeigen besonders gute Übereinstimmungen zwischen den Feldtestergebnissen und den spezifischen Mittelwerten sowohl für den Traktor- als auch den Stadtbusmotor. Berechnungen auf Basis der „worst case“- oder Grenzwertannahmen liegen weit oberhalb der tatsächlich zu findenden Katalysatorbeladungen. Der Anteil des Schmieröls an den Beladungen des „Washcoat“ ist zudem wesentlich größer als der des Biodiesels.

⁵ Knuth H-W, Winkler M (2009) Durchführung eines Prüfstands-Dauerlaufs über 500 h sowie Feldtesterprobung zur Freigabe von DEUTZ-Common-Rail-Motoren in Nutzfahrzeugen EURO IV in Biodiesel. Abschlussbericht zum UFOP-Projekt 540/080, DEUTZ AG, Köln, http://www.ufop.de/downloads/Abschlussbericht_deutsch_Sep09.pdf

⁶ Knuth H-W, Winkler M (2010) Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen an DEUTZ Agripower-Motoren der Emissionsstufe IIIB mit SCR-Systemen zur Freigabe von Biodiesel. Abschlussbericht zum UFOP-Projekt 540/103, DEUTZ AG, Köln,

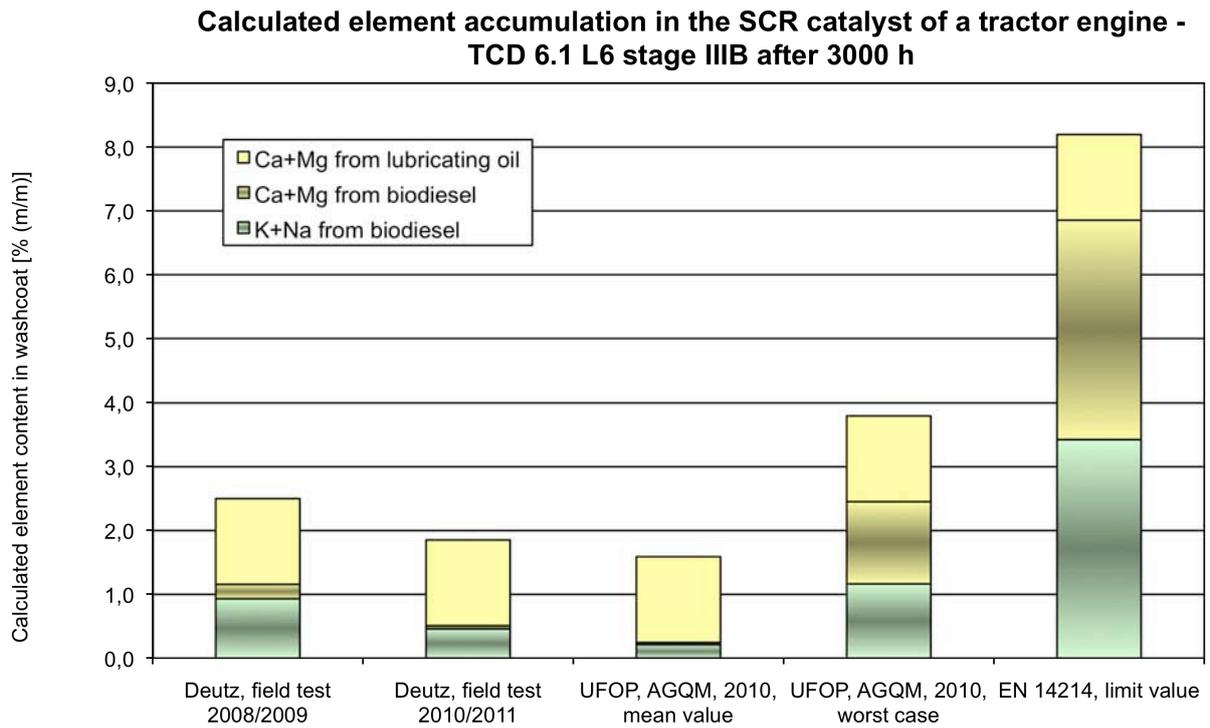


Abbildung 14: Metallelementgehalte im SCR-Katalysator eines Traktor-Motors

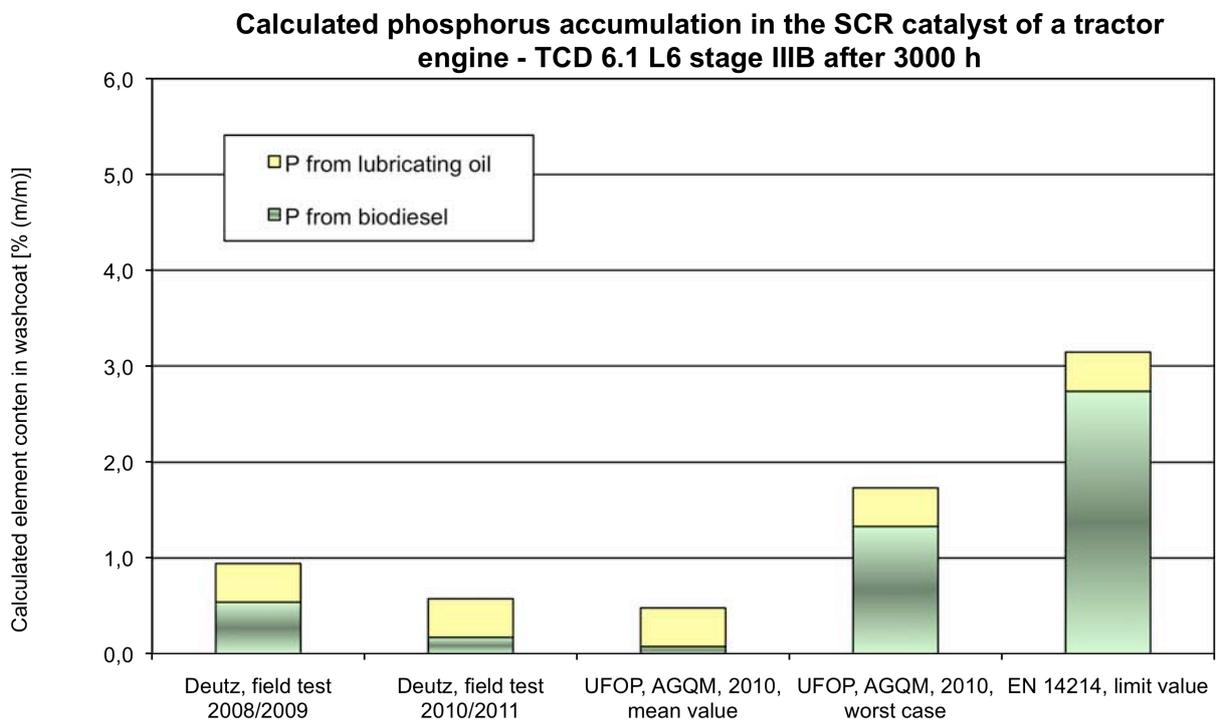


Abbildung 15: Phosphorgehalte im SCR-Katalysator eines Traktor-Motors

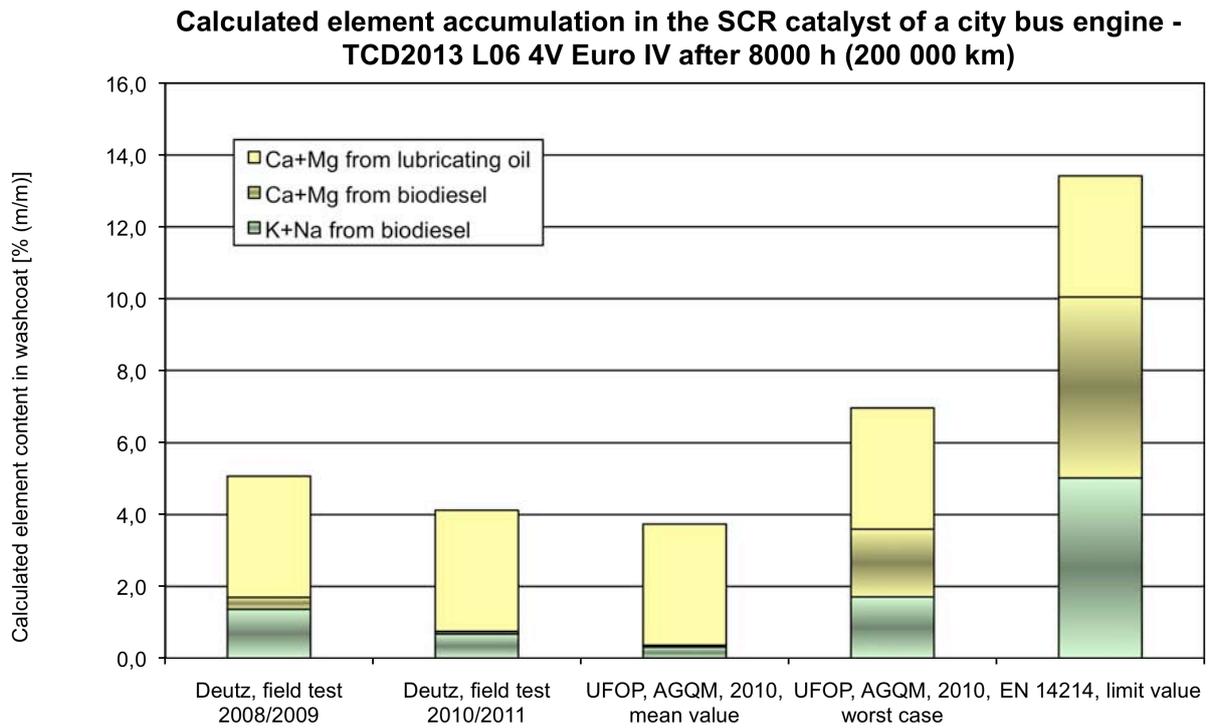


Abbildung 16: Metallelementgehalte im SCR-Katalysator eines Stadtbus-Motors

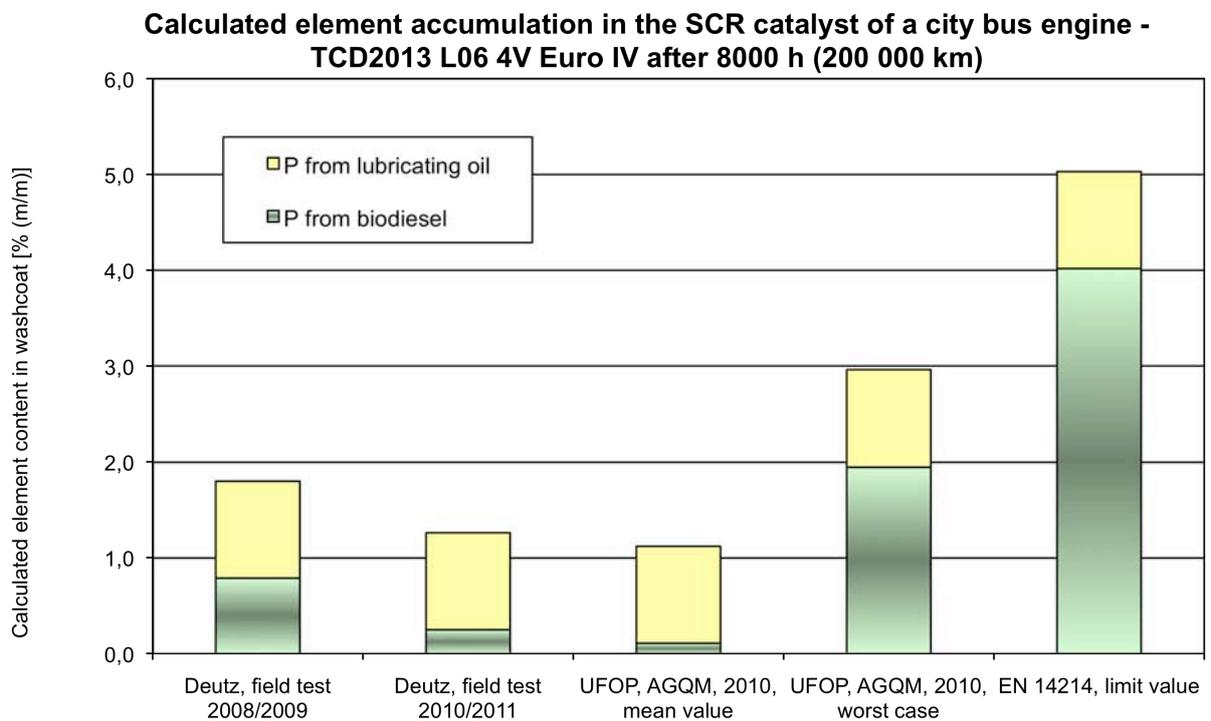


Abbildung 17: Phosphorgehalte im SCR-Katalysator eines Stadtbus-Motors

6. Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------|--|
| AAS | Atomabsorptionsspektroskopie |
| bzw. | beziehungsweise |
| Ca | Calcium |
| ICP OES | induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie |
| K | Kalium |
| LoD | limit of determination - Bestimmungsgrenze |
| Na | Natrium |
| Mg | Magnesium |
| P | Phosphor |
| S | Schwefel |
| UFOP | Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. |
| VDB | Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V. |

7. Anhang

Tabelle 5: Übersichtstabelle zu den berechneten Mittelwerten

| Year | Alkali content mean value | | Alkaline earth content mean value | | Phosphorus content mean value | | Sulfur content mean value | |
|------|---------------------------|----------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|----------|---------------------------|----------|
| | worst case | specific | worst case | specific | worst case | specific | worst case | specific |
| 2000 | 0,85 | 0,35 | 0,84 | 0,09 | - | - | - | - |
| 2001 | 1,71 | 0,74 | 1,69 | 0,19 | - | - | - | - |
| 2002 | 1,66 | 0,79 | 0,82 | 0,11 | - | - | - | - |
| 2003 | 1,59 | 0,55 | 0,93 | 0,30 | 0,53 | 0,33 | - | - |
| 2004 | 0,88 | 0,64 | 0,80 | 0,14 | 0,43 | 0,13 | - | - |
| 2005 | 1,56 | 1,47 | 0,84 | 0,30 | 0,44 | 0,16 | - | - |
| 2006 | 1,05 | 0,88 | 0,84 | 0,21 | 0,44 | 0,21 | - | - |
| 2007 | 0,82 | 0,59 | 1,78 | 0,05 | 3,94 | 0,11 | 2,61 | - |
| 2008 | 1,70 | 0,32 | 1,85 | 0,05 | 5,10 | 3,65 | 4,46 | - |
| 2009 | 0,82 | 0,33 | 0,83 | 0,07 | 0,40 | 0,14 | 2,63 | - |
| 2010 | 1,70 | 0,31 | 1,88 | 0,05 | 1,94 | 0,11 | - | - |