
Biodieselqualität in Deutschland

Die Herstellerbeprobung 2012

Einleitung

Seit ihrer Gründung im Jahre 1999 sorgt die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) durch eine Vielzahl von Maßnahmen für eine permanente Verbesserung der Qualität des Biokraftstoffes Biodiesel. Neben der Einrichtung eines Qualitätsmanagement-Systems, das der Verein seinen Mitgliedern zur Verfügung stellt und dessen Einhaltung er überwacht, war das wichtigste Mittel dazu eine regelmäßige Überprüfung der Biodiesel-Qualität an den Tankstellen und bei den Mitgliedern, sowohl Händlern wie auch Produzenten.

Im Laufe der Jahre hat sich die Gewichtung dieser Qualitätsüberwachung stark gewandelt. Durch Wegfall des Biodieseltankstellen-Netzes wurde die ursprünglich vorrangige Aufgabe der Tankstellenüberwachung obsolet. Heute wird Biodiesel fast ausschließlich über die Beimischung als B7 in den Verkehr gebracht, so dass sich die Qualitätsüberwachung der AGQM auf ihre Produzenten und Händler konzentriert, die mittlerweile ca. 90 % der gesamten in Deutschland verkauften Menge repräsentieren.

Trotz dieser durch gesetzliche Regelungen verursachten Marktverschiebung bleibt Biodiesel nach wie vor der wichtigste Kraftstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Deutschland und wird auch in Zukunft einen bedeutsamen Baustein zur Erhaltung der Mobilität und im Kampf gegen den Klimawandel darstellen.

Auch wenn Biodiesel nur noch mit bis zu 7 Vol. % im Dieselkraftstoff enthalten ist, sind die Anforderungen an seine Qualität in den letzten Jahren aufgrund der gestiegenen Anforderungen der Motorenhersteller und des Gesetzgebers an die Emissionswerte in einigen Punkten deutlich verschärft worden. Dies spiegelt sich in den steigenden Anforderungen der DIN EN 14214 wider; diese Norm ist in der europäischen Kraftstoffqualitätsrichtlinie verankert. Ihre Einhaltung gilt als Voraussetzung für einen störungsfreien Betrieb von Kraftfahrzeugen und ist gleichzeitig Bedingung für die Anrechnung von Biodiesel als Beimischungskomponente auf die Quotenverpflichtung.

Biodiesel unterliegt in Deutschland bezüglich der Nachweiserfüllung der Qualitätsanforderungen der zollamtlichen Überwachung. Die durch die Zollbehörden zu prüfenden Qualitätsparameter sind in der 36. Bundesimmissionsschutzverordnung (BImSchV) geregelt. Die Zollämter sind dabei gehalten, stichprobenartig die Qualität des Biodiesels zu überprüfen. Wird als Ergebnis der analytischen Untersuchung eine Grenzwertverletzung festgestellt, handelt es sich nicht um eine Ordnungswidrigkeit, sondern um ein steuerrechtliches Vergehen, das entsprechend geahndet wird. Für AGQM-Mitglieder ergibt sich dabei aufgrund der Qualitätssicherungsmaßnahmen ein besonderer Vorteil: In Verhandlungen mit dem Bundesministerium der Finanzen konnte die AGQM erreichen, dass auf diese Überprüfungen verzichtet werden kann, wenn die Unternehmen regelmäßig an der Beprobung und Überprüfung durch die AGQM teilnehmen. (Vorschriftensammlung Bundesfinanzverwaltung-Nachrichten¹: Biokraftstoffquotengesetz N 59 2007 Nr. 320, BImSchV § 4)

¹ <http://www.agqm-biodiesel.de/de/gesetzliche-grundlagen/gesetze/>
(Stand des Links 13.03.2013)

Die Ergebnisse der regelmäßigen Überwachung bilden mittlerweile eine wichtige und international einzigartige Datenbasis für den Nachweis einer positiven Entwicklung der Biodieselqualität bei den Mitgliedern der AGQM. Erstmals wurden 2010 die Ergebnisse der unangemeldeten Beprobung der AGQM-Mitglieder in einem Qualitätsbericht² veröffentlicht. Sie belegen das hohe Qualitätsniveau der von den AGQM-Mitgliedern in Verkehr gebrachten Biodieselmengen von etwa 2,5 Mio. Tonnen.

Durchführung und Umfang der Beprobung

Für das Jahr 2012 waren sechs Beprobungen (Kampagnen 1 bis 6) festgesetzt worden. Die Beprobung und Analytik führt die AGQM nicht selbst durch, sondern vergibt sie jährlich nach einer Ausschreibung an ein unabhängiges, für die Biodieselanalytik akkreditiertes Prüfunternehmen, das erfolgreich an dem jährlich durchgeführten Ringversuch für Fettsäuremethylester (FAME) teilgenommen haben muss, der von der AGQM in Zusammenarbeit mit dem Fachausschuss für Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im DIN durchgeführt wird.

Die Biodieselp Proben werden unangemeldet beim Hersteller oder Handelsunternehmen gezogen und auf die im QM-System, Anlage A, festgelegten Parameter hin geprüft. Basis ist dabei die aktuelle DIN EN 14214, wobei für einige Parameter entsprechend der Festlegung im QM-System, Tabelle 1, strengere als die Normgrenzwerte gelten. Unabhängig von den im geltenden Recht verankerten Qualitätsparametern, die sich auf die 10. BImSchV beziehen, gilt bei der AGQM-Qualitätsprüfung immer die aktuelle Normanforderung.

Im November 2012 gab es mit Erscheinen der DIN EN 14214:2012-11 (im folgenden Text als DIN EN 14214:2012 bezeichnet) Änderungen bezüglich der Prüfmethoden, der Grenzwerte und dementsprechend auch der Ablehnungsgrenzwerte, die für die AGQM-Mitglieder bei der Beprobung als Maßstab herangezogen werden.

Daher wurden die Proben entsprechend der zu dem entsprechenden Zeitpunkt gültigen Norm bewertet, also bei den Kampagnen 1 bis 5 nach den Anforderungen der DIN EN 14214:2010 (Tabelle 1 im Anhang) und bei der Kampagne 6 nach den Anforderungen der DIN EN 14214:2012 (Tabelle 2 im Anhang). In der Tabelle 2 sind alle gegenüber der alten Norm geänderten Werte in blau geschrieben. Die in einigen Fällen strengeren Grenzwerte der AGQM sind bei den jeweiligen Parametern aufgeführt. Außerdem wurde der zusätzlich in die DIN EN 14214:2012 aufgenommen Parameter "Cloudpoint" ab der 5. Kampagne ebenfalls geprüft.

Die Kampagnen sind mit K 1 bis K 6 gekennzeichnet. Die Zeiträume der Durchführung zeigt die nachfolgende Tabelle:

K 1: Januar/Februar	K 3: Mai/Juni	K 5: Oktober
K 2: März	K 4: August	K 6: November/Dezember

In der nachfolgenden Auswertung werden die einzelnen untersuchten Parameter beschrieben und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Ergebnisse sind dabei anonymisiert und geben keinen Hinweis auf die Herkunft der Proben.

Zur Verdeutlichung der Verteilung sind die Werte für jede Kampagne in ansteigender Reihenfolge dargestellt; die Grenzwerte sind jeweils durch eine rote Linie gekennzeichnet.

² http://www.agqm-biodiesel.de/files/1213/2880/1660/20110530_Herstellerbepr_Final_dt.pdf
(Stand des Links 13.03.2013)

Auswertung der Einzelergebnisse

Gehalt an Fettsäuremethylestern („FAME“)

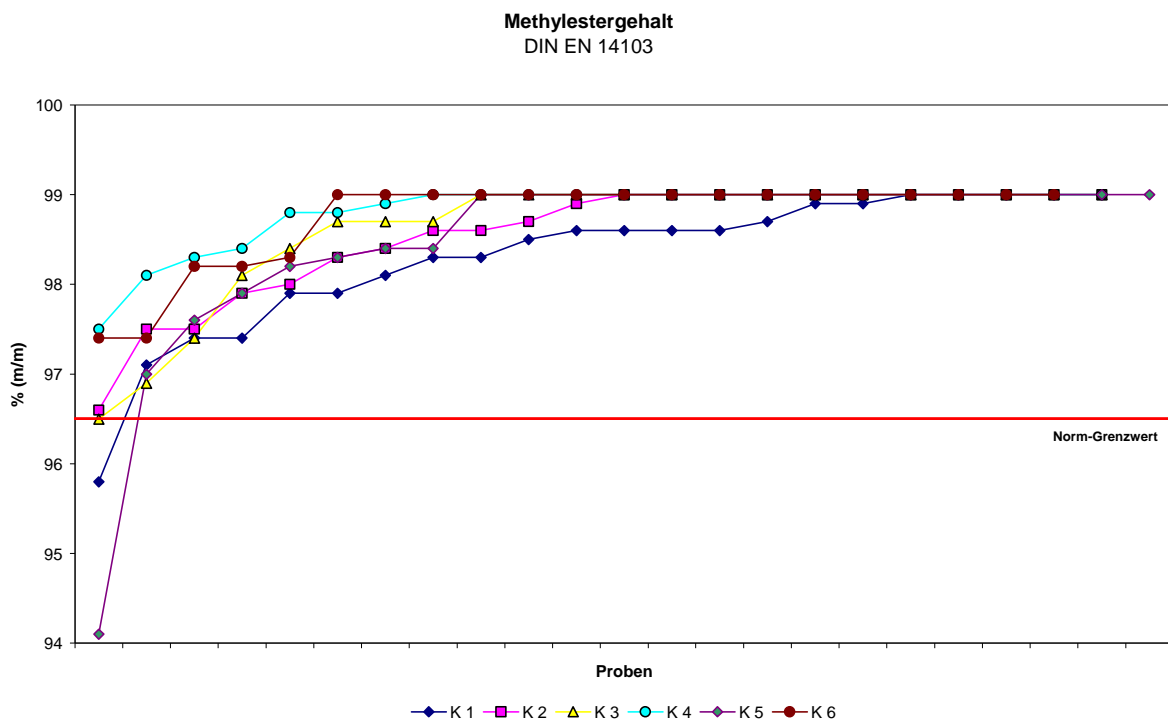
Prüfmethode: DIN EN 14103:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2010: $\geq 96,5 \%$ (m/m), Ablehnungsgrenzwert min.: $94,7 \%$ (m/m)

Prüfmethode: DIN EN 14103:2011

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\geq 96,5 \%$ (m/m), Ablehnungsgrenzwert min.: $94,0 \%$ (m/m)

Der Gehalt an Fettsäuremethylestern, meist kurz als „Estergehalt“ bezeichnet, ist ein Maß für den Umesterungsgrad und die Reinheit des Biodiesels: Je höher der Wert, desto besser die Qualität. Die DIN EN 14214 legt den FAME-Gehalt auf mindestens $96,5 \%$ fest.



Messwerte, die mit „ $> 99,0 \%$ “ angegeben wurden, sind in der Grafik als 99% Estergehalt dargestellt. Die Grafik zeigt, dass mit Ausnahme von zwei Werten der Grenzwert der Norm eingehalten wird. Unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode erfüllt der zu niedrige Messwert aus Kampagne 1 ebenfalls die Anforderung der DIN EN 14214, während die Grenzwertunterschreitung in Kampagne 5 auch dann noch fehlerhaft bleibt. Die Ursache für die Grenzwertunterschreitung in Kampagne 5 konnte bis jetzt nicht eindeutig geklärt werden. Diese Biodieselprobe aus Kampagne 5 zeigt auch in 2 weiteren Parametern Grenzwertverletzungen. An den Korrekturmaßnahmen wird derzeit gearbeitet.

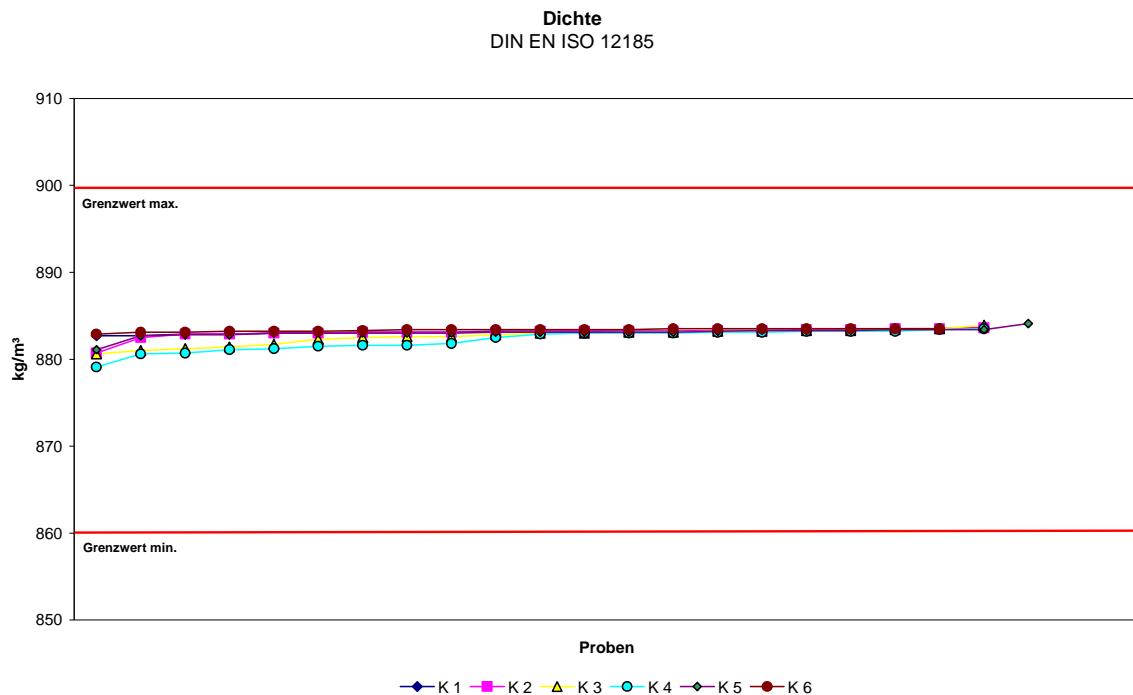
Dichte bei 15 °C

Prüfmethode: DIN EN ISO 12185:1997

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: Zwischen 860 und 900 kg/m³

Ablehnungsgrenzwert min.: 859,7 kg/m³; Ablehnungsgrenzwert max.: 900,3 kg/m³

Die Dichte eines Stoffes ist der Quotient aus seiner Masse und seinem Volumen bei einer bestimmten Temperatur; sie ist eine stoffspezifische Eigenschaft.



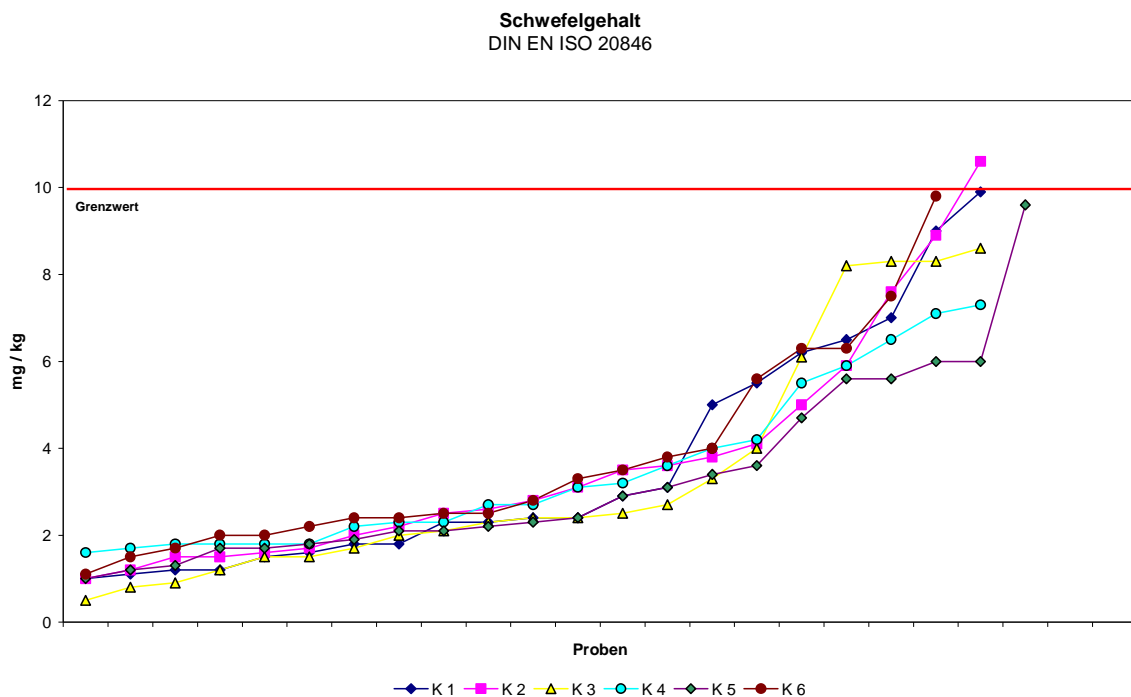
Fast alle Messergebnisse zeigen eine Dichte von 883 kg/m³. Alle Proben erfüllen die DIN EN 14214.

Schwefelgehalt

Prüfmethode: DIN EN ISO 20846:2004/2011

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 10 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 11,3 mg/kg

Während Schwefel in Ölpflanzen üblicherweise nur in Spuren vorkommt (Ausnahme: erucasäurereicher Raps), enthalten tierische Fette Schwefel als Begleitstoff von Eiweißverbindungen. Diese können beim Produktionsprozess in den Biodiesel gelangen. Schwefel kann auch bei der Veresterung durch die Nutzung schwefelhaltiger Katalysatoren in das Produkt eintreten. Die folgende Grafik zeigt die Schwefelwerte der untersuchten Produktionsproben.



Der Schwefelgehalt von Biodiesel stellt offensichtlich kein Problem dar. Aus der Graphik lässt sich leicht erkennen, dass nur ein Wert den Grenzwert der DIN EN 14214 verletzt; Unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode erfüllt aber auch dieser Wert die Normanforderung. Erfreulich ist, dass mehr als 3/4 der Proben einen Gehalt von < 5 mg/kg Schwefel aufweisen.

Wassergehalt

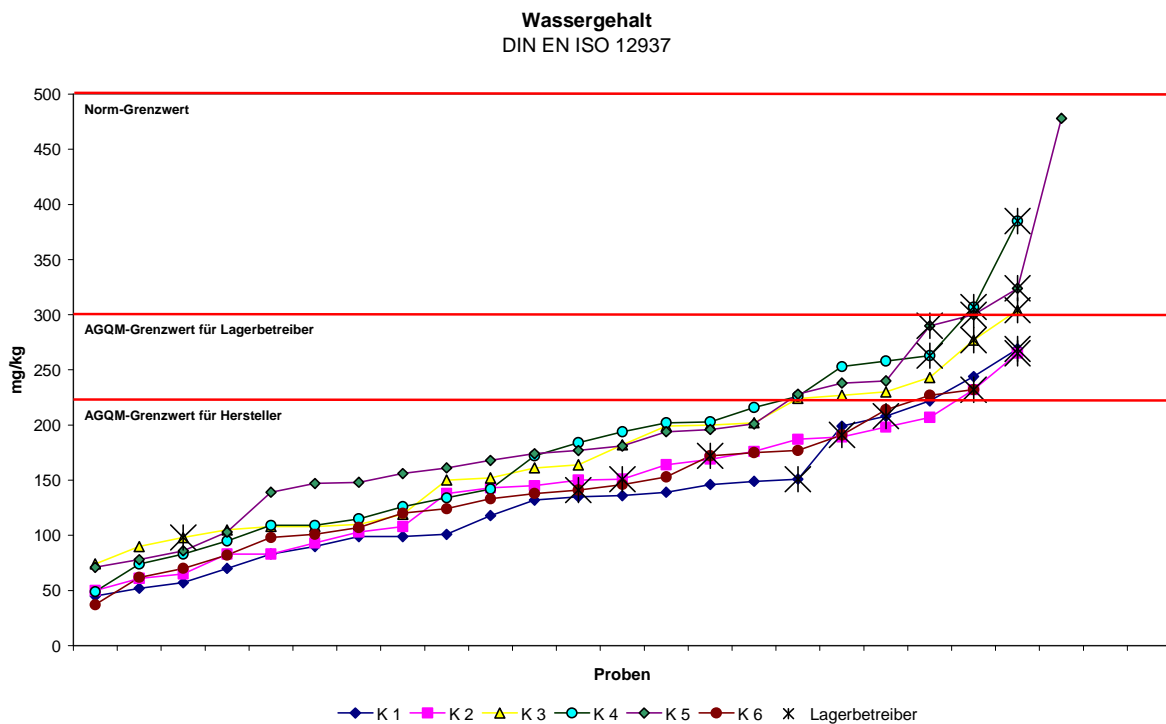
Prüfmethode: DIN EN ISO 12937:2000

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 500 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 591 mg/kg

Grenzwert AGQM: ≤ 220 mg/kg für Hersteller, Ablehnungsgrenzwert: 280 mg/kg

Grenzwert AGQM: ≤ 300 mg/kg für Lagerbetreiber, Ablehnungsgrenzwert: 370 mg/kg

Für die Beurteilung des Wassergehalts sind drei Grenzwerte heranzuziehen: zum einen der in der DIN EN 14214 vorgegebene Maximalgehalt von 500 mg/kg und zum anderen der im QM-System definierte Wert von 220 mg/kg für Hersteller bzw. 300 mg/kg für Lagerbetreiber. Hierbei wird berücksichtigt, dass der Wassergehalt entlang der Transportkette ansteigt, da Biodiesel hygroskopisch ist.



Die überwiegende Anzahl der Proben enthält weniger als 200 mg Wasser/kg FAME und liegt damit noch deutlich unterhalb der AGQM-Anforderung. Bis auf jeweils eine Ausnahme bei Herstellern und Lagerbetreibern erfüllen unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode alle untersuchten Proben die gegenüber der Norm strengeren AGQM-Grenzwerte von 300 mg/kg für Lagerbetreiber und 220 mg/kg für Hersteller. Die Graphik zeigt, dass alle Messergebnisse den Grenzwert der DIN EN 14214 einhalten.

Gesamtverschmutzung

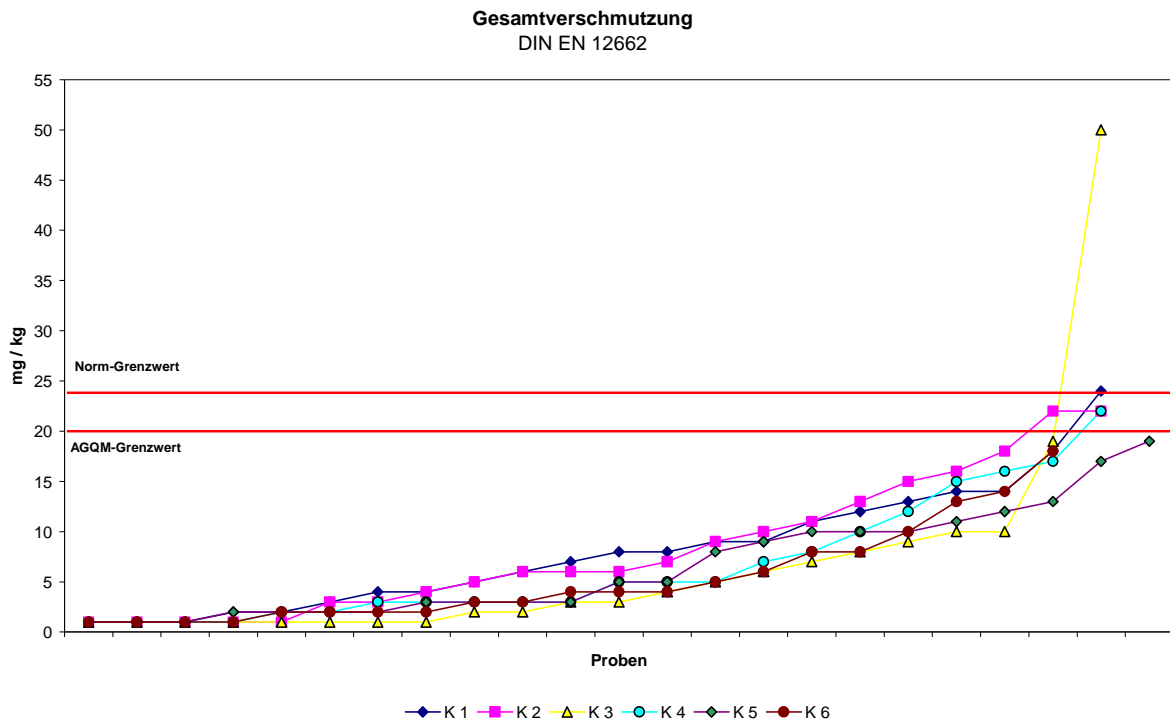
Prüfmethode: DIN EN 12662:1998

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 24 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 32 mg/kg

Grenzwert AGQM: ≤ 20 mg/kg (Der AGQM-Grenzwert für die Gesamtverschmutzung versteht sich bereits als Ablehnungsgrenzwert.)

Aufgrund der Tatsache, dass die aktuelle Version der DIN EN 12662 nicht für die Bestimmung der Gesamtverschmutzung von FAME geeignet ist, wird für die AGQM Untersuchung die DIN EN 12662:1998 angewendet. Diese Vorgehensweise erfolgt auf Grund einer Empfehlung des CEN TC19 -Arbeitsgruppe JWG 1 vom 08.03.2012. (CEN: europäisches Normungsinstitut)

Die Gesamtverschmutzung ist ein Maß für den Gehalt an nicht filtergängigen, festen Partikeln in Diesel oder Biodiesel; sie wird gravimetrisch durch Filtration und Auswiegen der Filter ermittelt. Die AGQM hat hier einen eigenen, verschärften Grenzwert von 20 mg/kg festgelegt, um die Anwendungssicherheit des Biodiesels zu verbessern und der Ungenauigkeit der Methode Rechnung zu tragen.



Mit einer Ausnahme erfüllen alle Proben die Anforderungen der DIN EN 14214. Grund für diesen Ausreißer waren zuvor durchgeführte Schweißarbeiten an der Probenahmeleitung. Dieses Beispiel zeigt, dass selbst vergleichsweise kleine Eingriffe in die Produktionsanlage sehr leicht zu einer Beeinträchtigung der Biodieselqualität führen können. Vier weitere Proben überschritten den AGQM-Grenzwert. Positiv ist, dass mehr als 2/3 der Proben weniger als 10 mg/kg Partikel enthalten.

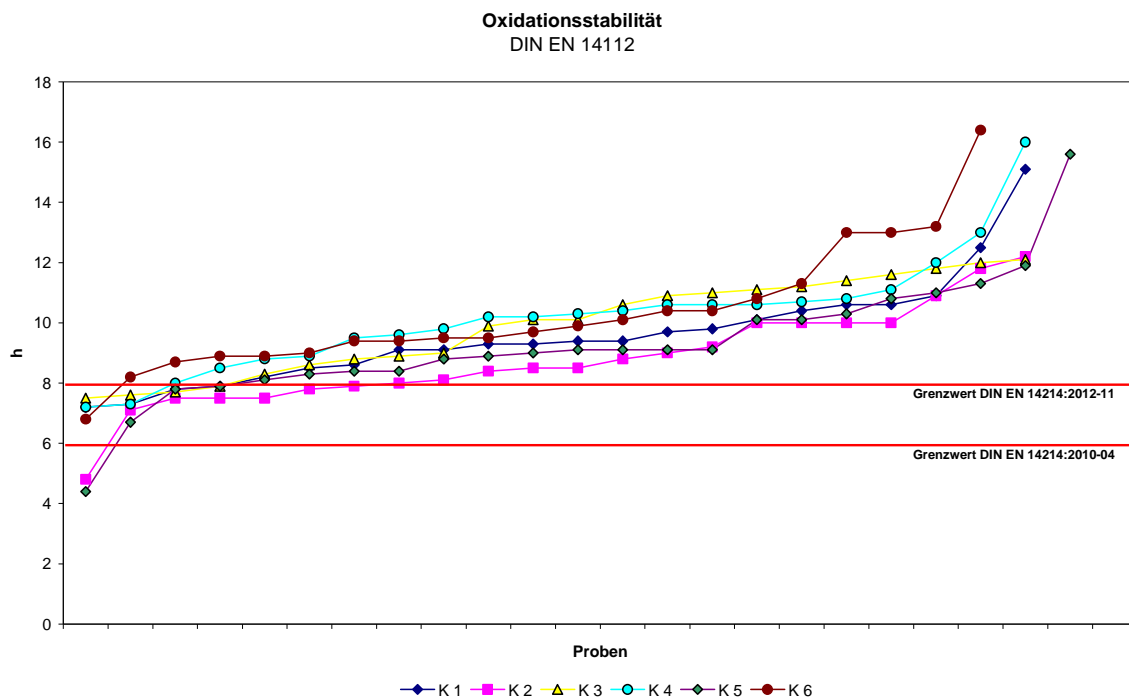
Oxidationsstabilität

Prüfmethode: DIN EN 14112:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2010: ≥ 6 h, Ablehnungsgrenzwert min.: 4,9 h

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≥ 8 h, Ablehnungsgrenzwert min.: 6,6 h

Die Oxidationsstabilität von Biodiesel ist durch die Induktionszeit definiert. Der Grenzwert der Oxidationsstabilität liegt laut DIN EN 14214:2010 bei 6 h. Dieser Grenzwert gilt für die Kampagnen 1 bis 5. Im November 2012 ist die neue Fassung DIN EN 14214:2012 erschienen, in der der Grenzwert für die Oxidationsstabilität auf 8 h angehoben wurde. Aus diesem Grund gilt für die Kampagne 6 der Grenzwert von 8 h.

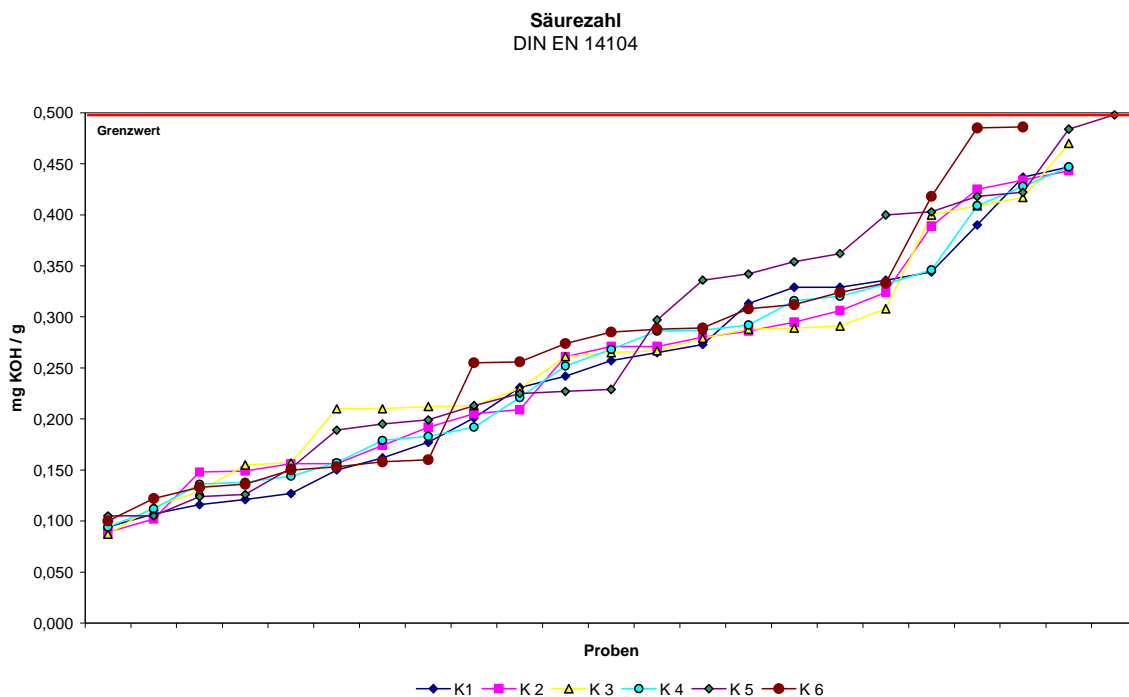


Die Grafik zeigt, dass in den Kampagnen 2, 5 und 6 jeweils eine Probe den Normgrenzwert nicht erreicht; unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode ist die Probe der Kampagne 6 als spezifikationsgerecht zu betrachten. Die Unterschreitung des Grenzwertes in der 6. Kampagne ist vermutlich auf eine mangelhafte Anpassung an die verschärften Anforderungen der DIN EN 14214:2012 von 8 h zurückzuführen. In der 2. Kampagne konnte die späte Zugabe des Oxidationsstabilisators während des Betankungsvorganges als Ursache für die Unterschreitung des Grenzwertes identifiziert werden. In diesem Fall wurde eine Korrekturmaßnahme erfolgreich durchgeführt. In Kampagne 5 ist die Ursache für die Unterschreitung des Grenzwertes noch ungeklärt. Bei dieser Probe handelte es sich um denselben Biodiesel, der auch in punkto Estergehalt und CFPP auffällig war. Unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode erfüllen bis auf die 2 Grenzwertverletzungen der Kampagne 2 und 5 alle Proben der Kampagnen 1 bis 5 die verschärften Anforderungen der DIN EN 14214:2012. Daraus lässt sich ableiten, dass der höhere Grenzwert von 8 h in Zukunft ohne Probleme eingehalten werden kann.

Säurezahl

Prüfmethode: DIN EN 14104:2003
Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: $\leq 0,5$ mg KOH/g,
Ablehnungsgrenzwert max.: 0,54 mg KOH/g

Freie Fettsäuren im Biodiesel können Korrosion verursachen, aber auch mit basischen Verbindungen Seifen bilden, die zu Verklebungen und Filterverstopfungen führen können. Durch Alterung des Biodiesels können zudem kurzkettige Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) entstehen, die stärker korrosiv wirken. Der Grenzwert in der DIN EN 14214 ist daher auf 0,5 mg KOH/g festgelegt.



Das Resultat ist erfreulich. Der Grenzwert der DIN EN 14214 wurde in allen Fällen eingehalten.

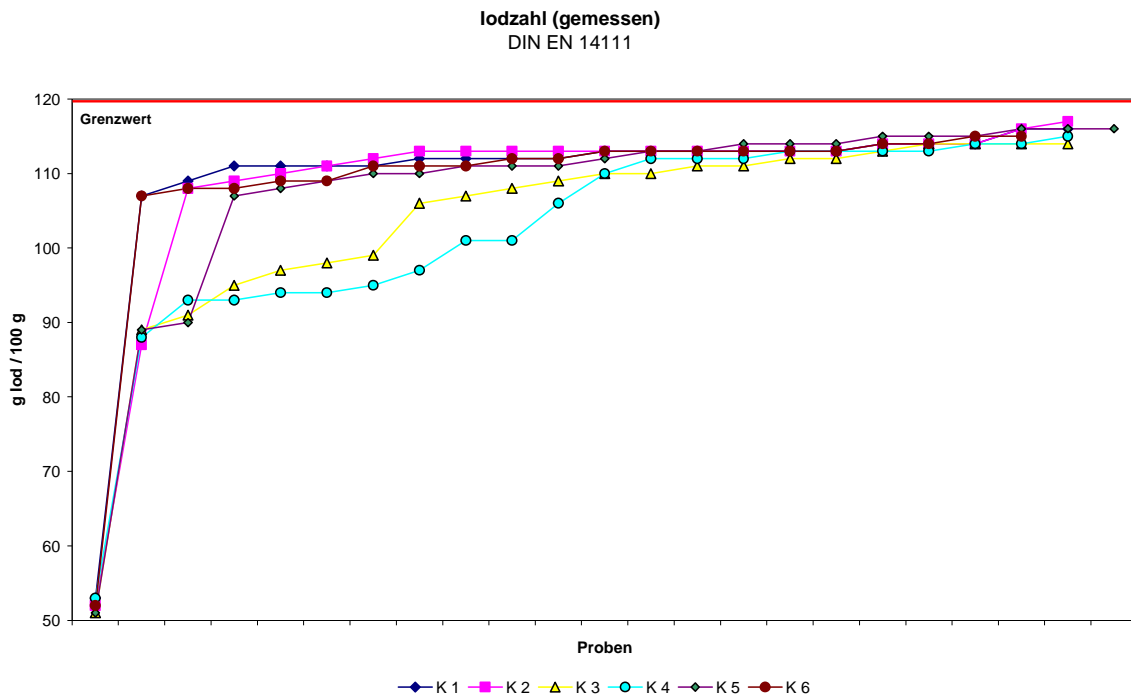
Iodzahl

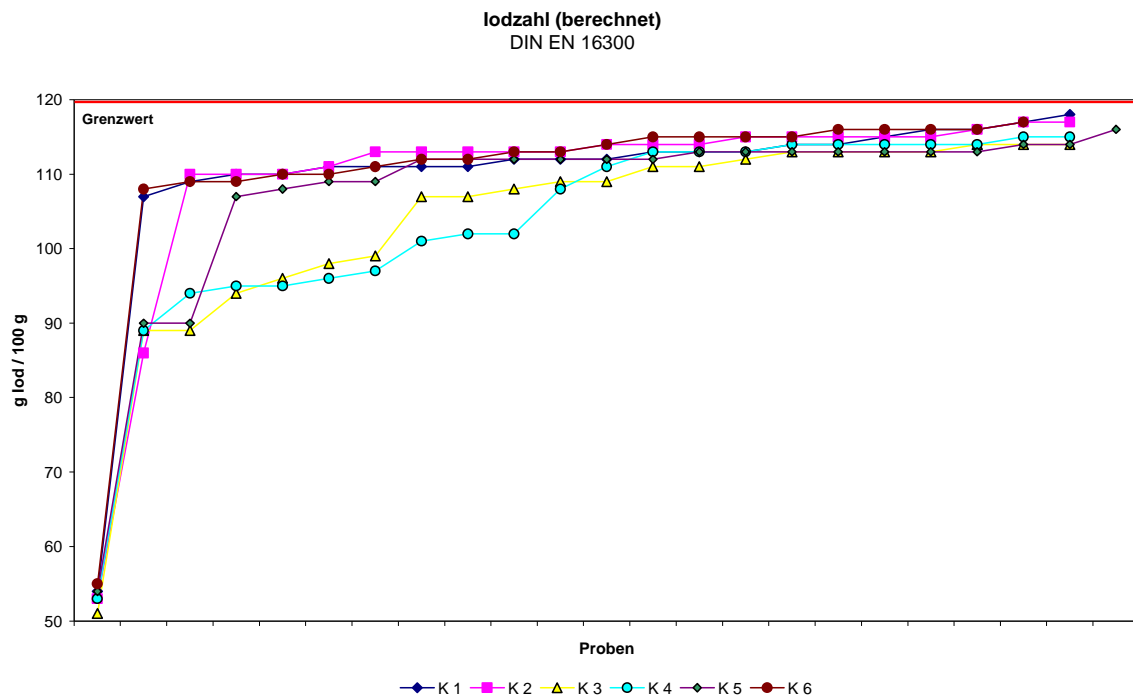
Prüfmethode: DIN EN 14111:2003
Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: 120 g Iod/100g,
Ablehnungsgrenzwert max.: 123 g Iod/100g

Prüfmethode: DIN EN 14214 Anh. B.5/ DIN EN 16300:2012
Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: 120 g Iod/100g,
Ablehnungsgrenzwert max.: 124 g Iod/100g

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Biodiesel und ist in der DIN EN 14214 auf 120 g Iod/100g beschränkt. Ganz allgemein gilt die Regel, dass die Stabilität von Biodiesel mit steigender Anzahl an Doppelbindungen, also auch steigendem Iodverbrauch, abnimmt. Daher ist sie, zusammen mit der Oxidationsstabilität, ein Indikator für die Stabilität von Biodiesel.

Dieser Parameter kann zum einen nach der DIN EN 14111 gemessen werden, die ein nasschemisches Verfahren ist, oder nach der DIN EN 14214 Anhang bzw. DIN EN 16300 aus der Methylesterzusammensetzung berechnet werden. In der DIN EN 14214:2010 ist das Berechnungsverfahren im Anhang beschrieben. Mit Erscheinen der DIN EN 14214:2012 ist auch die DIN EN 16300 erschienen, die den Anhang zur Berechnung der Iodzahl ersetzt. Die Untersuchung erfolgte nach beiden Methoden.





In den beiden Graphiken ist zu erkennen, dass es keinen nennenswerten Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden gibt.

Während der gesamten Kampagnen sind keine Grenzwertüberschreitungen bei der Iodzahl zu verzeichnen. In den Kampagnen K3 und K4 erkennt man bei einer größeren Anzahl von Herstellern deutlich niedrigere Werte. Der Grund ist, dass im Sommer auch ein begrenzter Anteil von Palmöl, das eine sehr niedrige Iodzahl aufweist, für die Biodieselherstellung eingesetzt wird, (Anforderung CFPP: 0 °C), während in den Wintermonaten fast ausschließlich Rapsölmethylester und Blends mit Sojamethylester genutzt werden können. Die Iodzahl allein kann allerdings nicht zur Identifikation der Rohstoffe herangezogen werden.

Glyceride / freies Glycerin

Prüfmethode: DIN EN 14105:2003-10,

Prüfmethode: DIN EN 14105:2011-07

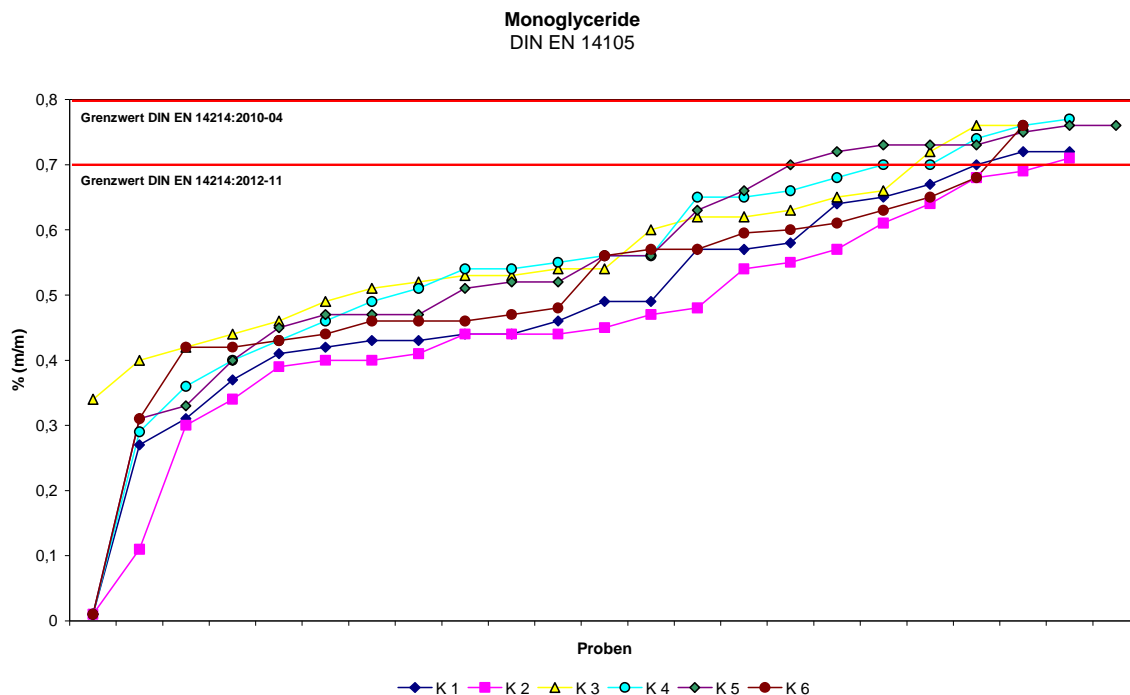
Partialglyceride und Triglyceride sind ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterung. Die Gehalte können durch die Reaktionsführung beeinflusst werden; üblicherweise findet man ihre Konzentration in der Reihenfolge Triglyceride < Diglyceride < Monoglyceride, da die Abspaltung des letzten Fettsäurerestes der langsamste Schritt der Umesterung ist. Hohe Triglyceridanteile trotz entsprechend niedriger Mono- und Di-Werte deuten meist auf Vermischungen mit Ölen oder Fetten, z. B. in der Logistikkette, hin. Im Folgenden sind die Daten aus den Herstellerbeprobungen für die einzelnen Komponenten ausgewertet.

Mit Veröffentlichung der DIN EN 14214:2012 wurde die Prüfmethode umgestellt. Die Präzision der Methode wurde verbessert und die internen Standards haben sich geändert. Die Proben der Kampagne 1 bis 5 wurden nach der DIN EN 14105:2003-10 untersucht, die Proben aus Kampagne 6 nach der DIN EN 14105:2011-07.

Monoglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2010: $\leq 0,80$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: $0,94$ % (m/m)

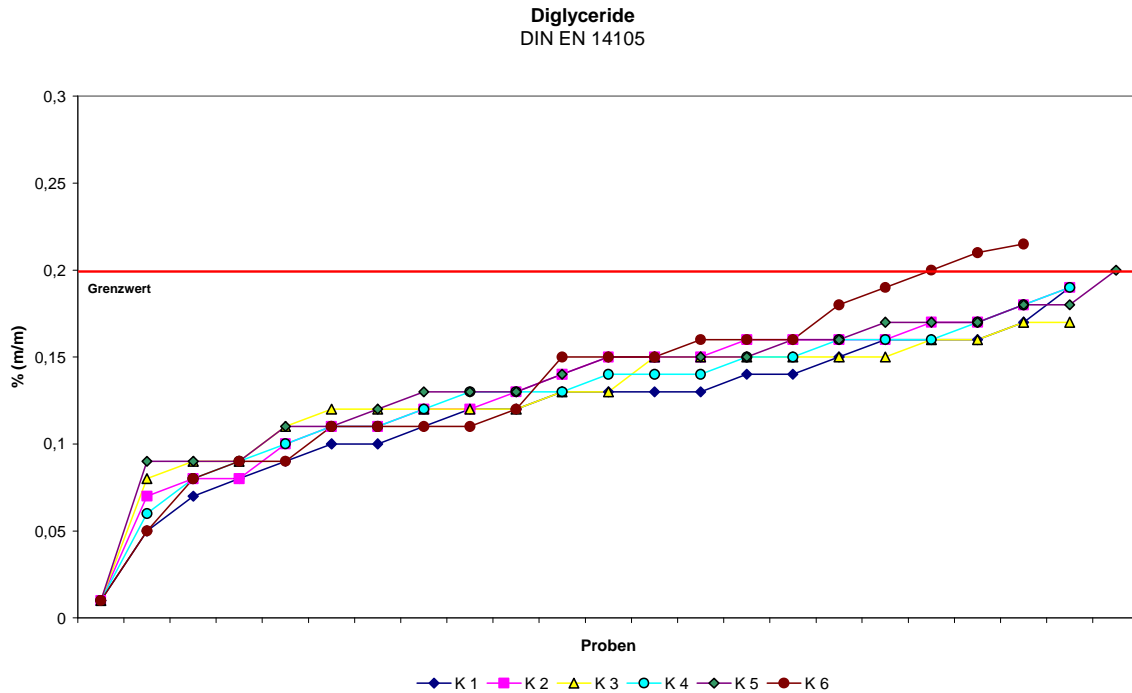
Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 0,70$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: $0,82$ % (m/m)



Nach der DIN EN 14214:2010 darf FAME maximal 0,80 Gew.-% Monoglyceride enthalten. Die Grafik zeigt, dass der Grenzwert in allen untersuchten Proben unterschritten wird. Die 6. Kampagne wird nach der zurzeit gültigen DIN EN 14214 bewertet, in der der Grenzwert für Monoglyceride auf 0,70 Gew.-% abgesenkt wurde. Hier gibt es einen Ausreißer, der die Norm nur unter Berücksichtigung der Präzision der Messmethode erfüllt; ansonsten liegen alle untersuchten Produkte innerhalb des zulässigen Bereichs.

Diglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: $\leq 0,2 \%$ (m/m),
 Ablehnungsgrenzwert max.: $0,24 \%$ (m/m)

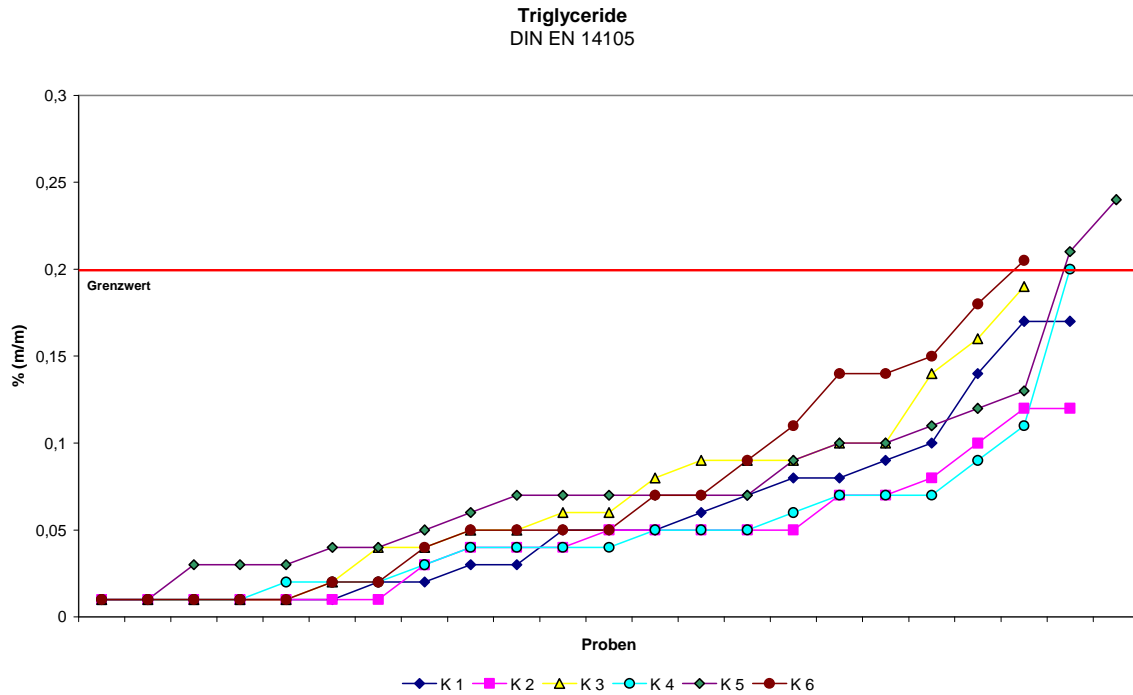


Wie bei den Monoglyceriden ist in der Grafik zu erkennen, dass die Biodieselproduzenten der AGQM die Umesterung im Griff haben. Störungen und damit Grenzwertüberschreitungen treten praktisch nur noch beim Anfahren der Anlagen bzw. bei technischen Störungen auf und werden im Allgemeinen im Rahmen der betrieblichen Kontrolle erkannt. Die beiden festgestellten Überschreitungen des Grenzwertes liegen innerhalb der Präzision der Prüfmethode.

Triglyceride

Grenzwert DIN EN 14214:2010: $\leq 0,2 \%$ (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 0,26 % (m/m)

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 0,2 \%$ (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 0,27 % (m/m)

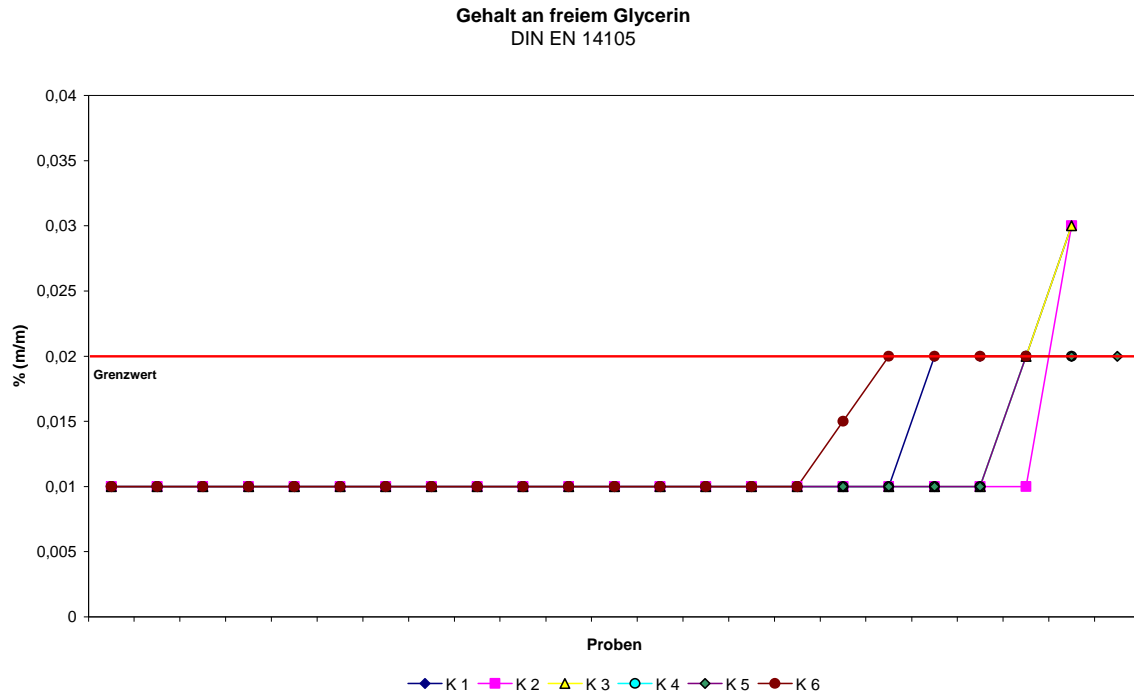


Die Auswertung zeigt auch hier, dass der Gehalt an Triglyceriden in der Regel weit unterhalb des zulässigen Grenzwertes liegt. Bei den drei festgestellten Überschreitungen des Grenzwertes liegen die Messergebnisse innerhalb des Präzisionsbereichs der Prüfmethode.

Freies Glycerin

Grenzwert DIN EN 14214:2010: $\leq 0,02$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 0,032 % (m/m)

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 0,02$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 0,026 % (m/m)



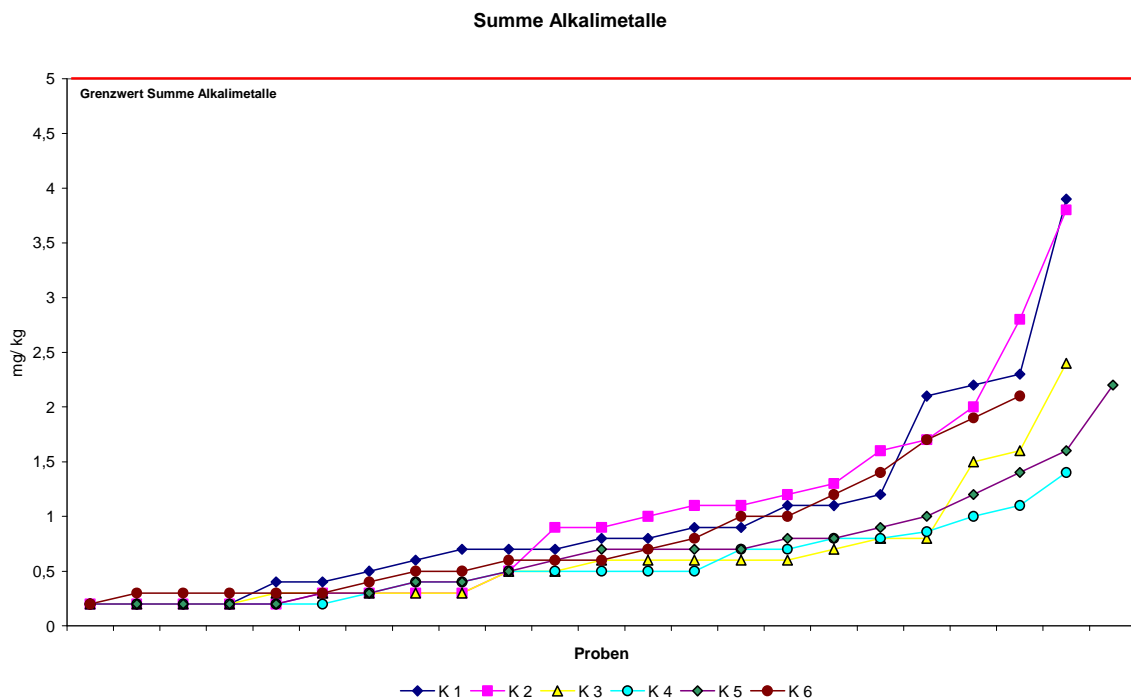
Über 85 % der untersuchten Proben weisen einen Messwert von $\leq 0,01$ % (m/m) an freiem Glycerin auf. Trotz zweier Überschreitungen des Grenzwertes wird die Norm unter Berücksichtigung der Präzision der Prüfmethode in allen Fällen eingehalten.

Alkalimetalle: Natrium / Kalium

Prüfmethode: DIN EN 14538:2006

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 5 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 6,1 mg/kg

Die Alkalimetalle Natrium und Kalium stammen aus dem für die Biodieselherstellung verwendeten Katalysator. Die während der Reaktion entstehenden Seifen müssen durch geeignete Reinigungsschritte aus dem Endprodukt entfernt werden. Die DIN EN 14214 begrenzt die Summe des Natrium- und Kaliumgehalts auf 5 mg/kg ($\text{Na} + \text{K}: \leq 5$ mg/kg).



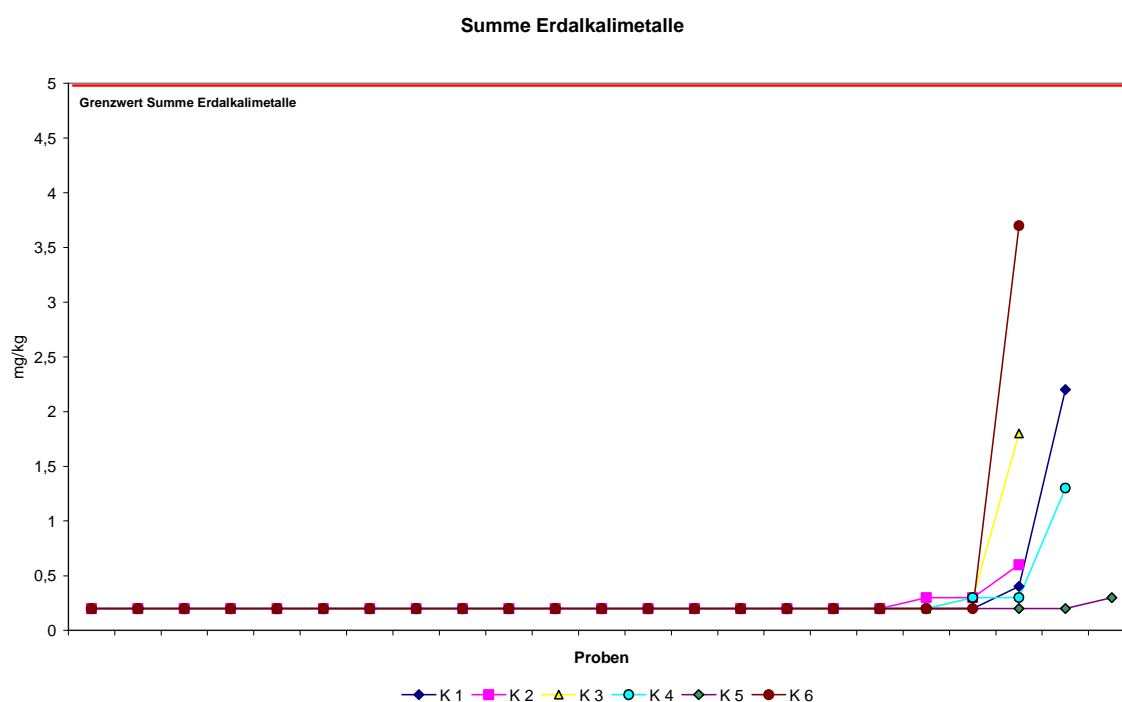
In keinem Fall erreicht die Summe des Alkaligehaltes den Grenzwert von 5 mg/kg. 90 % der Proben weisen einen Gehalt von weniger als 2 mg/kg auf. Die Befürchtungen der Fahrzeugindustrie, dass es durch einen hohen Natriumanteil zur Aschebildung kommt und dadurch Ablagerungen auf der Oberfläche von Partikelfiltern und Oxidationskatalysatoren entstehen, die wiederum Auswirkung auf Wirksamkeit und Lebensdauer der Systeme haben, ist unbegründet. Ebenso unbegründet ist die Befürchtung, dass der Natriumanteil im Biodiesel zu Ablagerungen an den Einspritzdüsen und damit zur Beeinträchtigung der Abgasemissionen führt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Messwerte weit unterhalb des geforderten Normgrenzwertes liegen und somit die Alkalielemente vollkommen unbedenklich sind.

Erdalkalimetalle: Calcium / Magnesium

Prüfmethode: DIN EN 14538:2006

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 5 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 6,1 mg/kg

Die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium werden durch die Verwendung „harten“ Wassers für den Waschprozess in das Endprodukt eingetragen; ihre Reaktion mit freien Fettsäuren führt zur Bildung von Ca- und Mg-Seifen. Diese Seifen können zu Filterverstopfungen und zur Verklebung der von Einspritzdüsen führen. Die DIN EN 14214 begrenzt die Summe des Calcium- und Magnesiumgehalts auf 5 mg/kg (Ca + Mg: ≤ 5 mg/kg).



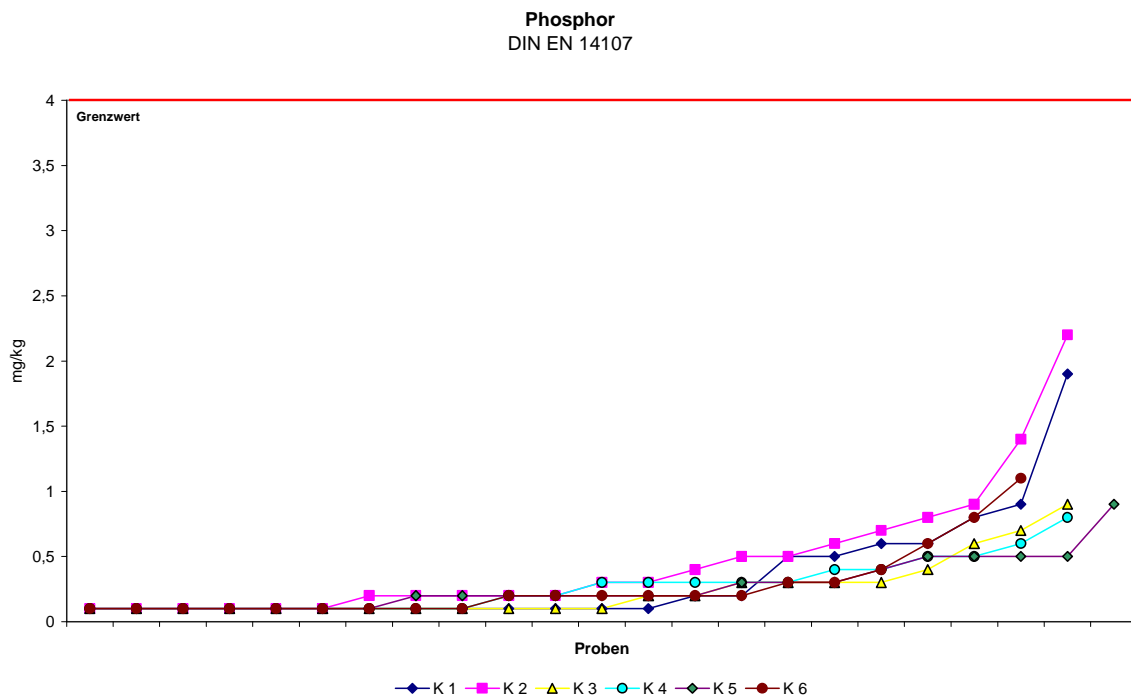
Wie bei den Alkalimetallen erreicht die Summe des Erdalkaligehaltes in keinem Fall den Grenzwert. Alle Summenwerte liegen unter 4 mg/kg. Bei über 95 % der Proben liegt der Gehalt der Erdalkalimetalle sogar unter 1 mg/kg. Diese Ergebnisse zeigen, dass die von der Automobilindustrie geforderten geringeren Grenzwerte weit unterschritten werden.

Phosphorgehalt

Prüfmethode: DIN EN 14107:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: ≤ 4 mg/kg, Ablehnungsgrenzwert max.: 4,5 mg/kg

Spuren von Phosphor in Biodiesel stammen meist aus Phospholipiden, die natürliche Bestandteile der verwendeten Pflanzenöle sind. Der Phosphorgehalt muss bereits bei der Rohstoffauswahl berücksichtigt werden, da zu hohe Gehalte den Umesterungsprozess stören. Während eines normalen Umesterungsprozesses werden noch vorhandene Phosphatide weitestgehend mit der wässrigen Glycerinphase vom Biodiesel abgetrennt. Sie können allerdings die Aufarbeitung der Glycerinphase zu Pharmaglycerin erschweren; Aus diesem Grund wird auch der Phosphorgehalt im Rohstoff möglichst weit eingeschränkt.



Alle Proben liegen unter 2,2 mg Phosphor/kg FAME. Bei 97,0 % der Proben liegt der Phosphorgehalt sogar unter 1 mg Phosphor/kg FAME. Wie im Fall der Alkali- und Erdalkali-Gehalte ist eine Absenkung des Grenzwertes nicht möglich, weil die Präzision der Methode dies nicht zulässt. Für die Automobil- und Zuliefererindustrie ist ein geringer Gehalt an Phosphor im Biodiesel von großem Interesse, da Phosphor ein Katalysatorgift ist und das Abgasnachbehandlungssystem irreversibel schädigen kann. Die hier gefundenen niedrigen Werte zeigen, dass von den Biodieselherstellern eine Qualität bereitgestellt wird, die sogar weit unter dem geforderten Grenzwert liegt.

Linolensäure

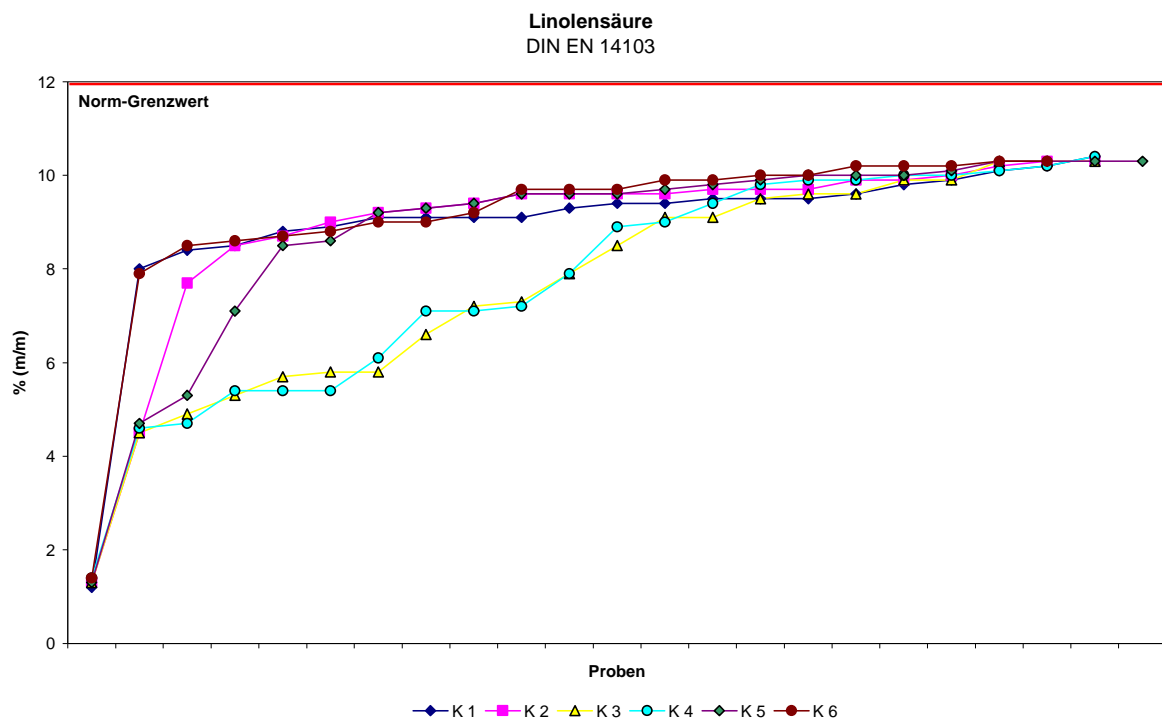
Prüfmethode: DIN EN 14103:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2010: $\leq 12,0$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 14,2 % (m/m)

Prüfmethode: DIN EN 14103:2011

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 12,0$ % (m/m), Ablehnungsgrenzwert max.: 14,9 % (m/m)

Linolensäure ist eine dreifach ungesättigte Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen. Rapsöl hat einen Linolensäure Anteil von 8 bis 10 %. Der Nachweis und die Gehaltsbestimmung dieser Säure erfolgen mittels Gaschromatographie.



Die Graphik zeigt, dass alle Produkte problemlos die Anforderung der DIN EN 14214 erfüllen. Auch hier kann man, wie bei der Iodzahl und beim CFPP, erkennen, dass in den Sommermonaten (Kampagnen 3 und 4) Rapsöl als Rohstoff für die Biodieselerstellung teilweise durch andere Öle ersetzt wurde.

Cold Filter Plugging Point (CFPP)

Prüfmethode: DIN EN 116:1997

Grenzwert nach DIN EN 14214:2010/2012:

vom 15.04. bis 30.09. 0 °C

vom 01.10. bis 15.11. -10 °C

vom 16.11. bis 28./29.02. -20 °C

vom 01.03. bis 14.04. -10 °C

Ablehnungsgrenzwerte:

1,5 °C

-7,9 °C

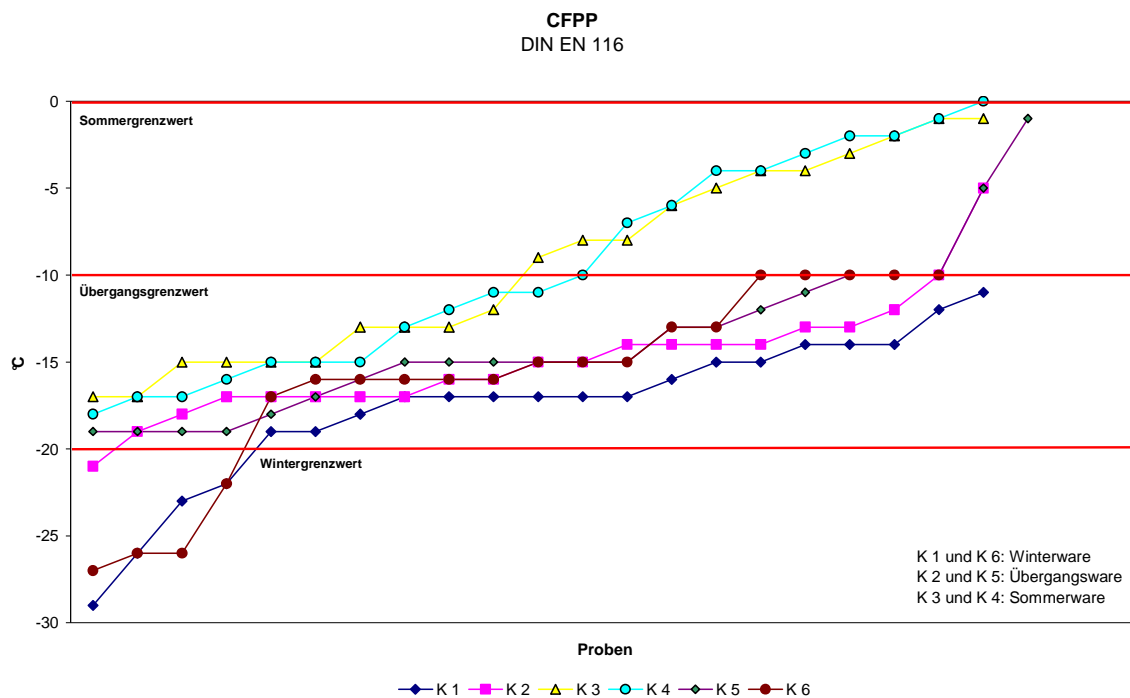
-17,3 °C

7,9 °C

AGQM Grenzwerte: -20°C max. vom 19.10. bis 28./29.02

Der CFPP ist ein Maß für die Kältebeständigkeit des Biodiesels. Die Anforderungen an die „Kältefestigkeit“ werden national je nach den klimatischen Bedingungen geregelt. Es gelten, analog zum Dieselmotorkraftstoff, unterschiedliche Anforderungen an Sommer-, Übergangs- und Winterqualität.

In Deutschland gibt es, bedingt durch entsprechende Regelungen im Energiesteuergesetz, besondere Anforderungen: So gilt für die Verwendung von FAME als Blendkomponente für die Winterqualität zwar nur ein Grenzwert von -10 °C, der FAME muss aber so beschaffen sein, dass durch Zusatz geeigneter Additive ein CFPP von -20 °C erreicht werden könnte.



Unter Berücksichtigung des Probenahmezeitraums erfüllen die Winterware und die Sommerware die Normanforderungen. Bei der Übergangware gab es drei Grenzwertüberschreitungen, die sich wie folgt erklären lassen:

Fall 1: Die Ware wurde in der Übergangszeit produziert, war jedoch als Sommerware gedacht und wurde auch erst im Sommerzeitraum in Verkehr gebracht.

Fall 2: Die Ware diente als Beimischung für Biodiesel. Dies bedeutet, der geprüfte Biodiesel wurde vor dem in Verkehr bringen abgemischt.

Fall 3: Bei dieser Probe handelt es sich um die schon mehrfach erwähnte Probe, die auch die Grenzwerte des Estergehaltes und der Oxidationsstabilität nicht erfüllen konnte. Die Ursache hierfür ist bis jetzt ungeklärt.

Cloudpoint (CP)

Prüfmethode: DIN EN 23015:1994

Grenzwert nach DIN EN 14214:2012:

vom 15.04. bis 30.09. 5°C

vom 01.10. bis 15.11. 0°C

vom 16.11. bis 28./29.02. -3°C

vom 01.03. bis 14.04. -0°C

Ablehnungsgrenzwerte:

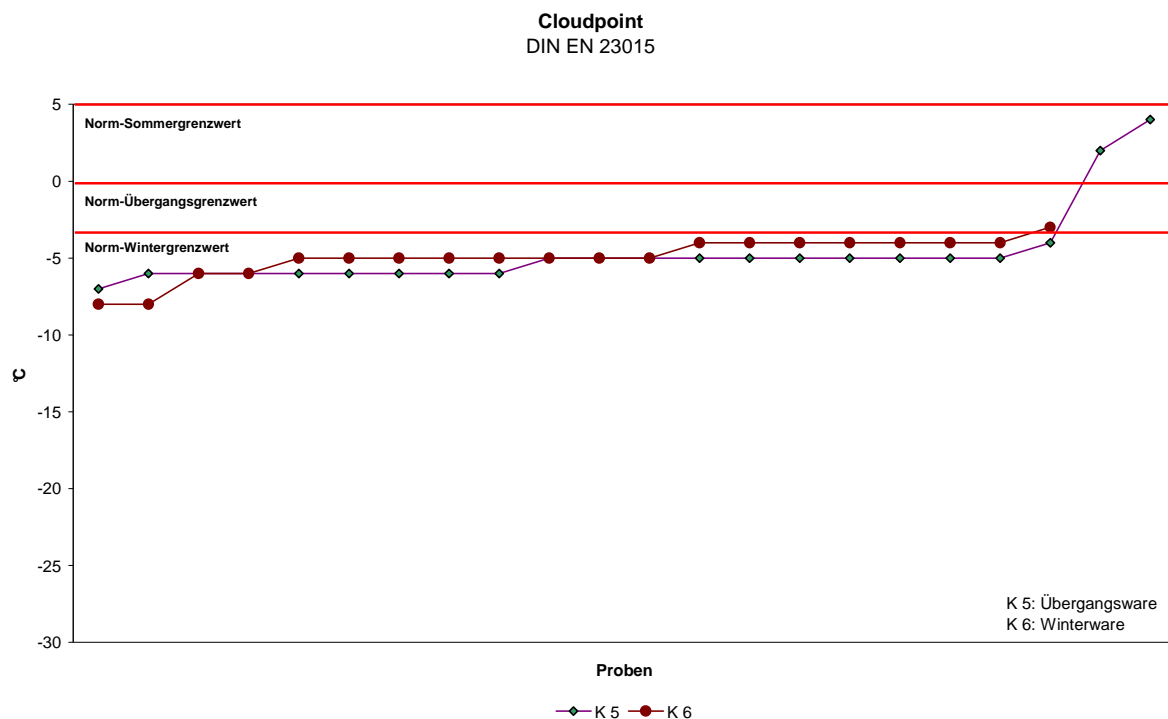
7,4 °C

2,4 °C

-0,6 °C

2,4 °C

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 November 2012, also mit Veröffentlichung der DIN EN 14214:2012, ist der Cloudpoint Bestandteil der Anforderung für Biodiesel als Blendkomponente. Wie bereits oben beschrieben, wurde der Cloudpoint seit Kampagne 5 zusätzlich bestimmt. Da in Kampagne 5 noch die DIN EN 14214:2010 galt, die den Cloudpoint nicht beinhaltet, galt zu diesem Zeitpunkt auch kein Grenzwert. Erst mit Erscheinen der DIN EN 14214:2012 gibt es für den Cloudpoint abhängig von der Jahreszeit unterschiedliche Grenzwerte. Das Diagramm zeigt, dass es keine Grenzwertüberschreitungen der DIN EN 14214 gibt.

Zusammenfassung

Das Qualitätsmanagementsystem der AGQM beinhaltet als wichtigen Baustein die regelmäßige Kontrolle der Produktqualität durch unangemeldete Beprobungen. Die in 2012 so erhaltenen Ergebnisse von 132 Proben wurden durch die Geschäftsstelle der AGQM ausgewertet; durch diese Maßnahme wird zum einen die Einhaltung der Vorgaben überwacht, zum anderen aber auch die Eigenkontrolle der Unternehmen unterstützt. Gleichzeitig stellen die über die Jahre gesammelten Werte die Grundlage einer weltweit einzigartigen Datenbasis für die Entwicklung der Biodieselqualität dar, die die kontinuierliche Verbesserung und Optimierung von Produktionsprozessen und Qualitätssicherungsmaßnahmen eindrucksvoll belegt.

Trotz der hervorragenden Leistungen unserer Mitglieder traten in einigen Fällen Grenzwert- und Normverletzungen auf. Die folgende Tabelle zeigt die Anzahl der Normverletzungen sowie der AGQM-Grenzwertverletzungen absolut und prozentual im Jahr 2012.

Parameter	Anzahl Normverletzungen (DIN EN 14214)	Norm-Verletzungen in % (DIN EN 14214)	Anzahl AGQM-Grenzwertverletzungen	AGQM-Grenzwert-Verletzungen in %
Estergehalt	1	0,8	-	-
Dichte (15 °C)	0	0	-	-
Schwefelgehalt	0	0	-	-
Wassergehalt	0	0	2	1,5
Gesamtverschmutzung	1	0,8	5	3,8
Oxidationsstabilität 110 °C	2	1,5	-	-
Säurezahl	0	0	-	-
Iodzahl	0	0	-	-
Glycerin/Glyceride	0	0	-	-
Alkaligehalt (Na + K)	0	0	-	-
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)	0	0	-	-
Phosphor-Gehalt	0	0	-	-
Linolensäure	0	0	-	-
CFPP	1	0,8	0	0
Cloudpoint	0	0	-	-



Nach Auswertung aller 132 untersuchten Proben erfüllen unter Berücksichtigung der jeweiligen Präzision der Prüfmethode 129 Proben und damit fast 98 % die Anforderungen der DIN EN 14214. Lediglich 3 Proben konnten in einem oder mehreren Parametern die Anforderung der DIN EN 14214 nicht erreichen.

Die AGQM hat für die Parameter Wassergehalt, Gesamtverschmutzung und CFPP strengere Grenzwerte als von der Norm gefordert eingeführt. Das Ergebnis zeigt, dass es für die Biodieselproduzenten in Deutschland prinzipiell kein Problem darstellt, auch diese strengeren Anforderungen einzuhalten. Dennoch gab es beim Wassergehalt in zwei Fällen und bei der Gesamtverschmutzung in fünf Fällen Überschreitungen des AGQM-Grenzwertes. In allen diesen Fällen wurden die Fehlerquellen identifiziert und erfolgreich erforderliche Korrekturmaßnahmen ergriffen, wie die Untersuchungen der nachfolgenden Kampagnen belegen.

Für die Automobil- und Zulieferindustrie ist es besonders wichtig, dass der Biodiesel eine möglichst geringe Alkali- und Erdalkalikonzentration hat, da diese Elemente mit freien Fettsäuren Seifen bilden und es dadurch zu Filterverstopfungen und zum Verkleben der Einspritzpumpen und Düsenadeln kommt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Aschebildung: besonders Natrium lagert sich auf der Oberfläche von Partikelfiltern und Oxidationskatalysatoren ab und verringert so die Wirksamkeit und Lebensdauer der Systeme. Auch ein zu hoher Phosphorgehalt kann zu Schäden führen. Phosphor ist ein typisches Katalysatorgift, das die Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen irreversibel stören kann. Das Ergebnis der Beprobung zeigt, dass die Messwerte weit unterhalb der Normgrenzwerte liegen und somit die Alkali- und Erdalkali- sowie die Phosphorkonzentrationen vollkommen unbedenklich sind.

Das Gesamtergebnis der Beprobung der Hersteller- und Lagerbetreiber im Jahr 2012 belegt erneut eindrucksvoll das hohe Qualitätsniveau der AGQM-Mitglieder.



Anhang

Tabelle 1: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter der Proben aus den Kampagnen 1 – 5 gemäß DIN EN14214:2010

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	Normgrenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Estergehalt	DIN EN 14103	2003	% (m/m)	96,5	-	94,7	-
Dichte 15 °C	DIN EN ISO 12185	1997	kg/m ³	860	900	85 9,7	900,3
Schwefelgehalt (UV)	DIN EN ISO 20846	2004	mg/kg	-	10,0	-	11,3
Wassergehalt K.-F.	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	500	-	591
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1998 ³	mg/kg	-	24	-	32
Oxidationsstabilität 110 °C	DIN EN 14112	2003	h	6,0	-	4,9	-
Säurezahl	DIN EN 14104	2003	mg KOH/g	-	0,50	-	0,54
Iodzahl	DIN EN 14214 Anh.	2010	g Iod/100g	-	120	-	124
Iodzahl	DIN EN 14111	2003	g Iod/100g	-	120	-	123
Linolensäuregehalt	DIN EN 14103	2003	% (m/m)	-	12,0	-	14,2
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	2003	% (m/m)	-	0,02	-	0,032
Monoglycerid-Gehalt		2003	% (m/m)	-	0,80	-	0,94
Diglycerid-Gehalt		2003	% (m/m)	-	0,20	-	0,24
Triglycerid-Gehalt		2003	% (m/m)	-	0,20	-	0,26
Gesamtglycerin-Gehalt		2003	% (m/m)	-	0,25	-	0,31
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Natriumgehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Kaliumgehalt		2006	mg/kg	-			
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Calciumgehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Magnesiumgehalt		2006	mg/kg	-			
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	2003	mg/kg	-	4,0	-	4,5
CFPP	DIN EN 116	1997	°C	vom 15.04. bis 30.09. vom 01.10. bis 15.11 vom 16.11. bis 28/29.02 vom 01.03. bis 14.04	0 -10 -20 -10	- - - -	1,5 -7,9 -17,3 -7,9
Cloudpoint	DIN EN 23015	1994	°C	-	-	--	-

³ 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



Tabelle 2: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter der Proben aus der Kampagne 6 gemäß DIN EN 14214:2012

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	Normgrenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Estergehalt	DIN EN 14103	2011	% (m/m)	96,5	-	94,0	-
Dichte 15 °C	DIN EN ISO 12185	1997	kg/m ³	860	900	85 9,7	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 ⁴	mg/kg	-	24	-	32
Oxidationsstabilität 110 °C	DIN EN 14112	2003	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
Iodzahl	DIN EN 14111	2003	g Iod/100g	-	120	-	123
Linolensäuregehalt	DIN EN 14103	2011	% (m/m)	-	12,0	-	14,9
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	2011	% (m/m)	-	0,02	-	0,026
Monoglycerid-Gehalt		2011	% (m/m)	-	0,70	-	0,82
Diglycerid-Gehalt		2011	% (m/m)	-	0,20	-	0,24
Triglycerid-Gehalt		2011	% (m/m)	-	0,20	-	0,27
Gesamtglycerin-Gehalt		2011	% (m/m)	-	0,25	-	0,28
Alkaligehalt (Na + K)	DIN EN 14538	2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Natriumgehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Kaliumgehalt		2006	mg/kg	-		-	
Erdalkaligehalt (Ca + Mg)		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Calciumgehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Magnesiumgehalt		2006	mg/kg	-		-	
Phosphorgehalt	DIN EN 14107	2003	mg/kg	-	4,0	-	4,5
CFPP	DIN EN 116	1997	°C	vom 15.04. bis 30.09. vom 01.10. bis 15.11 vom 16.11. bis 28/29.02 vom 01.03. bis 14.04	0 -10 -20 -10	- - - -	1,5 -7,9 -17,3 -7,9
Cloudpoint	DIN EN 23015	1994	°C	vom 15.04. bis 30.09. vom 01.10. bis 15.11 vom 16.11. bis 28/29.02 vom 01.03. bis 14.04	5 0 -3 0	- - - -	7,4 2,4 -0,6 2,4

⁴ 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