

Biodieselqualität in Deutschland

Ergebnisse der Beprobung der Hersteller
und Lagerbetreiber der
Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement
Biodiesel e.V. (AGQM)

2017



Projektleitung und Bericht:

Maren Dietrich (AGQM)

Durchführung der Analytik:

ASG Analytik-Service GmbH

Trentiner Ring 30

86356 Neusäß



Inhaltsverzeichnis

1	Kurzfassung.....	3
2	Durchführung der Beprobung	4
3	Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung.....	5
3.1	Fettsäuremethylestergehalt	7
3.2	Dichte bei 15 °C.....	8
3.3	Schwefelgehalt.....	9
3.4	Wassergehalt	10
3.5	Gesamtverschmutzung	12
3.6	Oxidationsstabilität	13
3.7	Säurezahl.....	15
3.8	Iodzahl.....	16
3.9	Mono-, Di-, und Triglyceride, freies Glycerin	17
3.10	Alkali- (Natrium + Kalium) und Erdalkalimetalle (Calcium + Magnesium).....	21
3.11	Phosphor-Gehalt	23
3.12	Gehalt an Linolensäuremethylester.....	24
3.13	Cold Filter Plugging Point (CFPP).....	25
3.14	Cloudpoint (CP)	27
4	Zusammenfassung der Ergebnisse	28
5	Anhang.....	29
5.1	Grenzwerte und Bestimmungsmethoden.....	29
5.2	Abkürzungsverzeichnis.....	32

1 Kurzfassung

Biodiesel oder auch FAME (Fettsäuremethylester) trägt in allen europäischen Mitgliedstaaten zur Reduzierung von CO₂-Emissionen und zum verminderten Einsatz von fossilen Energieträgern bei, indem er über eine Beimischung von bis zu 7% (B7) zu Dieselmotorkraftstoff eingesetzt wird. Um ein einsatzfähiges Produkt zu gewährleisten ist es notwendig, die hohen Qualitätsansprüche, die aus der europäischen Norm EN 14214 resultieren, sicher zu erfüllen und nur qualitativ hochwertige Produkte in den Markt zu bringen. In Deutschland wurde zur Sicherung dieses Anspruches 1999 die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) gegründet, in der der Großteil der deutschen Biodieselhersteller und -händler organisiert ist. In den vergangenen Jahren wurde ein AGQM-Qualitätssiegel eingeführt, das für Kunden und Lieferanten im Markt Sicherheit schafft.

Eine der wichtigsten Qualitätssicherungsmaßnahmen der AGQM sind die jährlich durchgeführten, unangekündigten Beprobungen bei ihren Mitgliedern. Durch die Probenahme ohne vorherige Ankündigung wird sichergestellt, dass die Ergebnisse dem realen Betrieb der Hersteller und Lagerbetreiber entsprechen. Der vorliegende Bericht gibt einen Überblick über die Ergebnisse der durchgeführten Beprobungen im Jahr 2017. Des Weiteren werden die gemessenen Qualitätsparameter und deren Bedeutung im Biodieselherstellungsprozess kurz erläutert.

Alle 15 Biodieselproduzenten und -händler der AGQM nahmen 2017 an der unangekündigten Beprobung teil. In den drei Hauptkampagnen wurden 53 Biodieselproben entnommen, analysiert und ausgewertet. Seit 2017 müssen alle Mitglieder, bei denen in einer Hauptkampagne eine Auffälligkeit (Verletzung eines Grenzwertes oder Ablehnungsgrenzwertes) festgestellt wurde, an einer Zusatzkampagne teilnehmen. Im Jahr 2017 erfüllten alle der 53 in den Hauptkampagnen untersuchten Proben die Anforderungen der DIN EN 14214 und der strengeren AGQM-Grenzwerte im Rahmen der Ablehnungsgrenzwerte. Es gab allerdings 14 Grenzwertverletzungen innerhalb der Ablehnungsgrenzwerte. In den durchgeführten Zusatzkampagnen erfüllten 13 der 14 analysierten Proben die Anforderungen.

Kommt es im Rahmen der Beprobungen zu Verletzungen von Grenzwerten oder Ablehnungsgrenzwerten, tritt die AGQM immer in einen Dialog mit dem entsprechenden Mitgliedsunternehmen ein, betreibt gemeinsam mit dem Unternehmen Ursachenforschung und gibt Unterstützung bei der Umsetzung von Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen.

Das Ergebnis des diesjährigen Berichtes zeigt erneut das sehr hohe Qualitätsniveau des von den AGQM-Mitgliedern produzierten Biodiesels. Trotzdem arbeitet die AGQM gemeinsam mit ihren

Mitgliedern an der permanenten Weiterentwicklung des Qualitätsmanagementsystems, um auch auf die zukünftigen Herausforderungen des Marktes vorbereitet zu sein.

2 Durchführung der Beprobung

Im Qualitätsmanagement (QM)-System legt der Ausschuss für Qualitätssicherung der AGQM (QS-Ausschuss) die zu untersuchenden Parameter fest. Es sind alle Parameter enthalten, die die gesetzliche Vorgabe der 36. BImSchV (Bundesimmissionsschutzverordnung) zum Nachweis der Biokraftstoffeigenschaften fordert. Die Probenahmen und Analysen werden an ein unabhängiges, für die Biodieselanalytik akkreditiertes Prüflabor vergeben. Für die Analysen wird jeweils die gültige Version der DIN EN 14214 zugrunde gelegt. Im Jahr 2017 entsprachen die geforderten Normgrenzwerte sowie die zugehörigen, aus der Präzision der jeweiligen Methode resultierenden, Ablehnungsgrenzwerte der DIN EN 14214:2014-06. Im Anhang sind in Tabelle 2 die zu prüfenden Parameter mit ihren Grenzwerten gemäß DIN EN 14214 aufgeführt. Für die Parameter Wassergehalt, Gesamtverschmutzung und Cold Filter Plugging Point (CFPP) stellt die AGQM höhere Anforderungen an die Biodieselqualität ihrer Mitglieder als vom Gesetzgeber gefordert, die den besonderen Qualitätsanspruch der AGQM dokumentieren. Im Anhang Tabelle 3 sind die Parameter mit den AGQM-Grenzwerten aufgeführt.

14 Biodieselproduzenten und 1 Lagerbetreiber wurden im Jahr 2017 drei Beprobungskampagnen unterzogen. Es wurde jeweils eine Kampagne in der Winter-, Übergangs- und Sommerperiode durchgeführt. Hintergrund ist, dass im nationalen Anhang NB der DIN EN 14214 für die beiden Parameter Cloudpoint und CFPP, die die Kältestabilität des Produktes betreffen, unterschiedliche Grenzwerte für Winter-, Übergangs- und Sommerware festgelegt werden. Diese kann jedes Land individuell festlegen, da sich die klimatischen Bedingungen teilweise stark unterscheiden.

Die Zeiträume der durchgeführten Beprobungen sind im Folgenden aufgelistet:

K 1:	06. Februar bis 17. Februar	Winterware
K 2:	19. Juni bis 30. Juni	Sommerware
K 3:	04. Oktober bis 17. Oktober	Übergangsware

Insgesamt wurden in den Hauptkampagnen 53 Proben und in den daraus resultierenden Zusatzkampagnen 14 Proben entnommen und analysiert.

Die Umsetzung des QM-Systems der AGQM wird für jedes Mitglied anhand eines Punktesystems bewertet. Für die Teilnahme an qualitätssichernden Maßnahmen werden Bonuspunkte, für Verletzungen des QM-Systems Sanktionspunkte erteilt. Das prozentuale Verhältnis von Sanktionspunkten zu Bonuspunkten wird herangezogen, um die Notwendigkeit von Sanktionsmaßnahmen zu beurteilen.

Die gemessenen Parameter werden nach der Analyse von der AGQM ausgewertet und die Ergebnisse anschließend dem Mitgliedsunternehmen mitgeteilt. Bei Zweifeln am Analysenergebnis der Beprobung dürfen Mitglieder bei der AGQM ein Schiedsverfahren beantragen. Dafür wird vom Mitglied ein für die Biodieselanalytik akkreditiertes unabhängiges Prüflabor benannt. Als Schiedsprobe wird dabei eines der beiden während der Probenahme entnommenen Rückstellmuster verwendet. Das Ergebnis der Schiedsanalyse ist für beide Seiten bindend. Wird in der Schiedsanalyse eine Abweichung bestätigt, erhält das Mitglied ggf. Sanktionspunkte und muss an der nächsten unangekündigten Zusatzkampagne teilnehmen.

3 Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung

Im nachfolgenden Abschnitt finden sich zu jedem Parameter die Angabe der Prüfmethode, des Grenzwertes laut DIN EN 14214, ggf. des AGQM-Grenzwertes, des Ablehnungsgrenzwertes sowie eine Beschreibung des Parameters. Daran schließt sich eine graphische Darstellung der Messwerte sowie deren Auswertung an.

Die in diesem Bericht dargestellten Ergebnisse sind anonymisiert und geben keinen Hinweis auf die Herkunft der Probe. Die Werte in den Diagrammen sind für jede Kampagne zur Verdeutlichung der Verteilung in aufsteigender Reihenfolge angegeben. Die Achse „Probennummer“ zeigt, wie viele Proben in der jeweiligen Kampagne genommen wurden. Die Grenzwerte sind in den Diagrammen durch eine schwarze, die Ablehnungsgrenzwerte, die unter Berücksichtigung der Präzision der Methode berechnet werden, durch eine rote Linie dargestellt. Zollrechtlich, aber auch bzgl. der Vergabe von Sanktionspunkten nach dem QM-System, sind diese Ablehnungsgrenzwerte entscheidend. In den Diagrammen der Parameter Gesamtverschmutzung und Wassergehalt sind zusätzlich der verschärfte AGQM-Grenzwert und der AGQM-Ablehnungsgrenzwert dargestellt.

Neben den Biodieselproduzenten nimmt auch ein Lagerbetreiber als AGQM-Mitglied an den jährlichen Herstellerbeprobungen teil.

Biodiesel als Blendkomponente für Biokraftstoffe

Zur Verbesserung der Treibhausgasbilanz und Unterstützung des Kreislaufwirtschaftsgedankens werden zunehmend alternative Rohstoffe für Biodiesel, z.B. Altspeiseöle und -fette und Fettsäuren eingesetzt. Die AGQM unterstützt auch Produzenten solcher Produkte im Rahmen der Qualitätssicherung. Biodiesel aus diesen Rohstoffen wird in erster Linie als Blendkomponente für Biodiesel aus klassischen Rohstoffen (vor allem Rapsöl) verwendet, also nicht als Reinkraftstoff in Verkehr gebracht. Da durch das Mischen solcher Blendkomponenten mit anderer Ware ein insgesamt normkonformer Biodiesel entsteht, ergeben sich Spielräume bei der Spezifikation.

Im Jahr 2013 wurde eine Sonderregelung im QM-System der AGQM für Blendkomponenten für Biodiesel geschaffen. Zunächst waren diese Kraftstoffe von der Bewertung der Parameter Schwefelgehalt, CFPP und Cloudpoint befreit, sofern der Produzent vorher bei der AGQM eine entsprechende Ausnahmeregelung beantragt hat. Diese drei Parameter werden stark von der Fettsäurezusammensetzung bzw. Verunreinigungen im Rohstoff bestimmt und lassen sich im Herstellungsprozess kaum beeinflussen. Im Berichtszeitraum wurden deshalb Grenzwertüberschreitungen bei den genannten Parametern im Falle von Blendkomponenten für Biodiesel nicht sanktioniert. Die Werte, die sich auf diese Sonderregelung beziehen, sind in den nachfolgenden Diagrammen nicht dargestellt.

Im Herbst 2017 wurde dann ein gesondertes Kapitel für die Blendkomponenten für Biodiesel im QM-System implementiert, in dem spezielle AGQM-Grenzwerte für die Parameter Schwefelgehalt, CFPP und Cloudpoint aufgenommen wurden, die zukünftig während der unangekündigten Beprobung überprüft werden.

3.1 Fettsäuremethylestergehalt

Prüfmethode:	DIN EN 14103:2015
Grenzwert DIN EN 14214:2014:	min. 96,5 % (m/m)
Ablehnungsgrenzwert:	min. 94,0 % (m/m)

Informationen über die Reinheit des Biodiesels können über den Gehalt an Fettsäuremethylestern, kurz Estergehalt, erhalten werden. Der Estergehalt des Biodiesels kann herabgesetzt werden, wenn je nach Rohstoffbeschaffenheit und Reaktionsführung Nebenprodukte im Endprodukt vorliegen.

Der Estergehalt wird gaschromatographisch bestimmt und als Summe aller Fettsäuremethylester von C6:0 bis C24:1 in Massenprozent [% (m/m)] angegeben. Die DIN EN 14214 fordert einen minimalen Fettsäuremethylester-Gehalt von 96,5 % (m/m). Grundsätzlich gilt, dass ein nach der Veresterung oder Umesterung destilliertes Endprodukt einen höheren Estergehalt aufweist, da unerwünschte Stoffe so abgetrennt werden können.

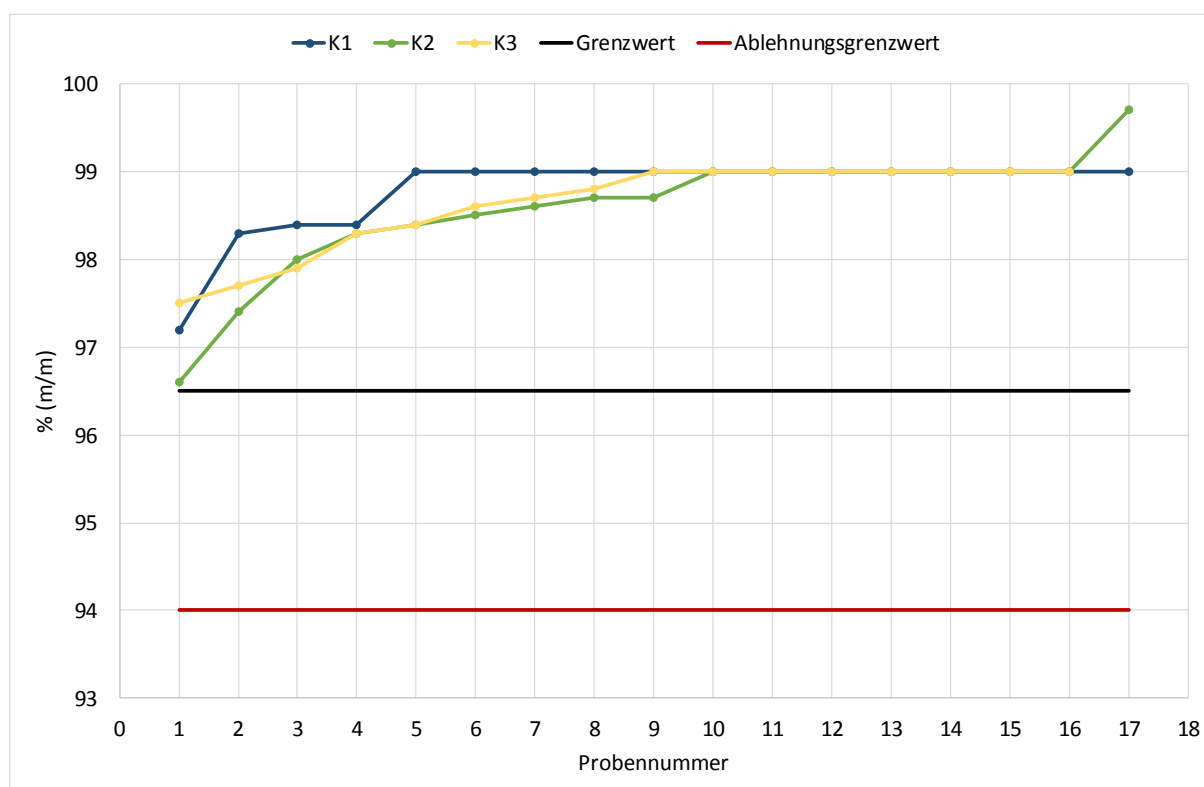


Abbildung 1: Fettsäuremethylestergehalt nach DIN EN 14103.

In Abbildung 1 sind die Werte für den Estergehalt der untersuchten Proben grafisch dargestellt. Alle Proben weisen normgerechte Werte auf.

3.2 Dichte bei 15 °C

Prüfmethode:	DIN EN ISO 12185:1997
Grenzwert DIN EN 14214:2014:	min. 860 und max. 900 kg/m ³
Ablehnungsgrenzwert:	min. 859,7 kg/m ³ und max. 900,3 kg/m ³

Die Dichte eines Stoffes ist der Quotient aus seiner Masse und seinem Volumen bei einer festgelegten Temperatur. Sie wird mittels U-Rohr-Schwingungs-Dichtemessgerät bestimmt. Laut DIN EN 14214 muss die Dichte von Biodiesel bei 15 °C zwischen 860-900 kg/m³ liegen. Sowohl die FAME-Zusammensetzung als auch die Reinheit des Biodiesels haben einen Einfluss auf die Dichte. Sie kann weiterhin auch durch Verunreinigungen beeinflusst werden. Ein erhöhter Methanolgehalt würde z. B. die Dichte herabsetzen.

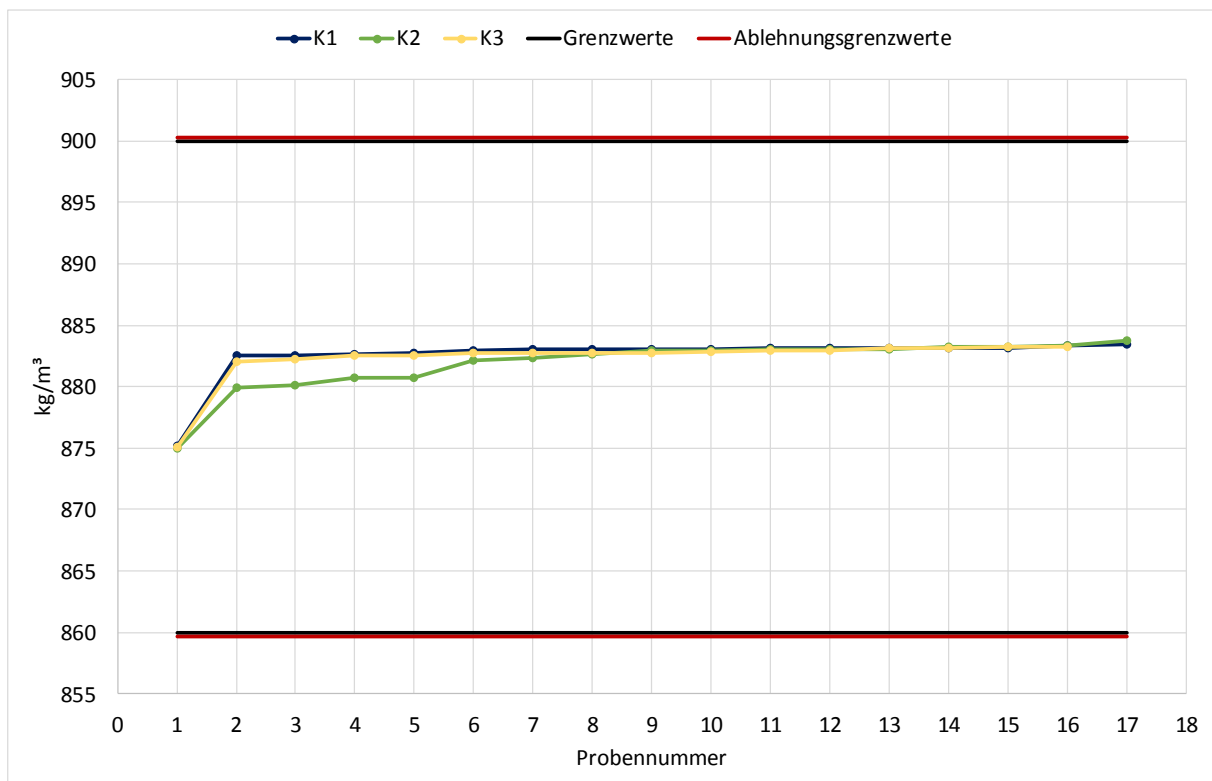


Abbildung 2: Dichte bei 15 °C nach DIN EN ISO 12185.

In Abbildung 2 ist zu erkennen, dass alle analysierten Proben den von der Norm geforderten Dichtebereich einhalten. Fast alle Proben liegen in einem sehr engen Bereich zwischen 881 und 883 kg/m³, was auf die Verwendung von Rapsöl als Ausgangsstoff schließen lässt. Aber es treten auch geringere Dichten von ca. 875 kg/m³ auf, hier ist vom Einsatz anderer Rohstoffe auszugehen.

3.3 Schwefelgehalt

Prüfmethode: *DIN EN ISO 20846:2011*
Grenzwert *DIN EN 14214:2014*: *max. 10 mg/kg*
Ablehnungsgrenzwert: *max. 11,3 mg/kg*

Schwefel kann schon in den zur Biodieselherstellung verwendeten Rohstoffen enthalten sein. In Pflanzen, die während des Wachstums Schwefelverbindungen aufnehmen können, liegt der Schwefelgehalt üblicherweise zwischen 2 und 7 mg/kg. Tierische Fette sowie Altspeisefette und -öle können Schwefel in Form von Eiweißverbindungen enthalten, was zu einem Schwefelgehalt von bis zu 30 mg/kg führt. Je nach Art der Schwefelverbindung, kann der Gehalt im Biodiesel durch Waschprozesse oder Destillation des Biodiesels gesenkt werden.

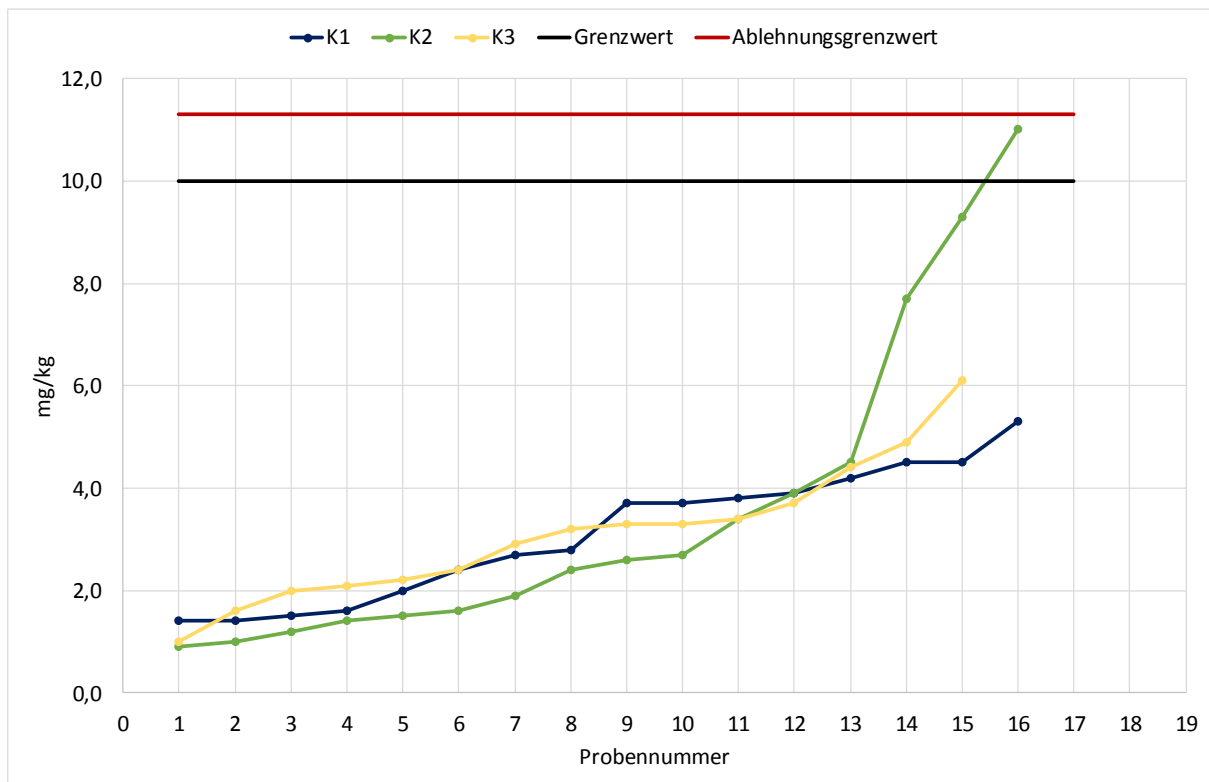


Abbildung 3: Schwefel-Gehalt nach DIN EN ISO 20846.

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, überschreitet eine Probe in K2 den Grenzwert (10 mg/kg) mit 11 mg/kg innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (11,3 mg/kg). Der Großteil der Proben weist aber einen Schwefelgehalt unter 7 mg/kg auf und liegt damit deutlich unter dem Grenzwert.

3.4 Wassergehalt

<i>Prüfmethode:</i>	<i>DIN EN ISO 12937:2002</i>
<i>Grenzwert DIN EN 14214:2014:</i>	<i>max. 500 mg/kg</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>max. 591 mg/kg</i>
<i>Grenzwert AGQM:</i>	<i>max. 220 mg/kg für Hersteller</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>max. 280 mg/kg</i>
<i>Grenzwert AGQM:</i>	<i>max. 300 mg/kg für Lagerbetreiber,</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>max. 370 mg/kg</i>

Biodiesel weist im Gegensatz zu Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis eine höhere Polarität auf und kann deshalb größere Wassermengen (bis zu ca. 1500 mg Wasser/kg Biodiesel) physikalisch lösen. Da in fast allen Herstellungsprozessen eine Wasserwäsche enthalten ist, muss das Produkt zum Abschluss der Biodieselproduktion getrocknet werden. Anschließend müssen die Lagerbedingungen entsprechend gewählt werden, um eine erneute Kontamination des Biodiesels durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden.

Fossile Dieselkraftstoffe können nur sehr geringe Wassermengen aufnehmen, sodass beim Mischen mit Biodiesel das darin gelöste Wasser ausfallen könnte. Im Winter könnten dann durch Gefrieren des Wassers Leitungssysteme blockiert, im Sommer Korrosion verursacht oder mikrobielles Wachstum begünstigt werden. In der DIN EN 14214 wird ein maximaler Wassergehalt von 500 mg/kg gefordert. Die AGQM hat aufgrund der oben beschriebenen Problematik strengere Qualitätsrichtlinien und fordert von ihren Mitgliedern einen maximalen Wassergehalt von 220 mg/kg ab Werk.

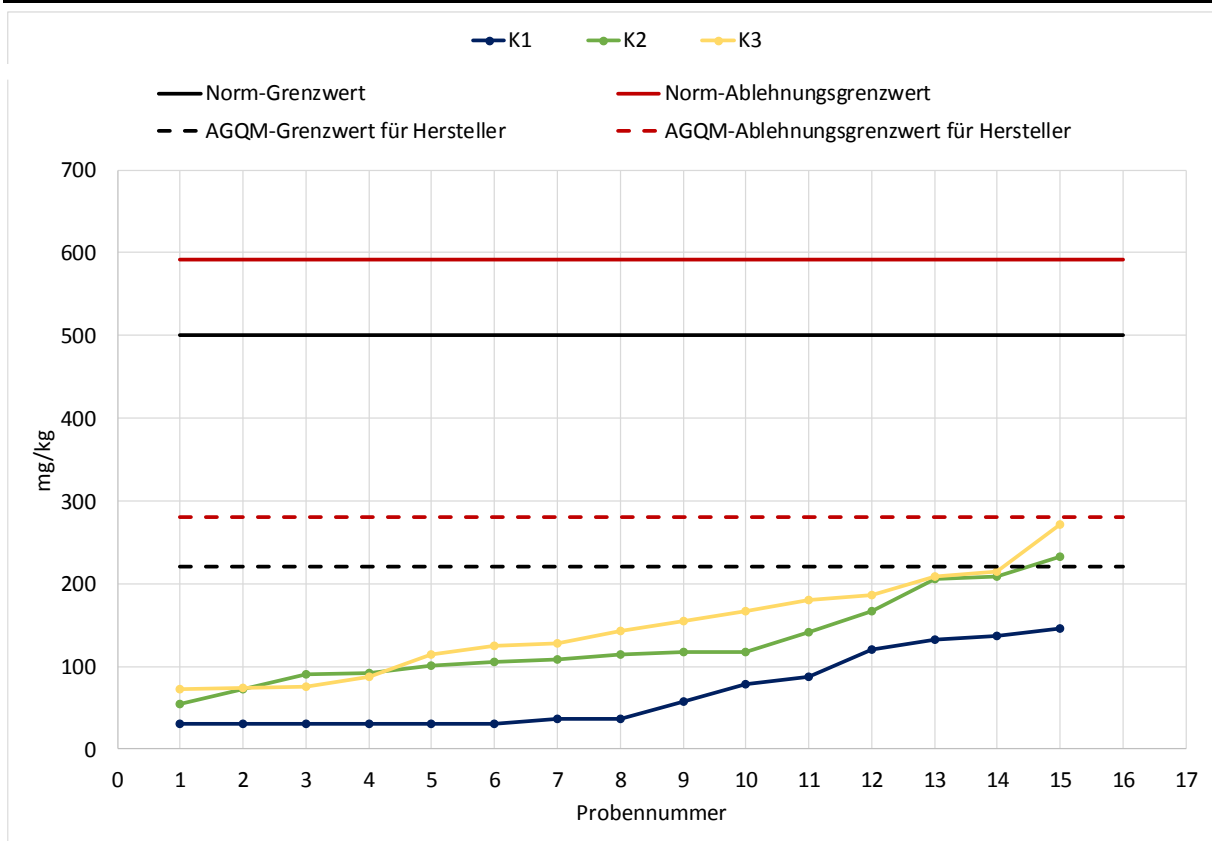


Abbildung 4: Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937

In Abbildung 4 sind die Werte für den Wassergehalt dargestellt. Es ist zu sehen, dass alle untersuchten Proben deutlich unterhalb des Normgrenzwertes liegen. In Kampagne 2 und 3 überschreitet jeweils eine Probe mit 233 bzw. 271 mg/kg den AGQM-Grenzwert für Hersteller (220 mg/kg). Beide liegen jedoch innerhalb des AGQM-Ablehnungsgrenzwertes (280 mg/kg).

Um die Anonymität des einzigen beprobten Lagerbetreibers zu wahren, werden die Ergebnisse dieser Proben hier nicht dargestellt. Die Proben halten den geforderten AGQM-Grenzwert für Lagerbetreiber (300 mg/kg) ohne Probleme ein.

3.5 Gesamtverschmutzung

Prüfmethode: *DIN EN 12662:1998*

Aufgrund der Tatsache, dass die aktuelle Version der DIN EN 12662:2014 nicht für die Bestimmung der Gesamtverschmutzung von FAME geeignet ist, wird für die AGQM-Untersuchung die DIN EN 12662:1998 angewendet. Diese Vorgehensweise beruht auf einer Empfehlung des CEN (Arbeitsgruppe TC19) vom 13.07.2014.

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *max. 24 mg/kg*

Ablehnungsgrenzwert: *max. 32 mg/kg*

Grenzwert AGQM: *max. 20 mg/kg*

Der AGQM-Grenzwert für die Gesamtverschmutzung versteht sich bereits als Ablehnungsgrenzwert.

Die Gesamtverschmutzung ist ein Maß für den Gehalt an nichtlöslichen Partikeln („Rust and Dust“) im Produkt. Die Bestimmung erfolgt nach Filtration einer erwärmten Probe gravimetrisch durch Auswiegen der Filter. Biodiesel wird normalerweise nicht destilliert, weshalb die Gesamtverschmutzung hier ein wichtiges Qualitätsmerkmal darstellt. Hohe Anteile an unlöslichen Partikeln können zu Filterverstopfungen und Verschleiß am Einspritzsystem führen. Die AGQM hat einen eigenen verschärften Grenzwert von 20 mg/kg als Ablehnungsgrenzwert festgelegt, um dieser Problematik Rechnung zu tragen.

Abbildung 5 zeigt, dass alle Proben den verschärften AGQM-Grenzwert für die Gesamtverschmutzung einhalten können. In der Zusatzkampagne ZK2 (nicht im Bild dargestellt) überschritt ein Mitglied den AGQM Grenzwert für die Gesamtverschmutzung (20 mg/kg) mit 22 mg/kg. Eine Schiedsprobe ergab einen Wert von 29 mg/kg, sodass hier ein Sanktionspunkt vergeben werden musste. Der Ablehnungsgrenzwert der DIN EN 14214 (32 mg/kg) wurde jedoch nicht überschritten.

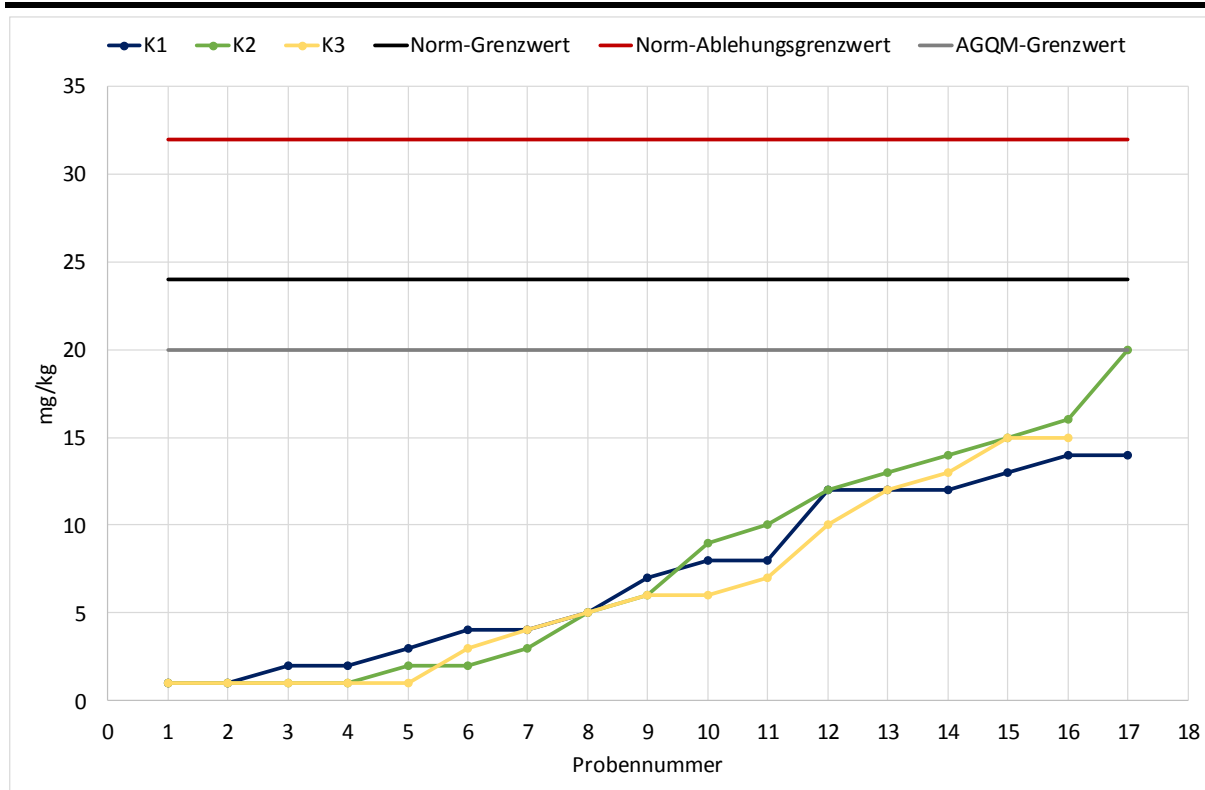


Abbildung 5: Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662.

3.6 Oxidationsstabilität

Prüfmethode: *DIN EN 14112:2014*

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *min. 8 h*

Ablehnungsgrenzwert: *min. 6,6 h*

Die Oxidationsstabilität ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit gegenüber oxidativen Prozessen. Als Prüfmethode für Biodiesel wird der sogenannte Rancimat-Test durchgeführt. Bei 110 °C wird ein konstanter Luftstrom durch die zu untersuchende Probe geleitet. Nachdem die Oxidationsreserve (natürliche Reserve und Additive) der Probe abgebaut ist, bilden sich in großem Maße flüchtige Oxidationsprodukte, die zusammen mit der Luft in die Prüflüssigkeit der Messzelle geleitet werden und dort die Leitfähigkeit erhöhen. Die Zeit bis zur Detektion dieser Oxidationsprodukte wird als Induktionszeit (Oxidationsstabilität) bezeichnet. Die DIN EN 14214 fordert eine minimale Oxidationsstabilität von 8 Stunden.

Zusätzlich zu natürlichen Antioxidantien (z. B. Tocopherolen), die in pflanzlichen Ölen enthalten sind und den Alterungsprozess verlangsamen, werden synthetische Stabilisatoren eingesetzt. Die AGQM testet einmal jährlich auf Anfrage von interessierten Additivherstellern Produkte, die zur Erhöhung der Oxidationsstabilität des Biodiesels eingesetzt werden können. Additive, die den Test bestehen, werden in der sogenannten „No-Harm Liste“ auf der AGQM-Homepage veröffentlicht.

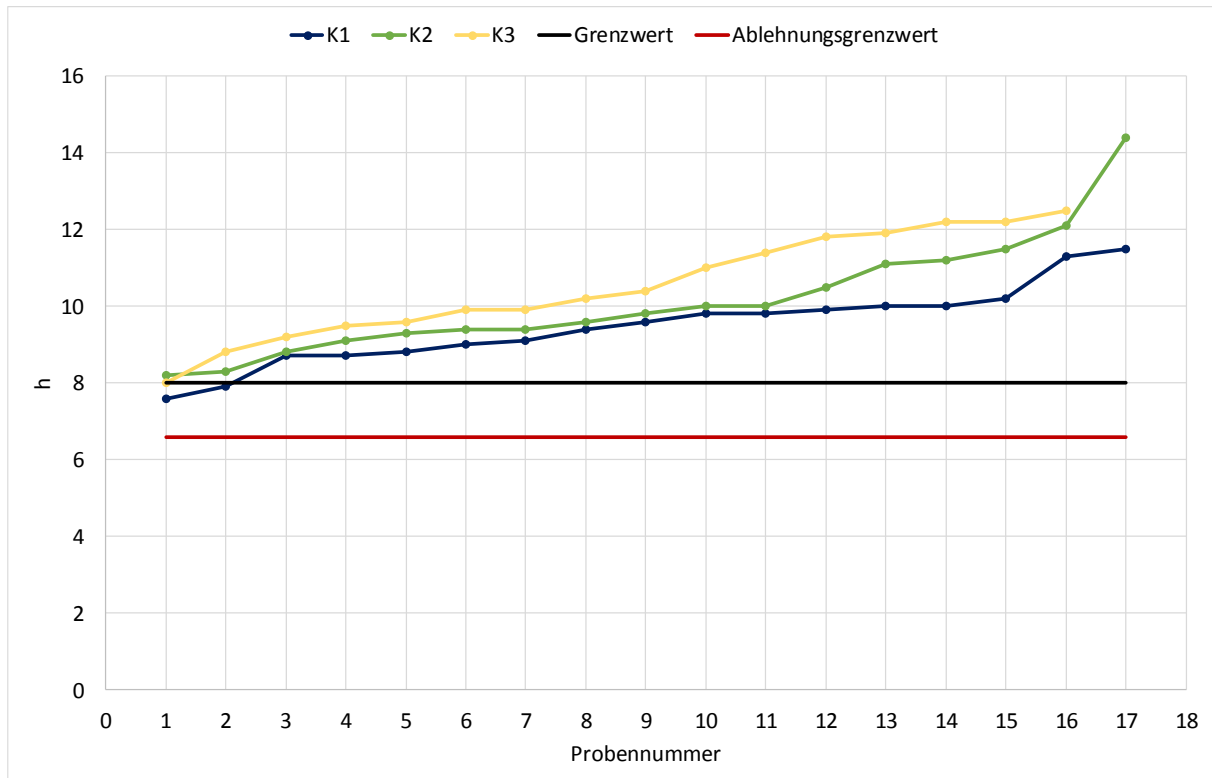


Abbildung 6: Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112.

Wie in Abbildung 6 zu sehen ist, stellen die Anforderungen an die Oxidationsstabilität für die AGQM-Mitglieder kein Problem dar. Zwei Proben in Kampagne 1 unterschreiten den Grenzwert mit 7,9 h und 7,6 h. Diese Werte liegen aber innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (6,6 h).

3.7 Säurezahl

Prüfmethode:	DIN EN 14104:2003
Grenzwert DIN EN 14214:2014:	max. 0,5 mg KOH/g
Ablehnungsgrenzwert:	max. 0,54 mg KOH/g

Die Säurezahl ist ein Maß für die freien Säuren (insbesondere Fettsäuren) im Biodiesel. Fettsäuren sind schwache Säuren und deshalb nur wenig korrosiv. Durch Waschen mit anorganischen Säuren werden geringe Rückstände an Alkalimetallseifen gespalten und die so entstehenden freien Fettsäuren können im Biodiesel verbleiben. Die Säurezahl kann außerdem während der Lagerung von FAME ansteigen, wenn Alterungsprozesse (vor allem Oxidation) zur Esterspaltung oder zur Bildung kurzkettiger Carbonsäuren führen. Unter typischen Lagerungsbedingungen ist dieser Effekt allerdings kaum zu beobachten. In der DIN EN 14214 wird eine Säurezahl von maximal 0,5 mg KOH/g gefordert.

In Abbildung 7 sind die gemessenen Werte für die Säurezahl dargestellt. Alle Proben erfüllen problemlos die Anforderungen der Norm.

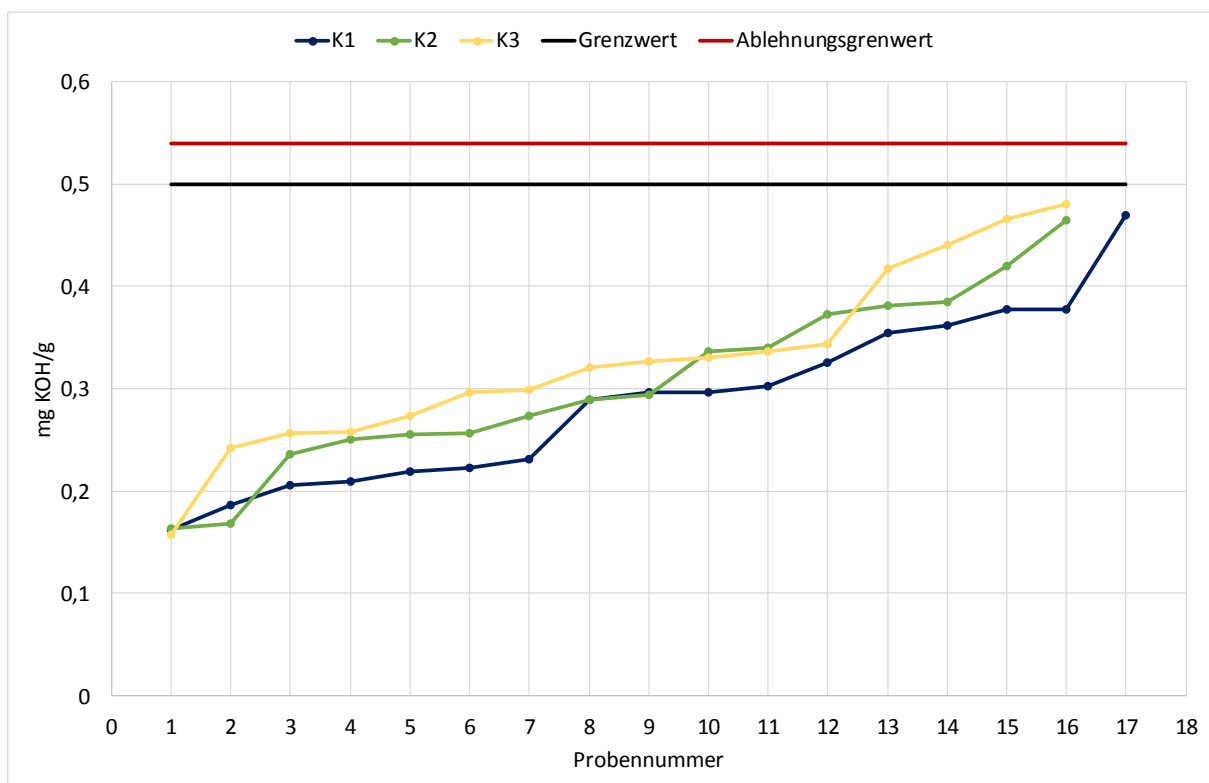


Abbildung 7: Säurezahl nach DIN EN 14104.

3.8 Iodzahl

Prüfmethode: *DIN EN 16300:2012*
 Grenzwert *DIN EN 14214:2014*: *max. 120 g Iod/100g*
 Ablehnungsgrenzwert: *max. 124 g Iod/100g*

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an Doppelbindungen, der in Fetten und Ölen und auch im Fettsäuremethylester vorhanden ist. Sie variiert mit der Art des eingesetzten Rohstoffs. Da ungesättigte Fettsäuren anfälliger für Oxidationsreaktionen sind, nimmt die Stabilität von Biodiesel mit steigender Anzahl an Doppelbindungen, also steigender Iodzahl ab. Daher ist die Iodzahl neben der Oxidationsstabilität, ein Indikator für die Stabilität von Biodiesel.

Zur Bestimmung sind in der Norm zwei verschiedene Methoden angegeben. Bei der AGQM-Beprobung wird die Iodzahl rechnerisch aus dem gaschromatographisch gemessenen Fettsäureprofil nach DIN EN 16300 bestimmt. Das Ergebnis wird in g Iod/100 g Biodiesel angegeben.

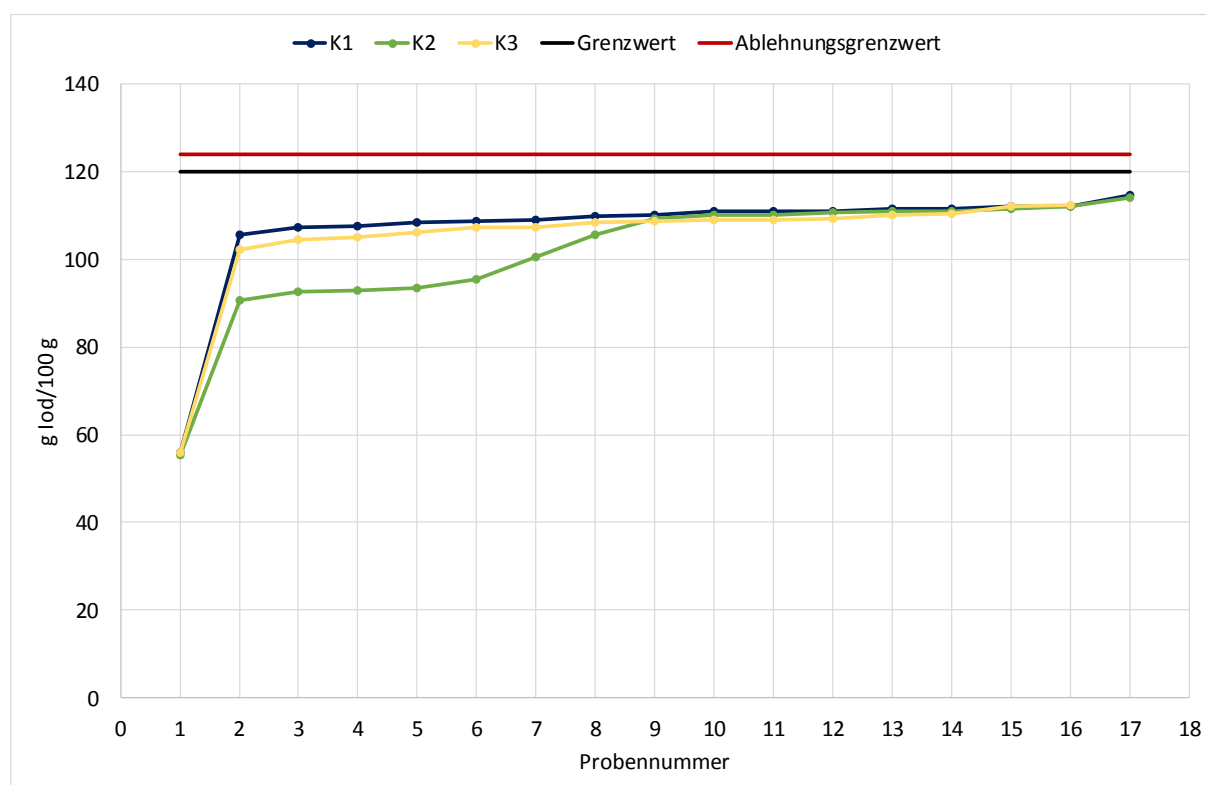


Abbildung 8: Iodzahl nach DIN EN 16300 (berechnet aus der Methylesterzusammensetzung).

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse für die Iodzahl aufgetragen. Alle untersuchten Proben liegen unterhalb des Normgrenzwertes. Auffällig ist, dass in der zweiten Kampagne teilweise niedrigere

Iodzahlen gemessen werden, was auf den Einsatz von Rohstoffen mit höherem Sättigungsgrad zurückgeführt werden kann. Ein hoher Sättigungsgrad bedingt schlechtere Kälteeigenschaften (bzgl. CFPP und Cloudpoint), was in den Sommermonaten von geringerer Bedeutung ist. Einige Proben zeigen ganzjährig Iodzahlen unter 60 g Iod/100g Biodiesel, was ebenfalls auf den eingesetzten Rohstoff zurückzuführen ist.

3.9 Mono-, Di-, und Triglyceride, freies Glycerin

Prüfmethode: *DIN EN 14105:2011*

Monoglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *max. 0,70 % (m/m)*

Ablehnungsgrenzwert: *max. 0,82 % (m/m)*

Diglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *max. 0,20 % (m/m)*

Ablehnungsgrenzwert: *max. 0,24 % (m/m)*

Triglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *max. 0,20 % (m/m)*

Ablehnungsgrenzwert: *max. 0,27 % (m/m)*

Freies Glycerin

Grenzwert DIN EN 14214:2014: *max. 0,020 % (m/m)*

Ablehnungsgrenzwert.: *max. 0,026 % (m/m)*

Bei der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol finden sich neben dem Hauptprodukt (Fettsäuremethylester) auch unterschiedliche Gehalte an Nebenprodukten (Mono- und Diglyceride, freies Glycerin) und nicht umgesetztes Pflanzenöl (Triglyceride). Da Glycerin in Biodiesel praktisch unlöslich ist, kann es nahezu vollständig durch Dekantieren und anschließende Wasserwäsche abgetrennt werden. Das Verhältnis des Gehalts an Mono-, Di- und Triglyceriden ist ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterungsreaktion, da die Konzentration gewöhnlich in der Reihenfolge Triglyceride < Diglyceride < Monoglyceride ansteigt. Die Abspaltung des letzten Fettsäurerestes ist der langsamste Schritt der Reaktion, deshalb ist der in der Norm geforderte Grenzwert für die Monoglyceride mit 0,70 % (m/m) etwas höher, als der für Di- und Triglyceride mit 0,20 % (m/m). Der Gehalt an Mono-, Di- und Triglyceriden kann nur bis zu einem bestimmten Grad reduziert werden, da sich in jedem Fall ein chemisches Gleichgewicht zwischen Produkten und Edukten einstellt. Die nahezu vollständige Entfernung der Glyceride ist nur durch Destillation möglich.

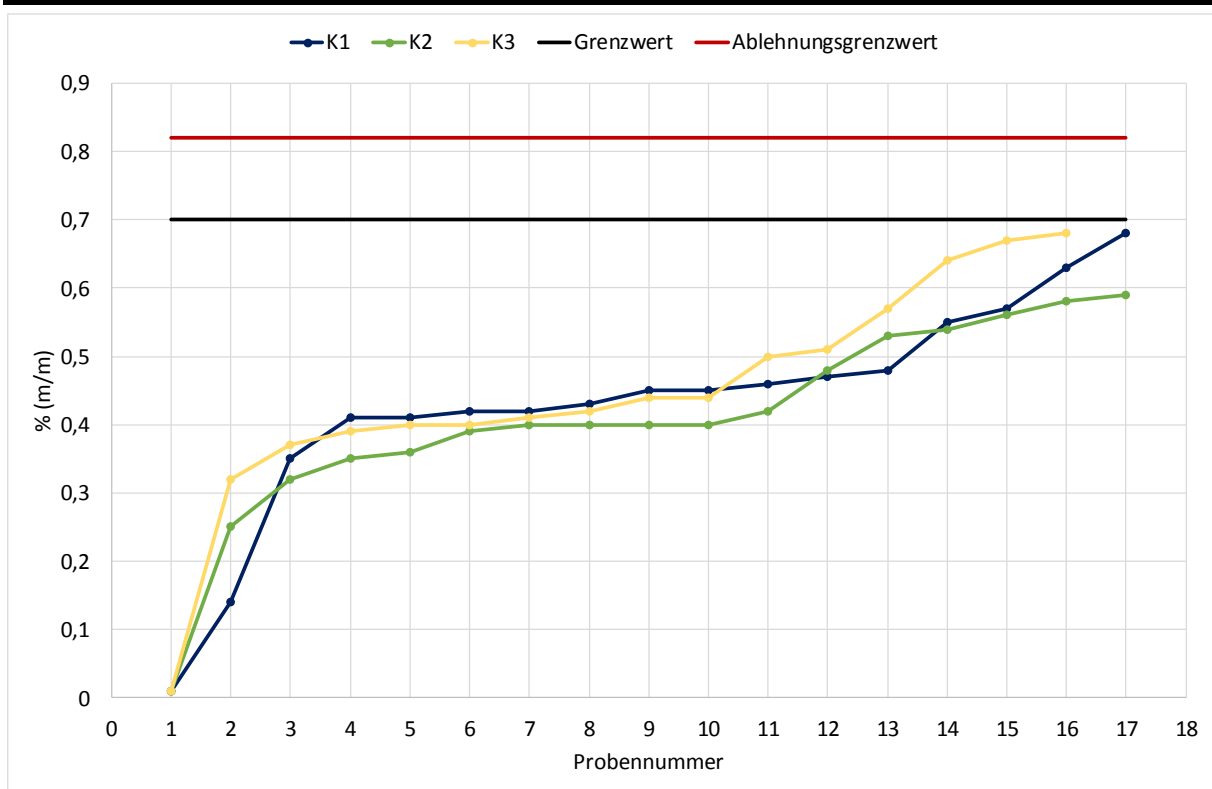


Abbildung 9: Monoglyceride nach DIN EN 14105.

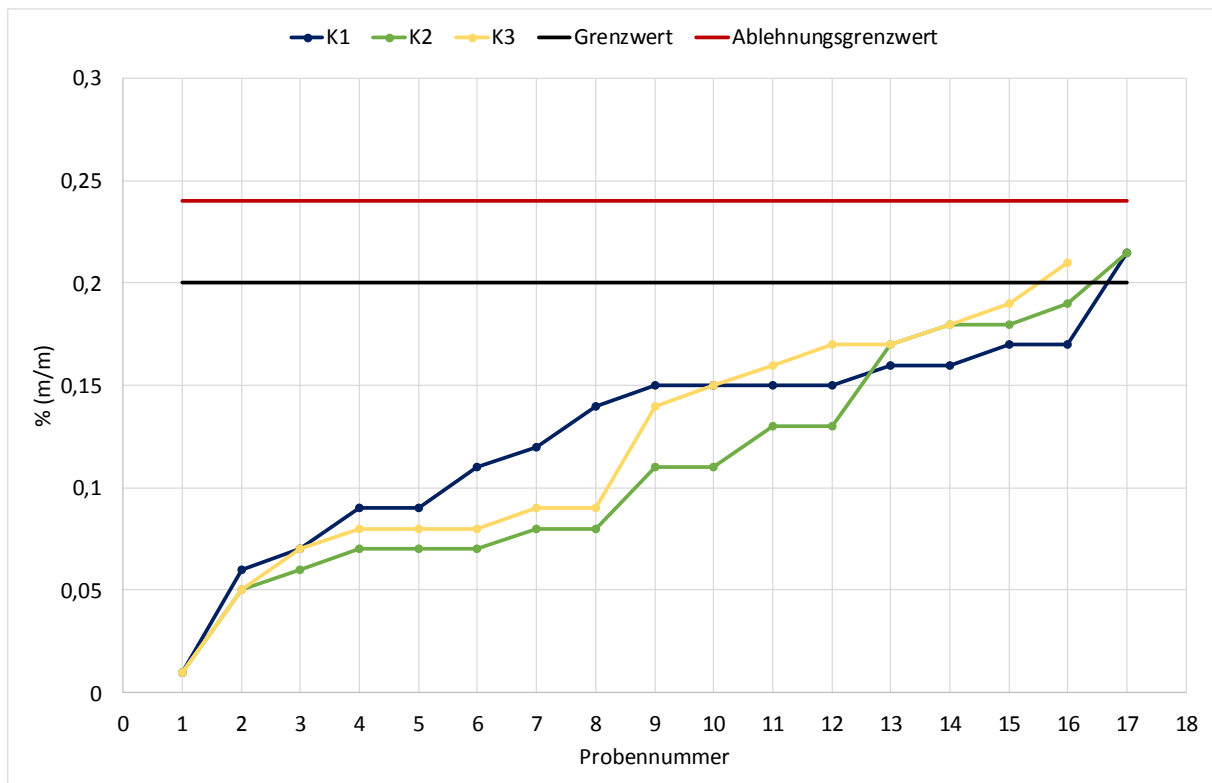


Abbildung 10: Diglyceride nach DIN EN 14105.

In Abbildung 9 sind die gemessenen Werte für die Monoglyceride aufgetragen. Alle untersuchten Proben liegen unterhalb des Grenzwertes von 0,70 % (m/m). Einige Proben weisen Werte nahe 0 % (m/m) auf, was darauf schließen lässt, dass der Produktionsprozess einen Destillationschritt beinhaltet.

Abbildung 10 zeigt die Messwerte für den Gehalt an Diglyceriden. In allen drei Kampagnen überschreitet jeweils eine Probe geringfügig den Normgrenzwert von 0,20 % (m/m). Diese Überschreitungen (K1 und K2 jeweils 0,215 % (m/m) und K3 0,21 % (m/m)) liegen aber innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes von 0,24 % (m/m) und werden demnach nicht sanktioniert.

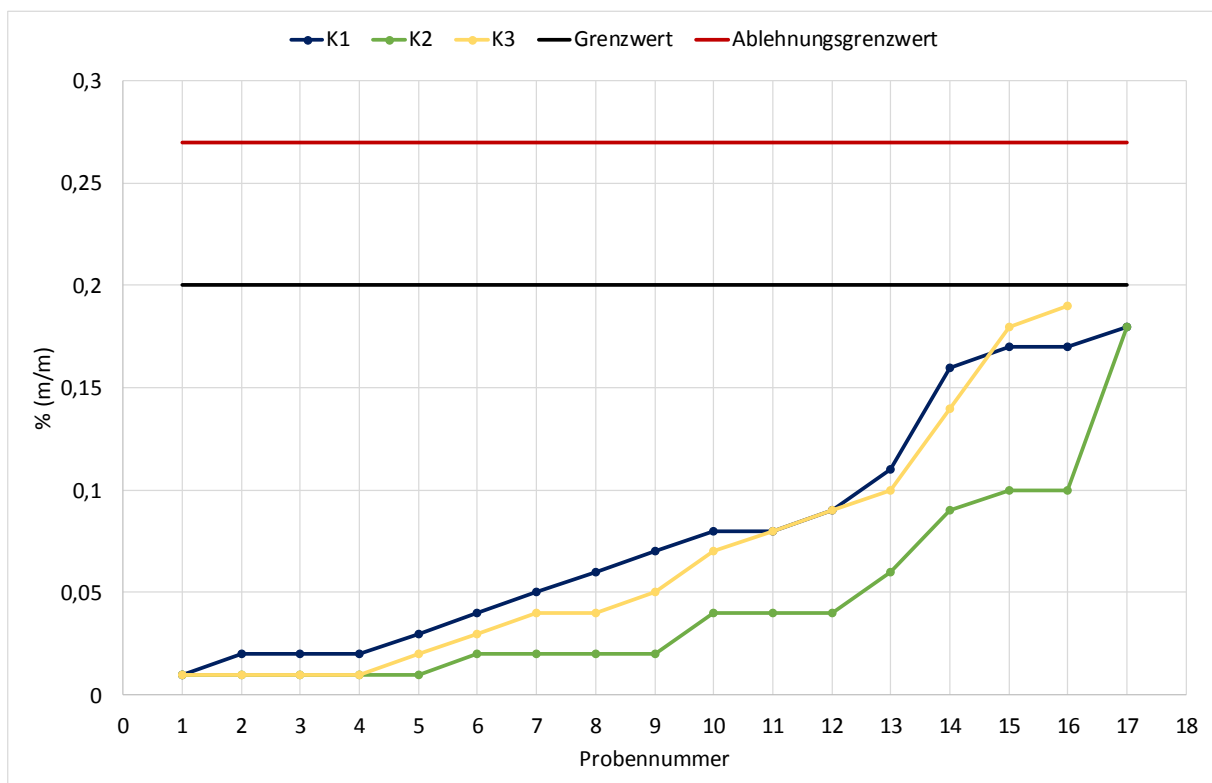


Abbildung 11: Triglyceride nach DIN EN 14105.

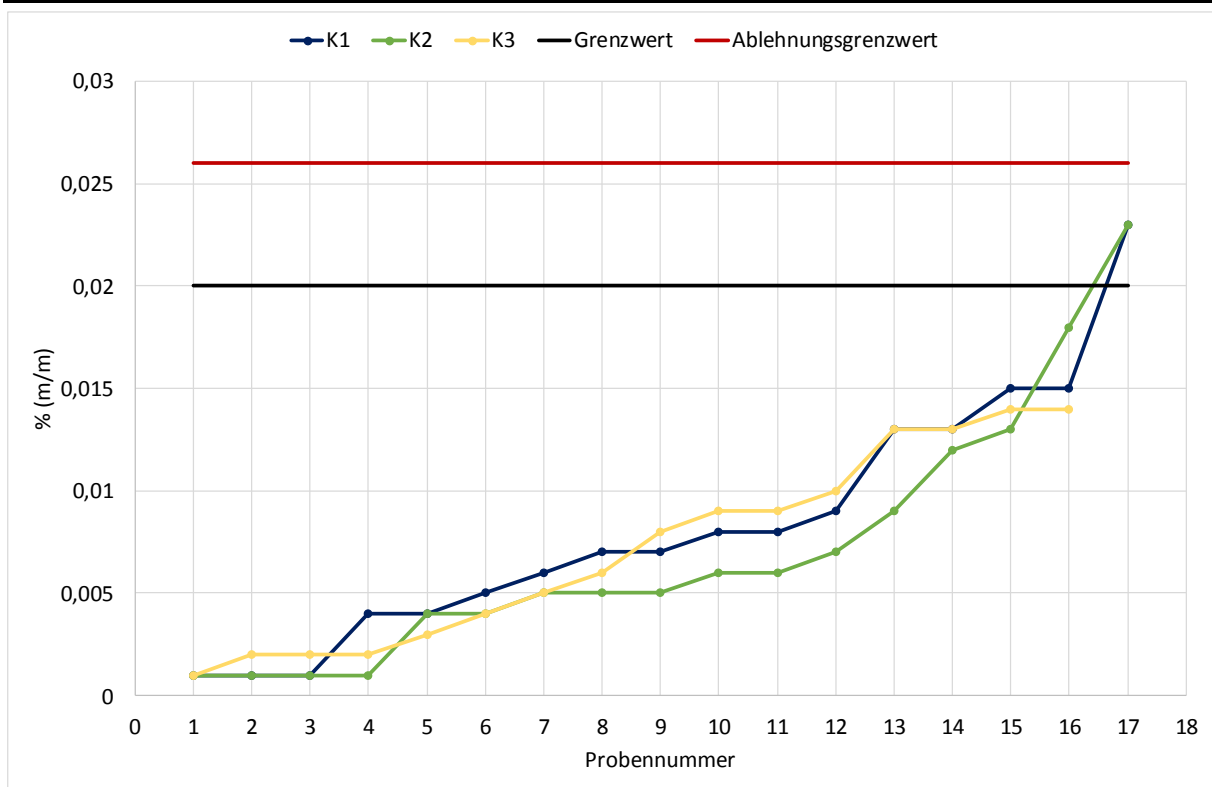


Abbildung 12: freies Glycerin nach DIN EN 14105.

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse der Messungen des Triglycerid-Gehalts. Alle untersuchten Proben liegen unterhalb des Grenzwertes.

Bis auf zwei Ausnahmen liegt der Gehalt an freiem Glycerin bei allen Proben unterhalb des Normgrenzwertes (s. Abbildung 12). Die beiden Proben in K1 und K2 mit erhöhten Gehalten an freiem Glycerin liegen aber mit 0,023 % (m/m) noch innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (0,026 % (m/m)).

3.10 Alkali- (Natrium + Kalium) und Erdalkalimetalle (Calcium + Magnesium)

<i>Prüfmethode:</i>	<i>DIN EN 14538:2006</i>
<i>Grenzwert DIN EN 14214:2014:</i>	<i>max. 5 mg/kg</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>max. 6,1 mg/kg</i>

Für die Biodieselherstellung werden üblicherweise Natrium- und Kaliumhydroxide oder –methylate als Katalysatoren verwendet. Reste davon liegen im Biodiesel meist in Form von Seifen vor, die in der Wäsche nicht vollständig entfernt wurden. Seifen können zu Filterverstopfungen und Verkleben von Einspritzpumpen und Düsenadeln führen. Die Alkalimetalle werden außerdem auch mit der Aschebildung in Verbindung gebracht. Natrium und auch Kalium lagern sich auf der Oberfläche von Partikelfiltern und Oxidationskatalysatoren ab und verringern so die Wirksamkeit und Lebensdauer der Systeme.

Die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium werden entweder mit dem Rohstoff in den Prozess eingebracht oder können durch die Verwendung von Leitungswasser mit hoher Härte zur Wasserwäsche während des Herstellungsprozesses in das Endprodukt gelangen. Durch die Reaktion mit freien Fettsäuren entstehen Calcium- und Magnesiumseifen, die voluminöser als Alkalimetallseifen sind. Die Verwendung von enthärtetem Wasser kann den Eintrag von Erdalkalimetallen in den Biodiesel verhindern.

Die Biodieselhersteller legen großen Wert auf die Qualitätssicherung in diesem Bereich und sehr niedrige Gehalte am Alkali- und Erdalkalimetallen im Endprodukt.

Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen deutlich, dass diese Anstrengungen Erfolg gezeigt haben. Im Bereich der Alkalimetalle Natrium und Kalium liegen alle gemessenen Werte deutlich unter 3 mg/kg (Grenzwert max. 5 mg/kg) und im Bereich der Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium liegen die gemessenen Werte sogar deutlich unter der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg.

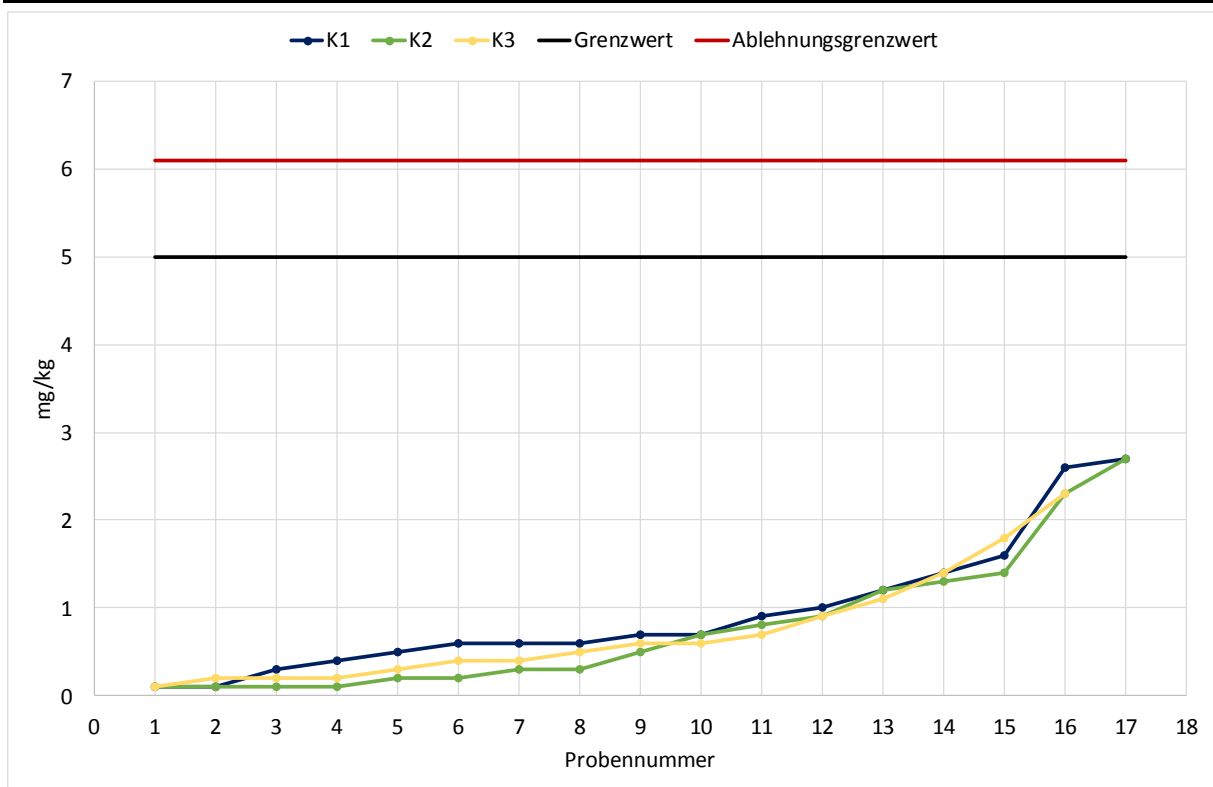


Abbildung 13: Summe der Alkalimetalle Natrium und Kalium nach DIN EN 14538.

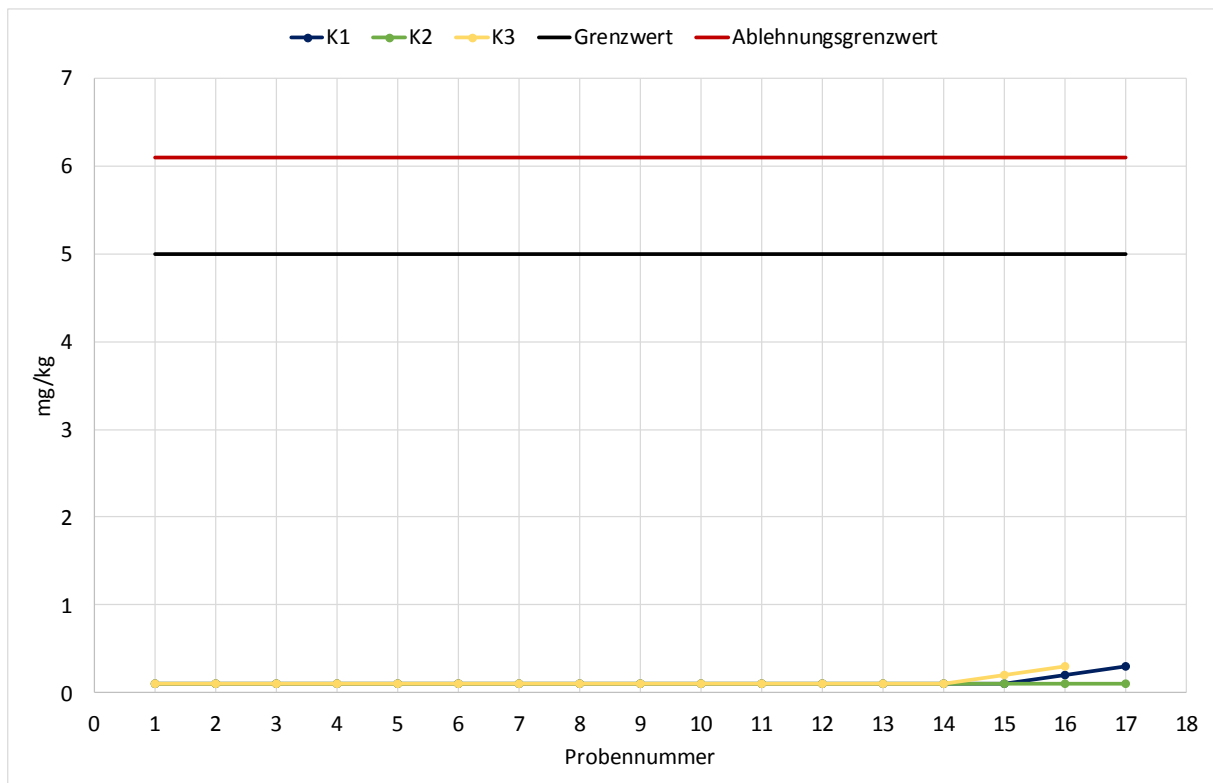


Abbildung 14: Summe der Erdalkalielemente Calcium und Magnesium nach DIN EN 14538.

3.11 Phosphor-Gehalt

Prüfmethode: *DIN EN 14107:2003*
Grenzwert *DIN EN 14214:2014*: *max. 4 mg/kg*
Ablehnungsgrenzwert: *max. 4,5 mg/kg*

Pflanzenöle und tierische Fette enthalten Phosphor in Form von Phospholipiden, die den Umesterungsprozess behindern, da sie als Emulgatoren wirken und so die Phasentrennung stören. Außerdem ist Phosphor ein Katalysatorgift, das die Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen beeinträchtigt. Der Grenzwert liegt bei maximal 4 mg/kg, eine weitere Verschärfung lässt die Präzision der Methode aktuell nicht zu. Der Phosphorgehalt muss bereits bei der Rohstoffauswahl berücksichtigt werden bzw. durch einen Raffinationsprozess vor der Umesterung reduziert werden. Phosphor kann auch während der Produktion in den Biodiesel gelangen, wenn Phosphorsäure zur Spaltung der Seifen eingesetzt wird, lässt sich aber in der Regel gut mit Wasser entfernen.

In Abbildung 15 sind die Werte für den Phosphorgehalt dargestellt. Alle Werte liegen weit unterhalb des Grenzwertes, bis auf zwei Ausnahmen liegen die Werte sogar alle unterhalb von 0,5 mg/kg.

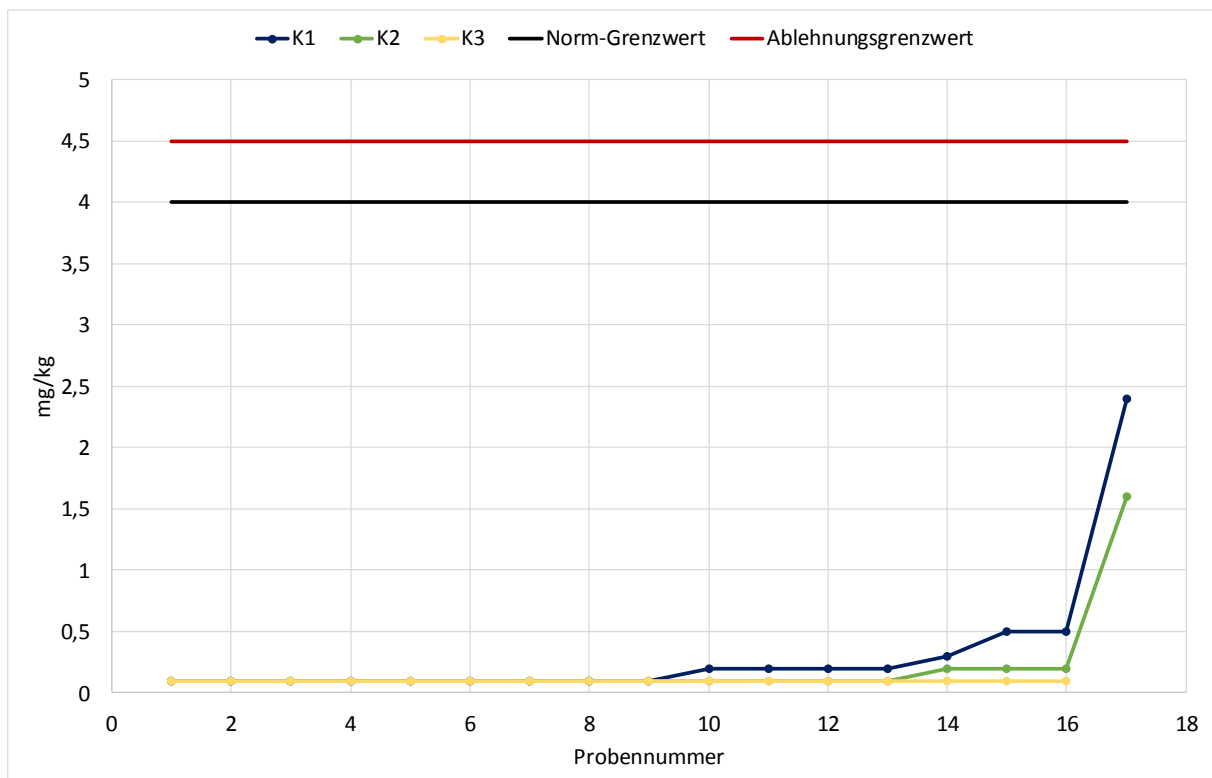


Abbildung 15: Phosphor-Gehalt nach DIN EN 14107 Kampagne 1-4.

3.12 Gehalt an Linolensäuremethylester

Prüfmethode:	DIN EN 14103:2015
Grenzwert DIN EN 14214:2014:	max. 12,0 % (m/m)
Ablehnungsgrenzwert:	max. 14,9 % (m/m)

Der Gehalt an Linolensäuremethylester wird aus dem Fettsäureprofil mittels Gaschromatographie bestimmt. Linolensäure ist eine dreifach ungesättigte Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen (C18:3). Aufgrund ihrer chemischen Struktur ist sie sehr anfällig gegenüber oxidativen Angriffen, weshalb der Gehalt an Linolensäuremethylester im Biodiesel auf 12 % (m/m) beschränkt ist.

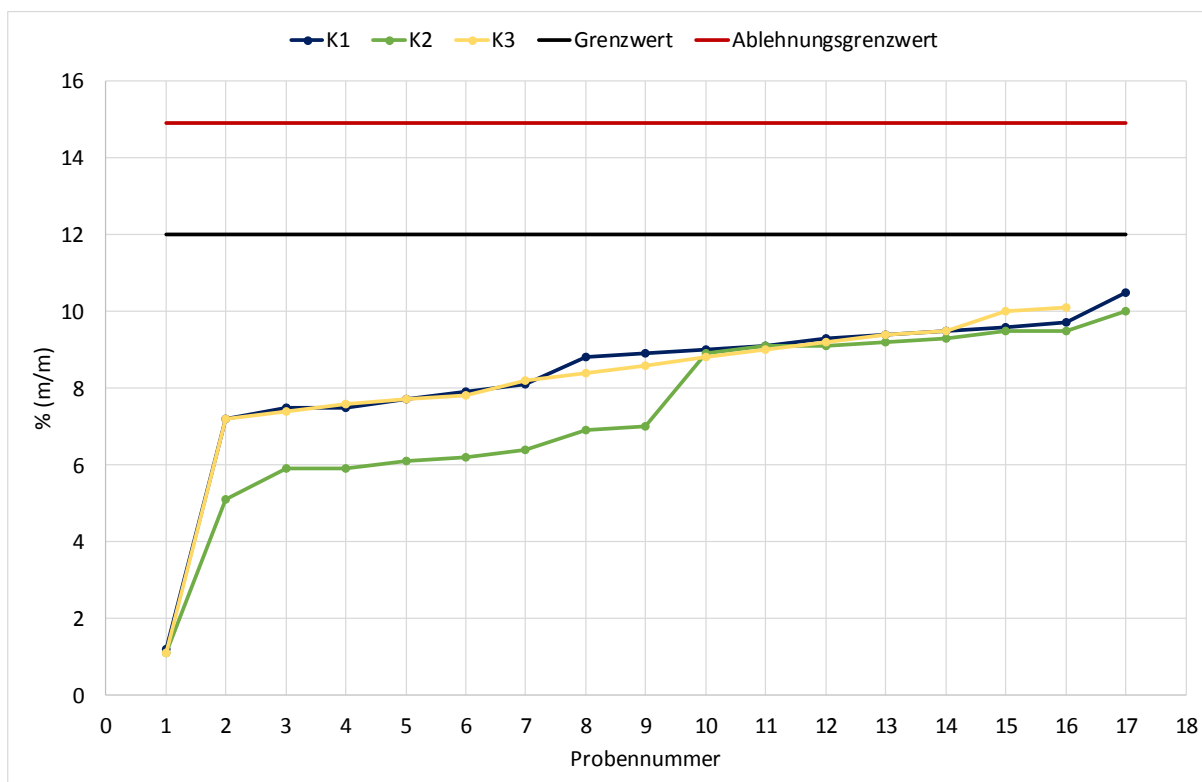


Abbildung 16: Gehalt an Linolensäuremethylester nach DIN EN 14103.

Wie in Abbildung 16 zu sehen, weisen alle analysierten Proben einen Linolensäuremethylestergehalt innerhalb der Anforderungen der Norm auf. Der Linolensäuregehalt von reinem Rapsöl liegt in der Regel zwischen 8 und 10%. Die niedrigeren Linolensäuremethylestergehalte bei einem großen Teil der Proben in der Sommerkampagne K2 zeigen, dass der bei der Biodieselherstellung üblicherweise verwendete Rohstoff Rapsöl, zumindest teilweise, durch andere Öle ersetzt wurde.

3.13 Cold Filter Plugging Point (CFPP)

Prüfmethode: *DIN EN 116:2015*

Grenzwerte nach *DIN EN 14214:2014* für Biodiesel als Blendkomponente in Dieselkraftstoff:

<i>Zeitraum</i>	<i>Grenzwert</i>	<i>Ablehnungsgrenzwert</i>	
<i>vom 15.04. bis 30.09.</i>	<i>0 °C</i>	<i>+1,5 °C</i>	<i>Sommerperiode</i>
<i>vom 01.10. bis 15.11.</i>	<i>-5 °C</i>	<i>-3,2 °C</i>	<i>Übergangsperiode</i>
<i>vom 16.11. bis 28./29.02.</i>	<i>-10 °C</i>	<i>-7,9 °C</i>	<i>Winterperiode</i>
<i>vom 01.03. bis 14.04.</i>	<i>-5 °C</i>	<i>-3,2 °C</i>	<i>Übergangsperiode</i>

Der CFPP ist ein Maß für die Filtrierbarkeit von Biodiesel bei niedrigen Temperaturen. Die Anforderungen an die „Kältefestigkeit“ werden national je nach den vorherrschenden klimatischen Bedingungen geregelt. Es gelten, analog zum Dieselkraftstoff, unterschiedliche Anforderungen an Sommer-, Übergangs- und Winterqualität.

In Deutschland gilt bezüglich der Kälteeigenschaften die gesetzliche Regelung, dass Biodiesel als Blendkomponente für Dieselkraftstoff zwischen dem 16.11. und dem 28./29.02. einen CFPP von -10 °C einhalten muss, wenn die in der DIN EN 14214 geforderten -20 °C durch Additivierung erreicht werden können. Die Additivierung findet dann in den Raffinerien der Mineralölgesellschaften für die Mischung von Dieselkraftstoff und Biodiesel statt. Der Markt für reinen Biodiesel (B100) ist durch die gesetzlichen Regelungen zur Mineralölsteuer zum Erliegen gekommen, sodass fast ausschließlich Biodiesel als Blendkomponente ausgeliefert wird.

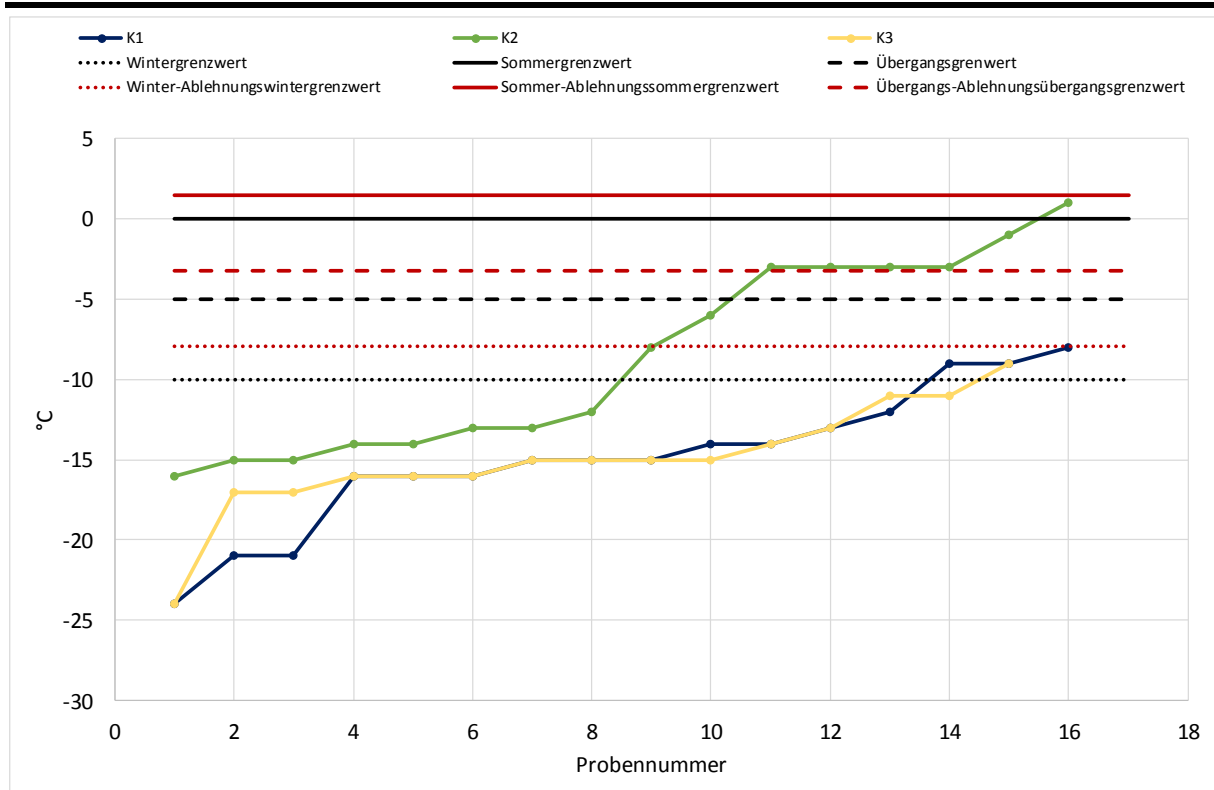


Abbildung 17: CFPP nach DIN EN 116.

In Abbildung 17 sind die Messwerte und verschiedenen Grenzwerte für den CFPP aufgetragen. Der Wintergrenzwert ist durch eine gepunktete Linie, der Übergangsgrenzwert durch eine gestrichelte Linie und der Sommergrenzwert durch eine durchgezogene Linie dargestellt

In K1 überschreiten drei Proben den Wintergrenzwert (-10 °C) mit -9 °C bzw. -8 °C, liegen aber innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (-7,9 °C). In K2 wird der Sommergrenzwert (0 °C) von einer Probe mit 1 °C innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (1,5 °C) überschritten. In K3 wurden keine Grenzwertverletzungen festgestellt.

3.14 Cloudpoint (CP)

Prüfmethode:

DIN EN 23015:2013

Grenzwert nach DIN EN 14214:2014 für Biodiesel als Blendkomponente in Dieselkraftstoff:

Zeitraum	Grenzwert	Ablehnungsgrenzwert	
vom 15.04. bis 30.09.	5 °C	7,4 °C	Sommerperiode
vom 01.10. bis 15.11.	0 °C	2,4 °C	Übergangsperiode
vom 16.11. bis 28./29.02.	-3 °C	-0,6 °C	Winterperiode
vom 01.03. bis 14.04.	0 °C	2,4 °C	Übergangsperiode

Der Cloudpoint ist die Temperatur, bei der sich in einem klaren, flüssigen Produkt beim Abkühlen unter festgelegten Prüfbedingungen die ersten temperaturbedingten Trübungen („Wolken“) bilden. Seit 2012 mit Veröffentlichung der DIN EN 14214:2012, ist der Cloudpoint in Deutschland Bestandteil der Anforderung für Biodiesel als Blendkomponente.

In Abbildung 18 sind die Messwerte für den Cloudpoint aufgetragen. Alle untersuchten Proben können die geforderten Grenzwerte ohne Probleme einhalten.

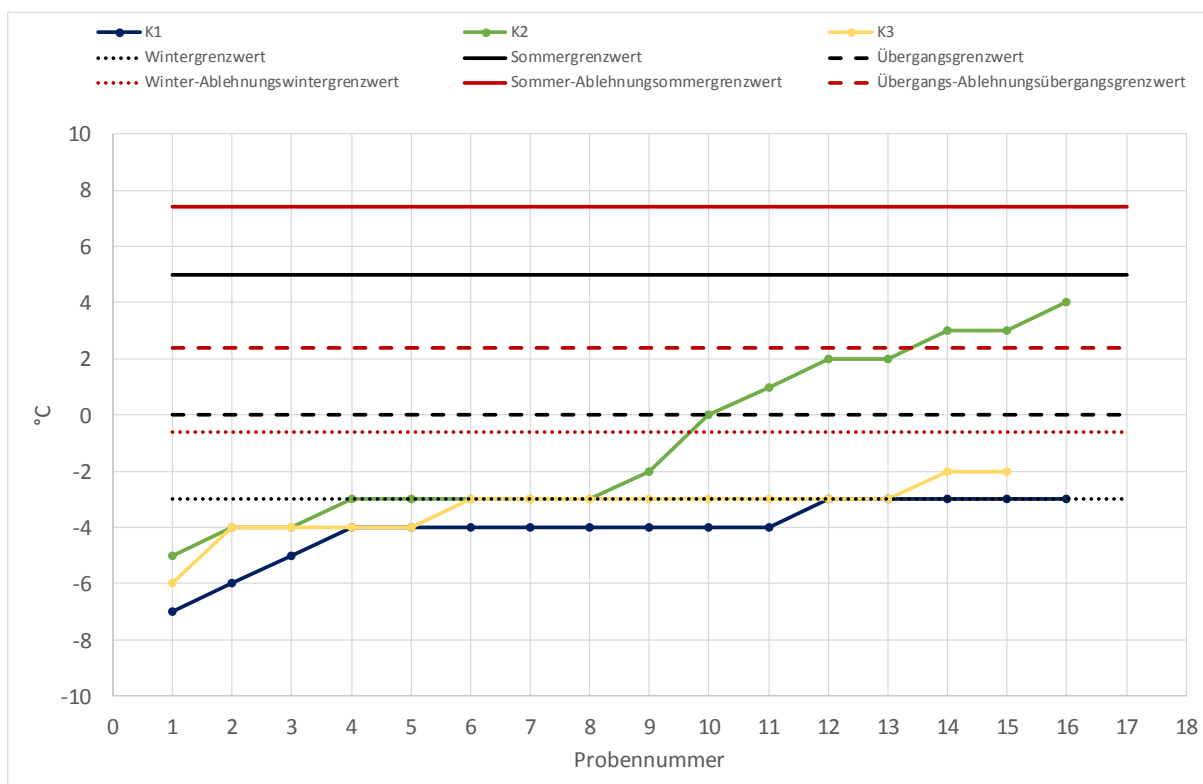


Abbildung 18: Cloudpoint nach DIN EN 23015.

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Seit 2010 veröffentlicht die AGQM jährlich einen Bericht über die Qualität des von ihren Mitgliedern produzierten und gehandelten Biodiesels. In diesem Bericht werden die Ergebnisse der unangemeldeten Beprobungen des jeweiligen Jahres dargestellt.

Im Vergleich zum Vorjahr hat sich die Biodieselqualität in 2017 wieder verbessert. In 2016 waren 15 Grenzwertverletzungen festgestellt worden, zusätzlich wurden auch drei Ablehnungsgrenzwerte verletzt. Im Jahr 2017 wurden 53 Proben in drei Hauptkampagnen genommen und 1060 Parameter analysiert, dabei gab es insgesamt 14 Grenzwertverletzungen innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes bei Schwefelgehalt, Wassergehalt, Oxidationsstabilität, Diglyceridgehalt, Gehalt an freiem Glycerin und CFPP (s. Tabelle 1).

Seit 2017 werden Mitglieder, bei denen in einer Hauptkampagne eine Auffälligkeit (Verletzung von Grenzwert oder Ablehnungsgrenzwert) festgestellt wurde, in einer Zusatzkampagne nochmals beprobt. In den drei Zusatzkampagnen wurden entsprechend 14 Proben genommen, wobei in ZK2 und ZK3 keine Auffälligkeiten festgestellt wurden. In ZK1 überschritt ein Mitglied den AGQM Grenzwert für die Gesamtverschmutzung, wofür ein Sanktionspunkt vergeben werden musste.

Tabelle 1: Aufstellung der Proben, die im Jahr 2017 Grenzwertverletzungen aufweisen.

Parameter	Methode	Proben pro Kampagne					
		K1	ZK1	K2	ZK2	K3	ZK3
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20846			1			
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937			1		1	
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662		1				
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	2					
Diglyceridgehalt	DIN EN 14105	1		1		1	
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	1		1			
CFPP	DIN EN 116	3		1			

Grenzwertverletzungen innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes

Verletzungen des Ablehnungsgrenzwertes der DIN EN 14214

Verletzungen des AGQM-Ablehnungsgrenzwertes

Aus den Ergebnissen kann ganz klar abgeleitet werden, dass die in der AGQM organisierten Biodieselproduzenten und -händler zu jedem Zeitpunkt die Einhaltung der gesetzlichen Regelungen sicherstellen und sich in ihrem Qualitätsniveau kontinuierlich weiterentwickeln.



5 Anhang

5.1 Grenzwerte und Bestimmungsmethoden

Tabelle 2: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter gemäß DIN EN 14214:2014.

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	Normgrenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Fettsäuremethylestergehalt	DIN EN 14103	2015	% (m/m)	96,5	-	94,0	-
Dichte 15 °C	DIN EN ISO 12185	1997	kg/m ³	860	900	859,7	900,3
Schwefelgehalt (UV)	DIN EN ISO 20846	2011	mg/kg	-	10,0	-	11,3
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	500	-	591
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1998 ¹	mg/kg	-	24	-	32
Oxidationsstabilität (bei 110 °C)	DIN EN 14112	2014	h	8,0	-	6,6	-
Säurezahl	DIN EN 14104	2003	mg KOH/g	-	0,50	-	0,54
Iodzahl	DIN EN 16300	2012	g Iod/100g	-	120	-	124
Gehalt an Linolensäuremethylester	DIN EN 14103	2015	% (m/m)	-	12,0	-	14,9
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	2011	% (m/m)	-	0,02	-	0,026
Monoglyceridgehalt		2011	% (m/m)	-	0,70	-	0,82

¹ Aufgrund der Tatsache, dass die aktuelle Version der DIN EN 12662 nicht für die Bestimmung der Gesamtverschmutzung von FAME geeignet ist, gilt bis auf Weiteres die DIN EN 12662:1998.



Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	Normgrenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Diglyceridgehalt	DIN EN 14105	2011	% (m/m)	-	0,20	-	0,24
Triglyceridgehalt		2011	% (m/m)	-	0,20	-	0,27
Gehalt an Gesamt-Glycerin		2011	% (m/m)	-	0,25	-	0,28
Gehalt an Alkalimetallen (Na+K)	DIN EN 14538	2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Natrium-Gehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Kalium-Gehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Gehalt an Erdalkalimetallen (Ca+Mg)		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Calcium-Gehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Magnesium-Gehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Phosphor-Gehalt	DIN EN 14107	2003	mg/kg	-	4,0	-	4,5
CFPP (bei Verwendung als Blendkomponente für Dieselkraftstoff)	DIN EN 116	2015	°C	vom 15.04. bis 30.09.	0	-	1,5
				vom 01.10. bis 15.11.	-5	-	-3,2
				vom 16.11. bis 28/29.02	-10	-	-7,9
				vom 01.03. bis 14.04	-5	-	-3,2
Cloudpoint (bei Verwendung als Blendkomponente für Dieselkraftstoff)	DIN EN 23015	2013	°C	vom 15.04. bis 30.09.	5	-	7,4
				vom 01.10. bis 15.11	0	-	2,4
				vom 16.11. bis 28/29.02	-3	-	-0,6
				vom 01.03. bis 14.04	0	-	2,4



Tabelle 3: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter gemäß QM-System der AGQM.

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	AGQM-Grenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Wassergehalt (für Hersteller)	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	220	-	280
Wassergehalt (für Lagerbetreiber)	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	300	-	370
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1998 ²	mg/kg	-	20	-	20
CFPP (bei Verwendung als Blendkomponente für Dieselkraftstoff)	DIN EN 116	2015	°C	vom 19.10. bis 28/29.02	-10	-	-17,3

² Aufgrund der Tatsache, dass die aktuelle Version der DIN EN 12662 nicht für die Bestimmung der Gesamtverschmutzung von FAME geeignet ist, gilt bis auf Weiteres die DIN EN 12662:1998.

5.2 Abkürzungsverzeichnis

AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
Abb.	Abbildung
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CFPP	Cold Filter Plugging Point
DIN	Deutsches Institut für Normung
DIN EN 14214:2014	Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014
EN	Europäische Norm
e.V.	eingetragener Verein
FAME	Fettsäuremethylester
ggf.	gegebenenfalls
K 1	Kampagne 1
K 2	Kampagne 2
K 3	Kampagne 3
QM-System	Qualitätsmanagement-System
QS-Ausschuss	Ausschuss für Qualitätssicherung
sog.	sogenannte
TC	Technical Committee
ZK 1	Zusatzkampagne 1
ZK 2	Zusatzkampagne 2
ZK 3	Zusatzkampagne 3