

Biodieselqualität in Deutschland

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

2019



Projektleitung und Bericht:

Maren Dietrich

Durchführung der Analytik:

ASG Analytik-Service GmbH

Trentiner Ring 30

86356 Neusäß



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Durchführung der Beprobung	3
3	Qualitätsanforderungen	4
4	Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung.....	6
4.1	Fettsäuremethylestergehalt.....	7
4.2	Dichte bei 15 °C	8
4.3	Schwefelgehalt	9
4.4	Wassergehalt.....	10
4.5	Gesamtverschmutzung.....	12
4.6	Oxidationsstabilität	14
4.7	Säurezahl	15
4.8	Iodzahl	16
4.9	Mono-, Di-, und Triglyceride, freies Glycerin	18
4.10	Alkali- (Natrium + Kalium) und Erdalkalimetalle (Calcium + Magnesium)	22
4.11	Phosphor-Gehalt	24
4.12	Gehalt an Linolensäuremethylester	25
4.13	Cold Filter Plugging Point (CFPP)	26
4.14	Cloudpoint (CP)	27
	Zusatzkampagnen	29
5	Zusammenfassung der Ergebnisse	30
6	Anhang.....	32
6.1	Grenzwerte und Bestimmungsmethoden.....	32
6.2	Abkürzungsverzeichnis.....	35

1 Einleitung

Mit Blick auf die aktuellen Diskussionen zum Klimawandel und den Green Deal der Europäischen Kommission, nach dem die EU bis 2050 klimaneutral werden soll, nimmt die Bedeutung von Biokraftstoffen für die Dekarbonisierung des Verkehrssektors weiter zu.

Biodiesel oder auch FAME (Fettsäuremethylester) wird in den Mitgliedstaaten der europäischen Union über eine Beimischung zu Dieselmotorkraftstoff eingesetzt, um CO₂-Emissionen und den Einsatz von fossilen Energieträgern zu reduzieren. In Deutschland sind Beimischungen von bis zu 7 % (B7) erhältlich. Die europäische Norm EN 14214 beschreibt die qualitativen Anforderungen, die ein Biodiesel erfüllen muss, um ihn als einsatzfähiges Produkt vermarkten zu können.

Die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) wurde 1999 von deutschen Biodieselherstellern und -händlern gegründet, um die Qualitätsansprüche der deutschen Norm DIN EN 14214 sicher zu erfüllen und hat sich in den letzten 20 Jahren zu einer der wichtigsten Institutionen im Bereich der Förderung und Überwachung der Biodieselqualität in Deutschland und zunehmend im europäischen Ausland entwickelt.

Der vorliegende Qualitätsbericht fasst die Ergebnisse der unangekündigten Beprobungen zusammen, welche die AGQM als Qualitätssicherungsmaßnahme mehrmals pro Jahr bei ihren Mitgliedern durchführt. Die Probenahme bei den Mitgliedsunternehmen erfolgt ohne vorherige Ankündigung. So wird sichergestellt, dass die Ergebnisse dem realen Betrieb der Hersteller und Lagerbetreiber entsprechen. Der Bericht bezieht sich auf die durchgeführten Kampagnen im Jahr 2019.

2 Durchführung der Beprobung

Im Qualitätsmanagement-System (QM-System) der AGQM ist festgelegt, dass bei den Mitgliedern mindestens dreimal im Jahr eine unangekündigte Beprobung durchgeführt wird. Seit 2017 müssen alle Mitglieder, bei denen in einer Hauptkampagne eine Auffälligkeit (Verletzung eines Grenzwertes oder Ablehnungsgrenzwertes) festgestellt wurde, an einer Zusatzkampagne teilnehmen.

Die Probenahmen und Analysen werden durch ein unabhängiges für die Biodieselanalytik akkreditiertes Labor durchgeführt.

Im Jahr 2019 wurden Proben an 16 Produktionsstätten und zwei Lagern entnommen. Es wurde jeweils eine Kampagne in der Winter-, Übergangs- und Sommerzeit durchgeführt, da im nationalen Anhang

NB der DIN EN 14214 für die beiden Parameter Cloudpoint und CFPP unterschiedliche Grenzwerte für die Jahreszeiten festgelegt sind. Jeder Mitgliedsstaat kann diese Grenzwerte individuell festlegen, da sich die klimatischen Bedingungen teilweise stark unterscheiden.

Die Zeiträume der Beprobungen waren:

K1:	14. Januar bis 25. Januar	Winterware
K2:	13. Mai bis 24. Mai	Sommerware
K3:	07. Oktober bis 18. Oktober	Übergangsware

Insgesamt wurden 54 Proben in den Hauptkampagnen und 5 Proben in den daraus resultierenden Zusatzkampagnen entnommen und analysiert. Bei jeder Probenahme werden drei Muster abgefüllt. Ein Muster dient der Analyse, die beiden anderen dienen als potenzielle Schiedsproben.

Die Analysenergebnisse werden von der Geschäftsstelle der AGQM ausgewertet und die Mitgliedsunternehmen anschließend über das Ergebnis informiert. Bei Zweifeln am Analysenergebnis, kann das Mitgliedsunternehmen ein Schiedsverfahren beantragen. Dafür wird vom Mitglied ein für die Biodieselanalytik akkreditiertes unabhängiges Prüflabor benannt. Als Schiedsprobe wird 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.

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.

3 Qualitätsanforderungen

Grundsätzlich gelten die Anforderungen der Qualitätsnorm DIN EN 14214. Im QM-System der AGQM ist verankert, dass im Zuge der Beprobung alle Qualitätsparameter, die in der gesetzlichen Vorgabe der 36. BImSchV (Bundesimmissionsschutzverordnung) zum Nachweis der Biokraftstoffeigenschaften aufgeführt sind, untersucht werden. Für die Analysen wird jeweils die gültige Version der DIN EN 14214

zugrunde gelegt. Im Jahr 2019 entsprachen die geforderten Normgrenzwerte sowie die zugehörigen, aus der Präzision der jeweiligen Methode resultierenden, Ablehnungsgrenzwerte der DIN EN 14214:2012+A1:2014 bzw. der DIN EN 14214:2012+A2:2019. Im Anhang sind in Tabelle 1: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter gemäß DIN EN 14214:2014. 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. Im Anhang Tabelle 2: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter gemäß QM-System der AGQM. sind die AGQM-Grenzwerte für diese Parameter aufgeführt. Für den Parameter Wassergehalt wurden in den AGQM-Richtlinien auch gesonderte Grenzwerte für Lagerbetreiber definiert. Da im Jahr 2019 nur 1 Lagerbetreiber mit zwei Lagern beprobt wurde, werden die Ergebnisse in der grafischen Darstellung für den Wassergehalt nicht gezeigt um die Anonymität des Unternehmens zu wahren.

Darüber hinaus zeigt die Marktentwicklung der letzten Jahre, dass zur Verbesserung der Treibhausgasbilanz und Unterstützung des Kreislaufwirtschaftsgedankens zunehmend alternative Rohstoffe zur Produktion von Biodiesel, z.B. Altspeiseöle und -fette sowie Fettsäuren eingesetzt werden.

Begründet in der Beschaffenheit der Rohstoffe weisen diese Produkte teilweise Abweichungen in der Qualität gegenüber der DIN EN 14214 auf. Biodiesel aus alternativen Rohstoffen wird in der Regel ausschließlich 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. Auch Hersteller von Biodiesel aus diesen alternativen Kraftstoffen zählen zum Kreis der Mitglieder der AGQM. Deshalb wurde im Herbst 2017 ein gesondertes Kapitel für Blendkomponenten für Biodiesel im QM-System implementiert, in dem spezielle AGQM-Grenzwerte für die Parameter Schwefelgehalt, CFPP und Cloudpoint aufgenommen wurden. Diese drei Parameter werden stark von der Fettsäurezusammensetzung bzw. Verunreinigungen im Rohstoff bestimmt und lassen sich im Herstellungsprozess kaum beeinflussen. Beantragt ein Produzent bei der AGQM eine entsprechende Ausnahmeregelung, werden als einzuhaltende Grenzwerte nicht die Werte der DIN EN 14214, sondern die spezifischen Grenzwerte (s. Anhang Tabelle 3) für Blendkomponenten zur

Beurteilung herangezogen. In den Diagrammen sind die entsprechenden Proben mit einem X gekennzeichnet.

4 Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der unangekündigten Beprobungen bei den AGQM-Mitgliedsunternehmen grafisch dargestellt. Für jeden Parameter werden die geltenden Grenzwerte und Ablehnungsgrenzwerte aufgeführt und es erfolgt eine Einordnung des Parameters hinsichtlich des Einflusses auf die Produktqualität.

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 durch eine rote Linie dargestellt. Zollrechtlich, aber auch bzgl. der Vergabe von Sanktionspunkten nach dem QM-System, sind die Ablehnungsgrenzwerte entscheidend.

In den Diagrammen der Parameter Gesamtverschmutzung und Wassergehalt sind zusätzlich der verschärfte AGQM-Grenzwert und der AGQM-Ablehnungsgrenzwert dargestellt. Die Diagramme der Parameter Schwefelgehalt, CFPP und Cloudpoint wurden um die spezifischen Grenzwerte und Ablehnungsgrenzwerte für Blendkomponenten für Biodiesel ergänzt.

4.1 Fettsäuremethylestergehalt

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

Der Fettsäuremethylestergehalt, kurz Estergehalt, liefert Informationen über die Reinheit des Biodiesels. Je nach Rohstoffbeschaffenheit und Reaktionsführung können Nebenprodukte im Endprodukt vorliegen, die den Estergehalt herabsetzen. Er wird gaschromatographisch bestimmt und als Summe aller Fettsäuremethylester von C6:0 bis C24:1 in Massenprozent [% (m/m)] angegeben. Die EN 14214 fordert einen Estergehalt von mindestens 96,5 % (m/m). Ein nach der Umesterung destilliertes Endprodukt weist grundsätzlich einen höheren Estergehalt auf, da unerwünschte Stoffe so abgetrennt werden können.

In Abbildung 1 ist zu sehen, dass alle untersuchten Proben den Normgrenzwert für den Estergehalt einhalten. 95 % der Proben haben einen Estergehalt von über 97,9 % (m/m).

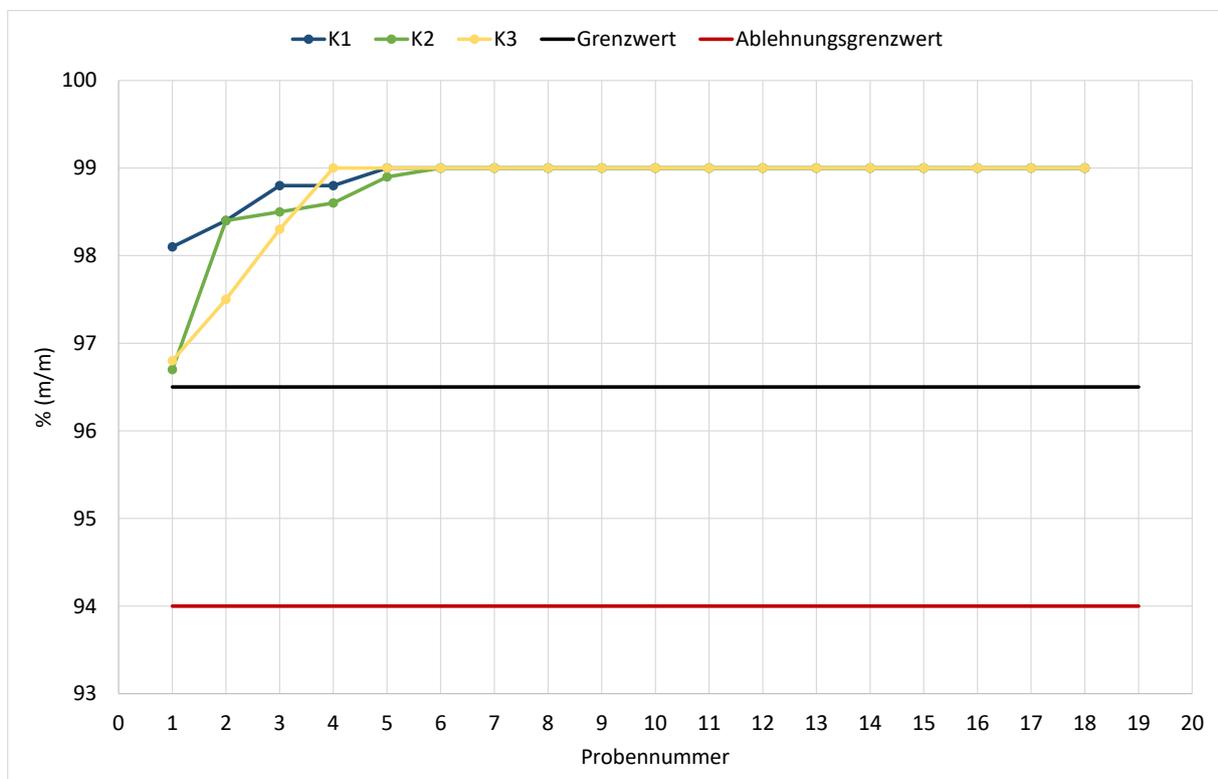


Abbildung 1: Fettsäuremethylestergehalt nach DIN EN 14103.

4.2 Dichte bei 15 °C

Prüfmethode:	DIN EN ISO 12185:1997
Grenzwert DIN EN 14214:	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 setzt z. B. die Dichte herab.

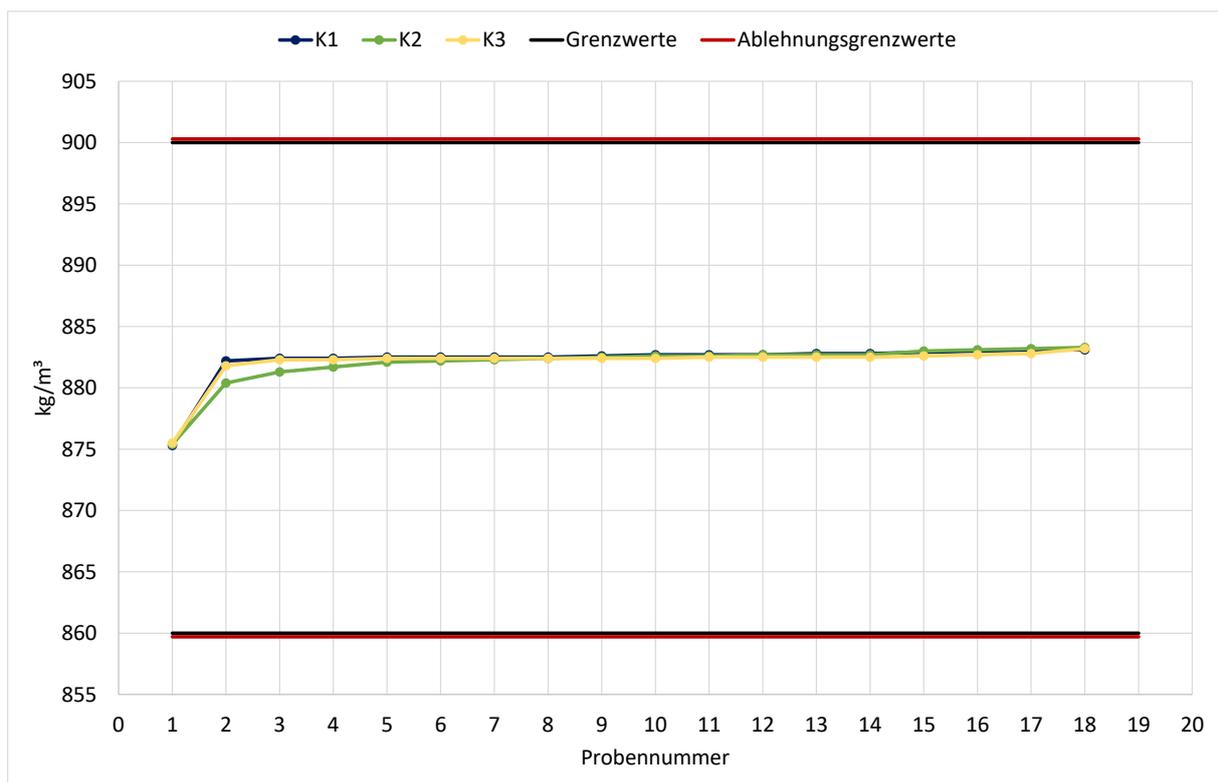


Abbildung 2: Dichte bei 15 °C nach DIN EN ISO 12185.

In Abbildung 2 ist die Dichte der analysierten Proben dargestellt. Alle Proben halten den von der Norm geforderten Dichtebereich ein. 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, was auf den Einsatz anderer Rohstoffe zurückzuführen ist.

4.3 Schwefelgehalt

Prüfmethode:	DIN EN ISO 20846:2011
Grenzwert DIN EN 14214:	max. 10 mg/kg
Ablehnungsgrenzwert:	max. 11,3 mg/kg
AGQM-Grenzwert für Blendkomponenten für Biodiesel:	max. 13 ppm
AGQM-Ablehnungsgrenzwert für Blendkomponenten für Biodiesel:	max. 14,5 ppm

Schwefel ist schon in den zur Biodieselherstellung verwendeten Rohstoffen enthalten. 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.

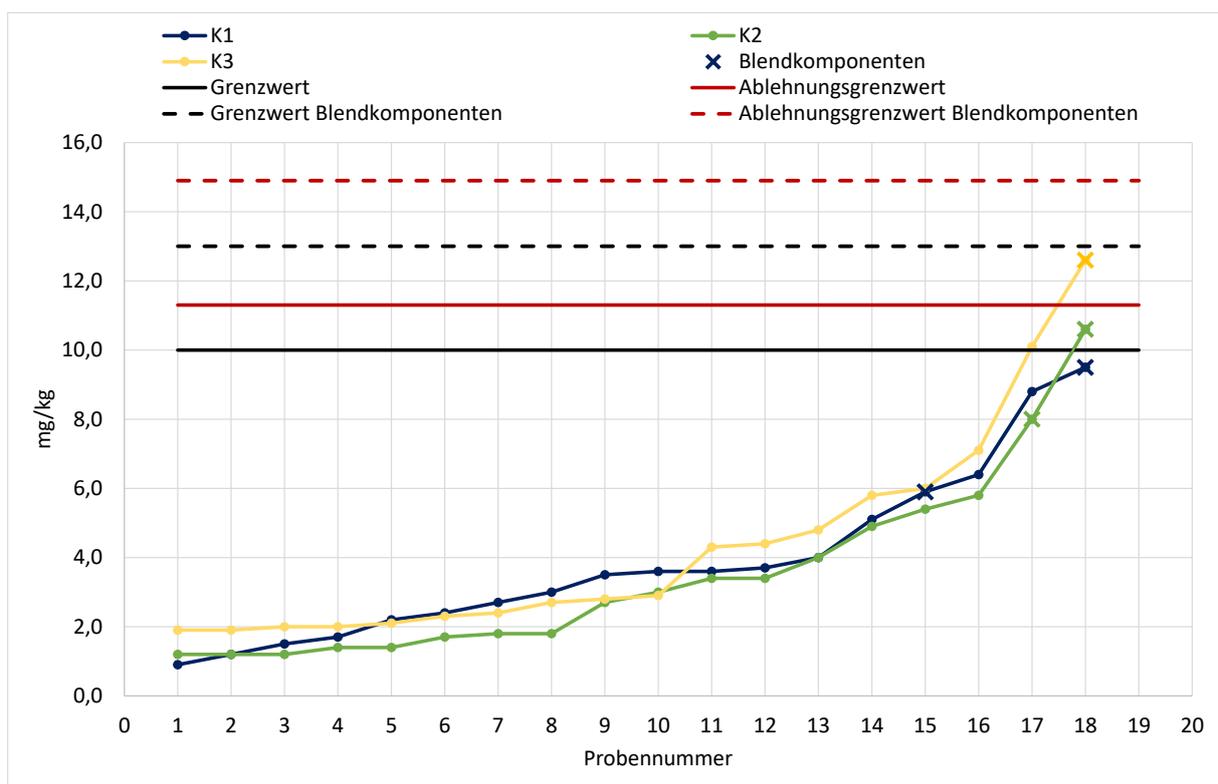


Abbildung 3: Schwefel-Gehalt nach DIN EN ISO 20846.

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, werden die geforderten Grenzwerte von nahezu allen Proben eingehalten. Nur eine Probe überschreitet in K3 den Grenzwert (10 mg/kg) mit 10,1 mg/kg geringfügig innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (11,3 mg/kg). Die mit einem X gekennzeichneten Proben sind

Blendkomponenten für Biodiesel, für die laut QM-System Punkt 2.1.1 abweichende Grenzwerte gelten. Alle Proben von Blendkomponenten für Biodiesel lagen innerhalb des spezifischen Grenzwertes. 95 % der Proben (ohne Blendkomponenten für Biodiesel) haben einen Schwefelgehalt unter 6,82 mg/kg.

4.4 Wassergehalt

<i>Prüfmethode:</i>	<i>DIN EN ISO 12937:2002</i>
<i>Grenzwert DIN EN 14214:</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>Informativ:</i>	
<i>Grenzwert AGQM:</i>	<i>max. 300 mg/kg für Lagerbetreiber,</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>max. 370 mg/kg</i>

Biodiesel kann bis zu 1500 mg Wasser/kg Biodiesel physikalisch lösen, da er eine höhere Polarität als Kraftstoffe auf Kohlenwasserstoffbasis besitzt. In fast allen Herstellungsprozessen ist eine Wasserwäsche enthalten, deshalb 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 sehr wasserhaltigem Biodiesel das darin gelöste Wasser ausfallen kann. Im Winter können 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, bzw. 300 mg/kg ab Lager.

In Abbildung 4 sind die Werte für den Wassergehalt dargestellt. Es ist zu sehen, dass alle untersuchten Proben deutlich unterhalb des Normgrenzwertes liegen. Bis auf eine Probe in K3 liegen auch alle Werte innerhalb des AGQM-Grenzwertes für Hersteller.

In Kampagne 3 überschreitet eine Probe den AGQM-Grenzwert für Hersteller (220 mg/kg) mit 290,5 mg/kg außerhalb des AGQM-Ablehnungsgrenzwertes (280 mg/kg). Das Unternehmen hatte selbst eine technische Störung in der Destillationsanlage festgestellt und forderte deshalb keine

Schiedsanalyse. Es wurde ein Sanktionspunkt vergeben. In der daraus resultierenden Zusatzkampagne war das Mitglied unauffällig.

Um die Anonymität des einzigen beprobten Lagerbetreibers zu wahren, werden die Ergebnisse dieser Proben hier nicht dargestellt.

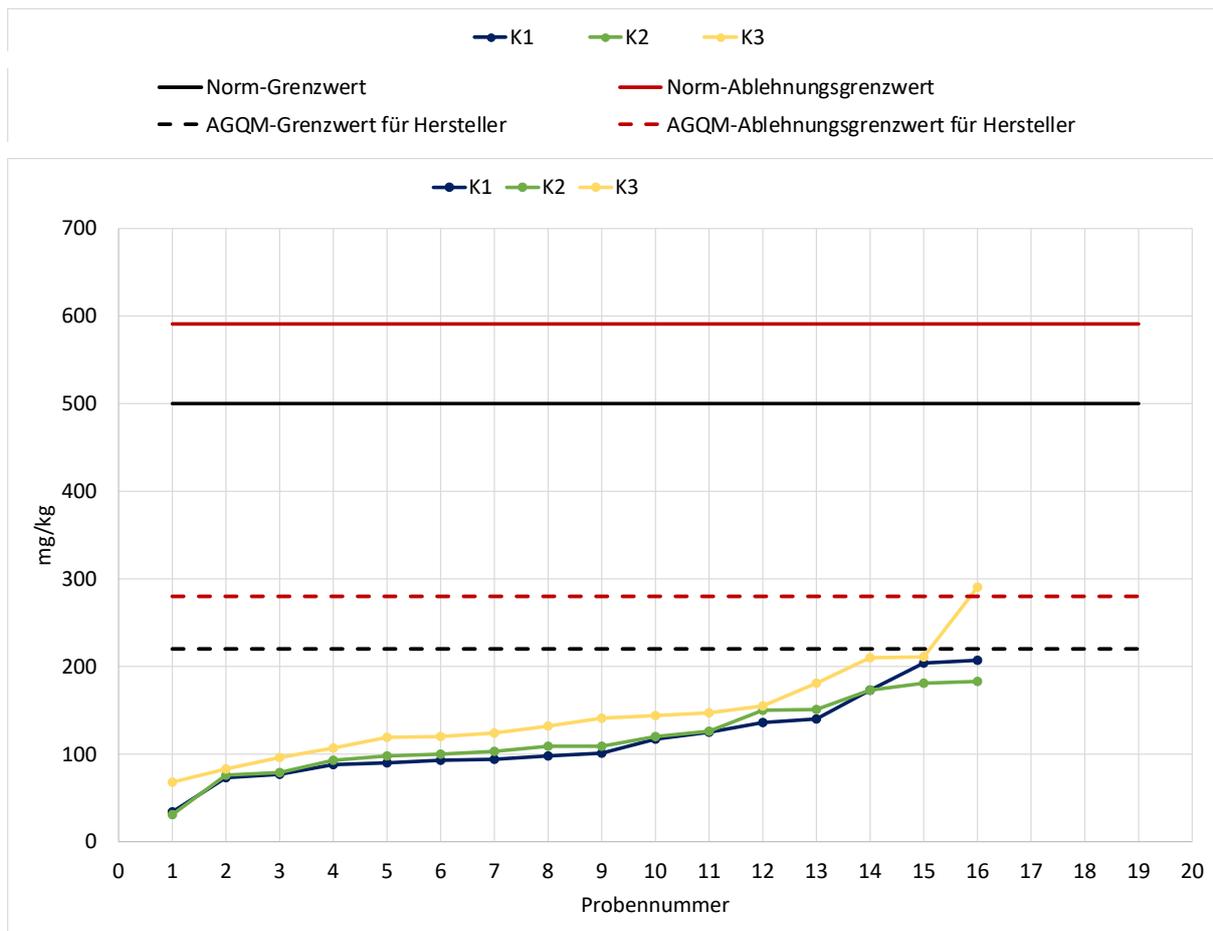


Abbildung 4: Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937.

4.5 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: *max. 24 mg/kg*

Ablehnungsgrenzwert: *max. 31 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 des Filters. 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.

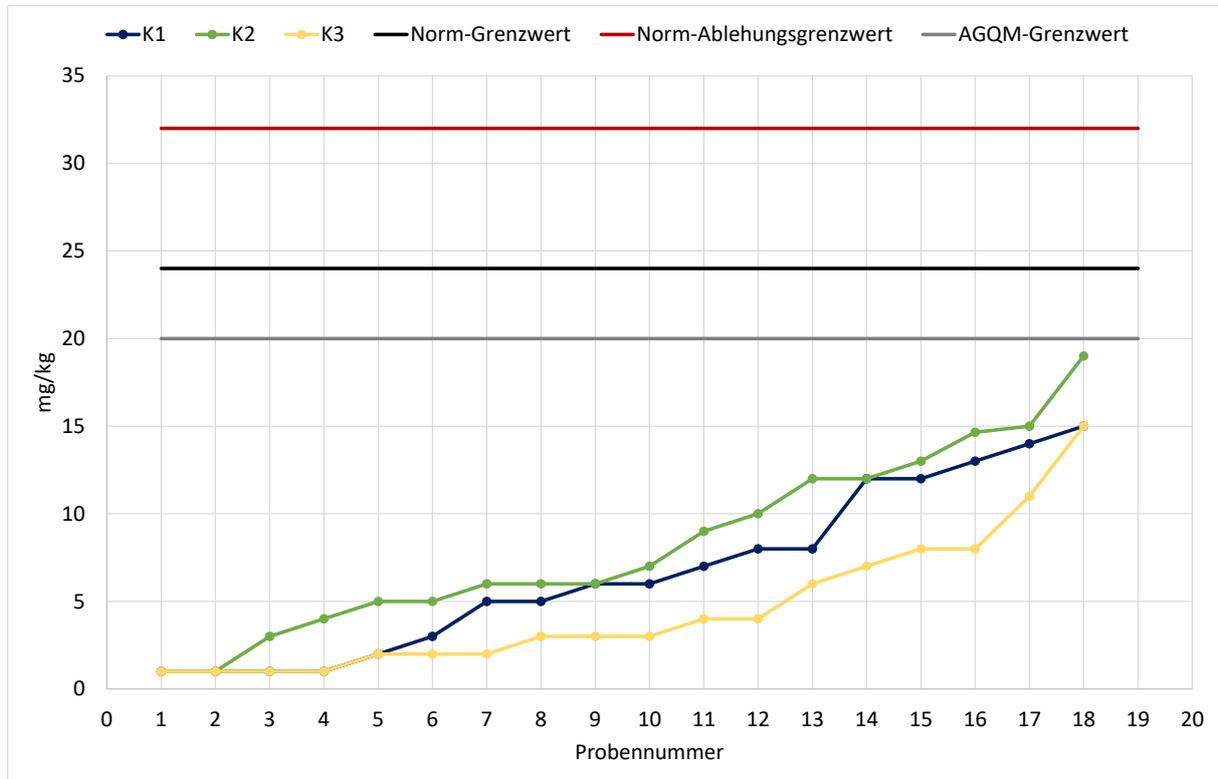


Abbildung 5: Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662.

Abbildung 5 zeigt, dass alle Proben den verschärften AGQM-Grenzwert für die Gesamtverschmutzung einhalten können.

4.6 Oxidationsstabilität

<i>Prüfmethode:</i>	<i>DIN EN 14112:2014</i>
<i>Grenzwert DIN EN 14214:</i>	<i>min. 8 h</i>
<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>	<i>min. 6,6 h</i>

In pflanzlichen Ölen und aus diesen hergestelltem Biodiesel sind natürliche Antioxidantien (z.B. Tocopherole) enthalten, die den Alterungsprozess verlangsamen. Zusätzlich werden auch 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-Webseite veröffentlicht.

Als Prüfmethode für die Oxidationsstabilität von 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 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 bzw. Oxidationsstabilität bezeichnet. Die DIN EN 14214 fordert eine minimale Oxidationsstabilität von 8 Stunden.

In Abbildung 6 sind die Oxidationsstabilitäten der untersuchten Proben dargestellt. Bis auf eine Probe erfüllen alle Proben die Anforderungen der Norm. In Kampagne 3 unterschreitet eine Probe den Grenzwert (8,0 h) mit 7,85 h innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (6,6 h). 95 % der Proben haben eine Oxidationsstabilität über 8,4 h.

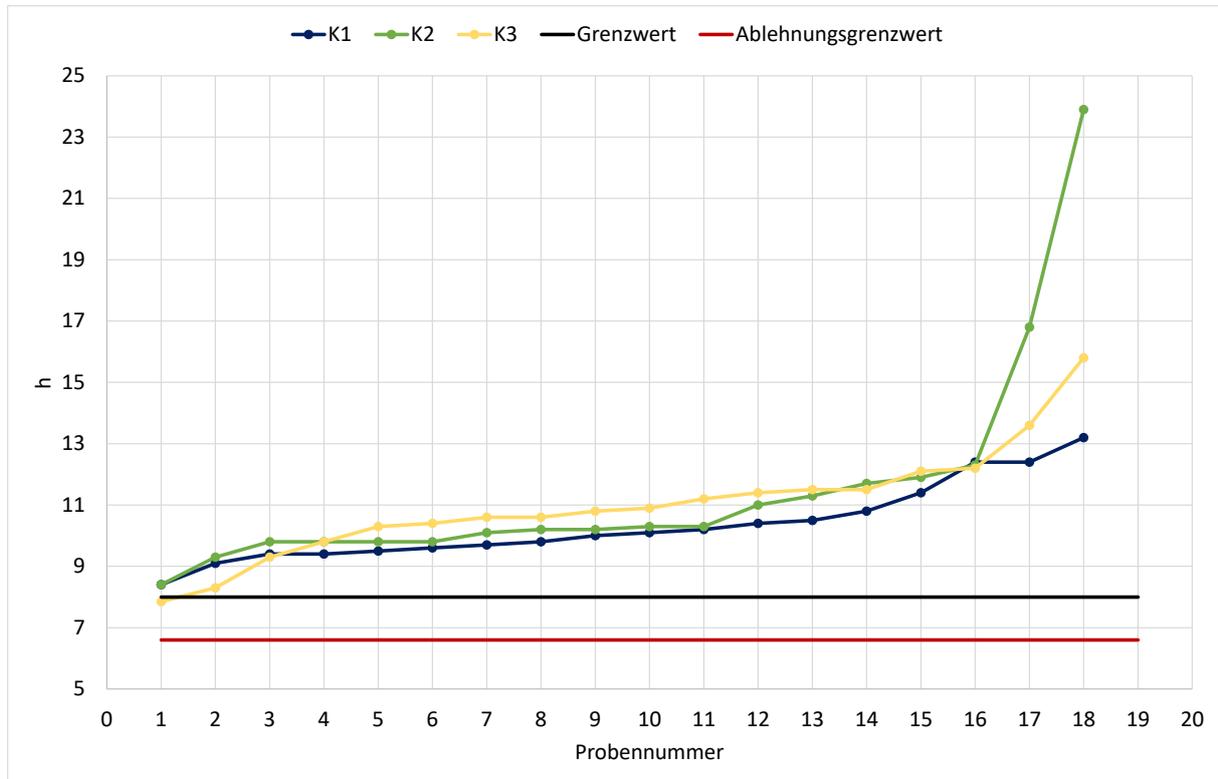


Abbildung 6: Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112.

4.7 Säurezahl

Prüfmethode:	DIN EN 14104:2003
Grenzwert DIN EN 14214:	max. 0,50 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. Im Herstellungsprozess werden durch Waschen mit anorganischen Säuren geringe Rückstände an Alkalimetallseifen gespalten. 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 0,50 mg KOH/g gefordert.

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

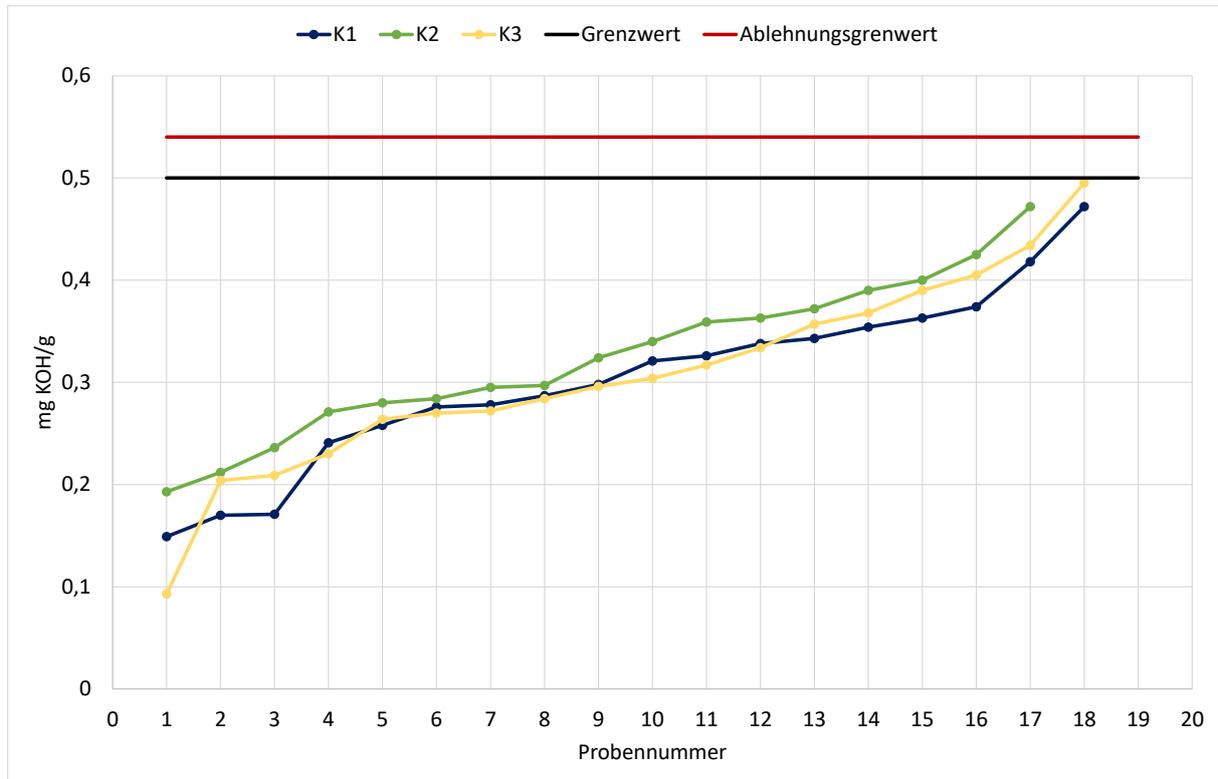


Abbildung 7: Säurezahl nach DIN EN 14104.

4.8 Iodzahl

Prüfmethode:	DIN EN 16300:2012
Grenzwert DIN EN 14214:	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 DIN EN 14214 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.

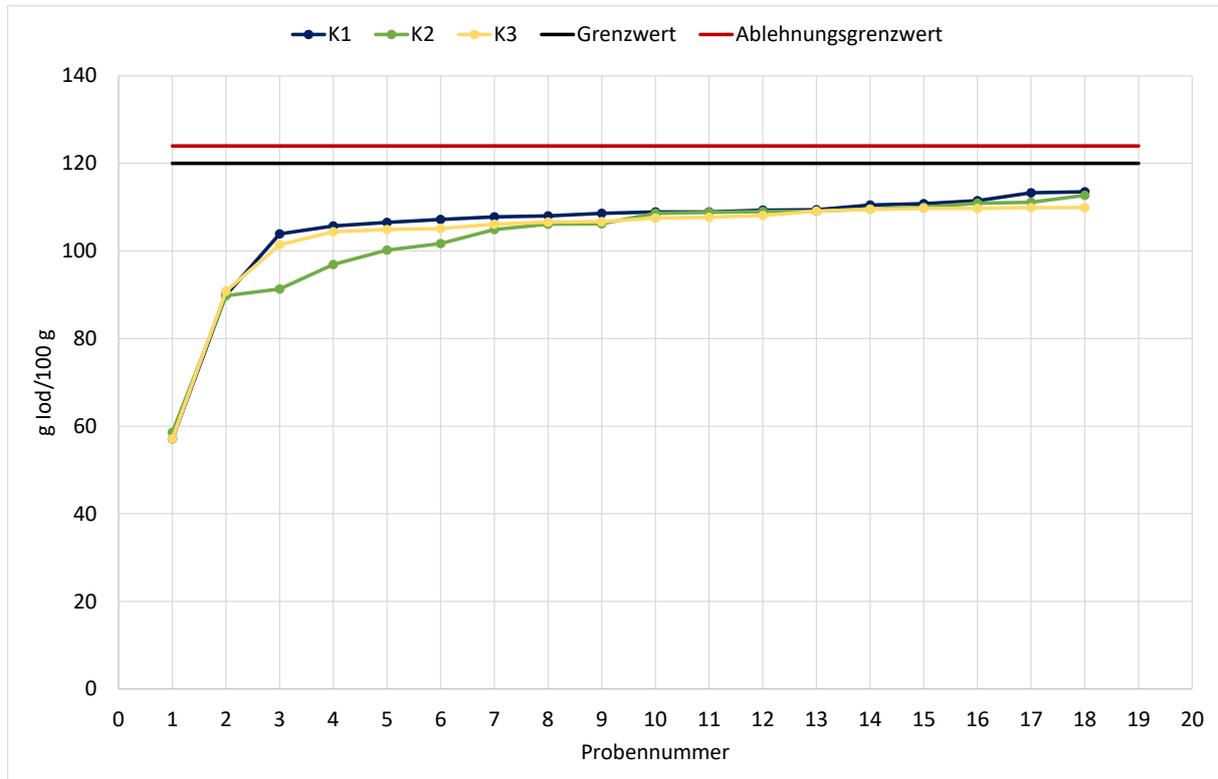


Abbildung 8: Iodzahl nach DIN EN 16300.

In Abbildung 8 sind die Ergebnisse für die Iodzahl aufgetragen. Alle untersuchten Proben liegen unterhalb des Normgrenzwertes. Drei Proben zeigen ganzjährig Iodzahlen unter 60 g Iod/100g Biodiesel, was auf den eingesetzten Rohstoff zurückzuführen ist.

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

Prüfmethode: DIN EN 14105:2011

Monoglyceride

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

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

Diglyceride

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

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

Triglyceride

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

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

Freies Glycerin

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

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

Bei der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol entstehen neben dem Hauptprodukt (Fettsäuremethylester) auch unterschiedliche Gehalte an Nebenprodukten (Mono- und Diglyceride, freies Glycerin). Außerdem findet sich im Reaktionsgemisch 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 Gehaltes 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.

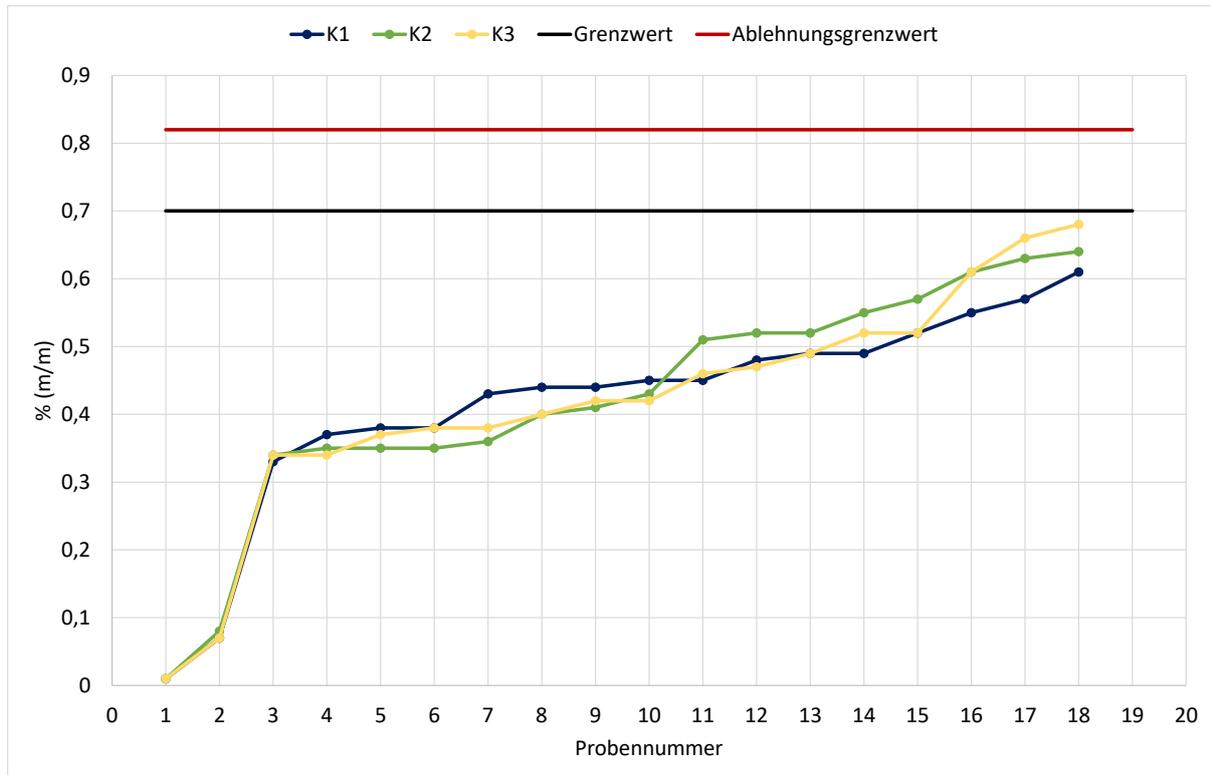


Abbildung 9: Monoglyceride nach DIN EN 14105.

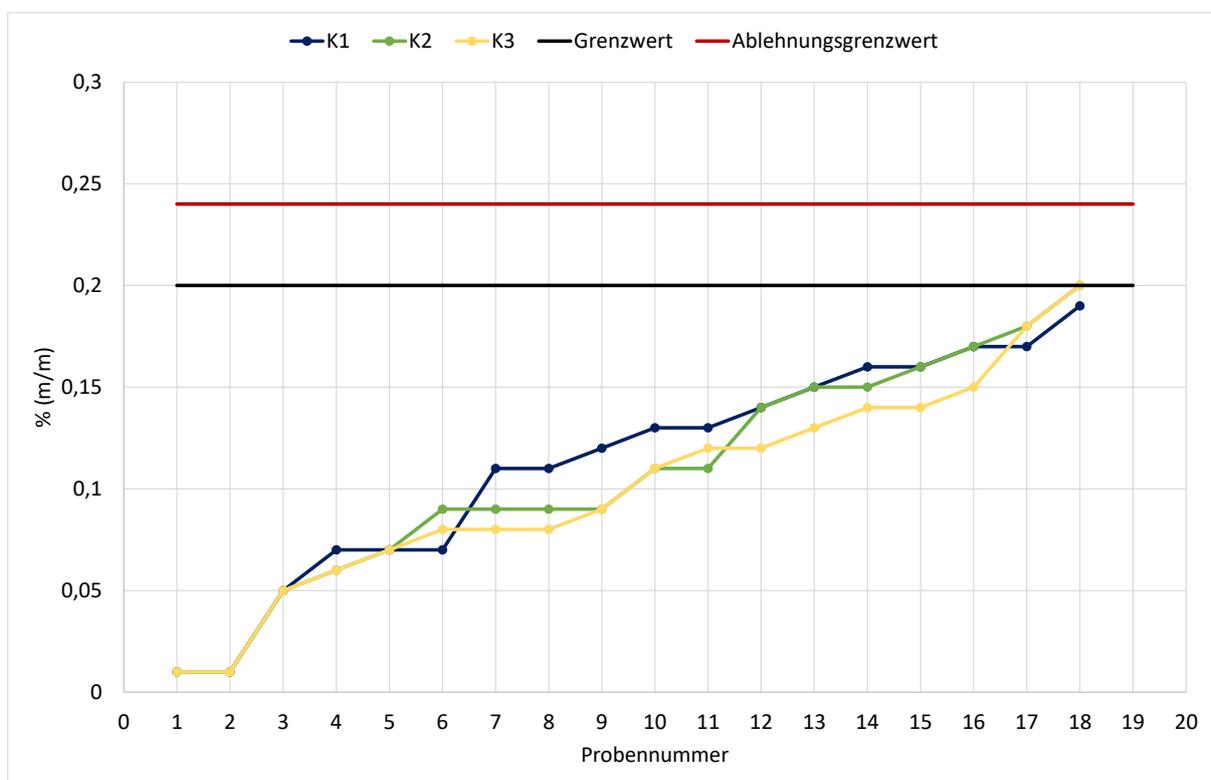


Abbildung 10: Diglyceride nach DIN EN 14105.

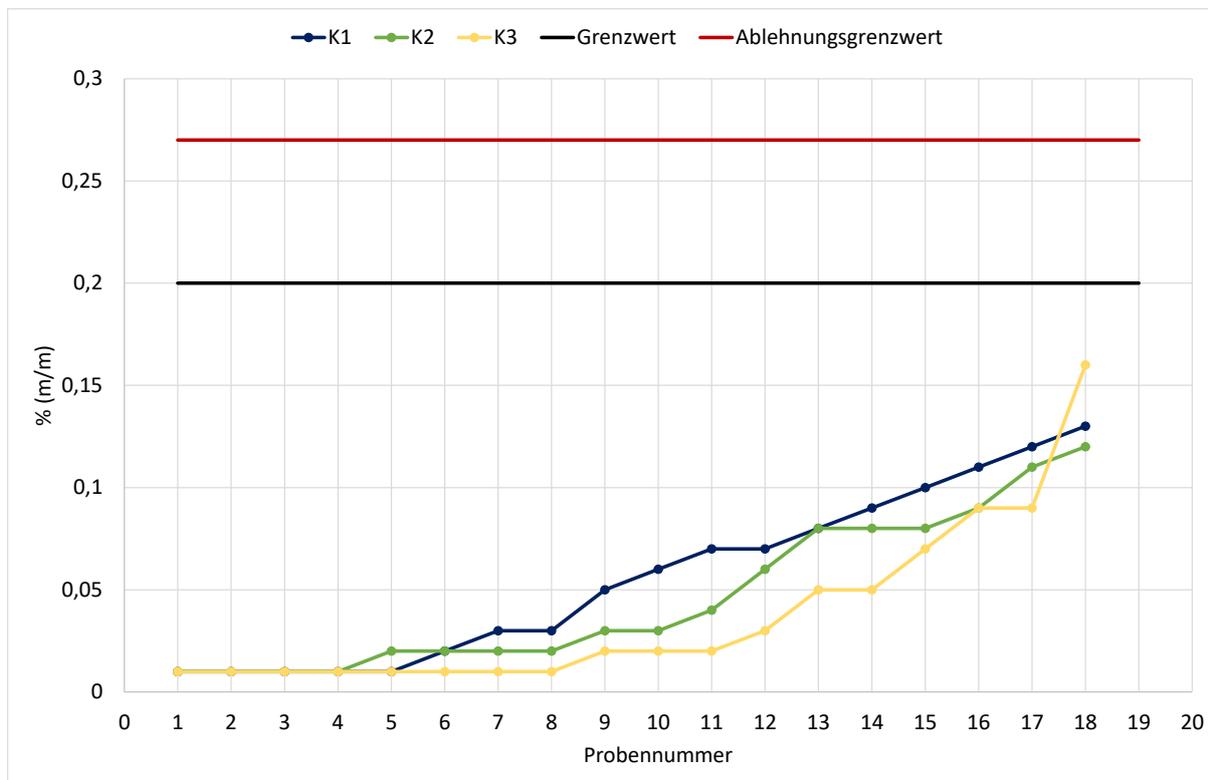


Abbildung 11: Triglyceride nach DIN EN 14105.

Die Abbildung 9 bis 11 zeigen die Ergebnisse zu den Untersuchungen für Mono-, Di- und Triglyceride. Alle Proben bewegen sich innerhalb der gesetzlichen Grenzwerte. Bei den Monoglyceriden zeigen einige Proben sogar Werte nahe 0,0 % (m/m) auf, was darauf schließen lässt, dass der Produktionsprozess einen Destillationsschritt beinhaltet.

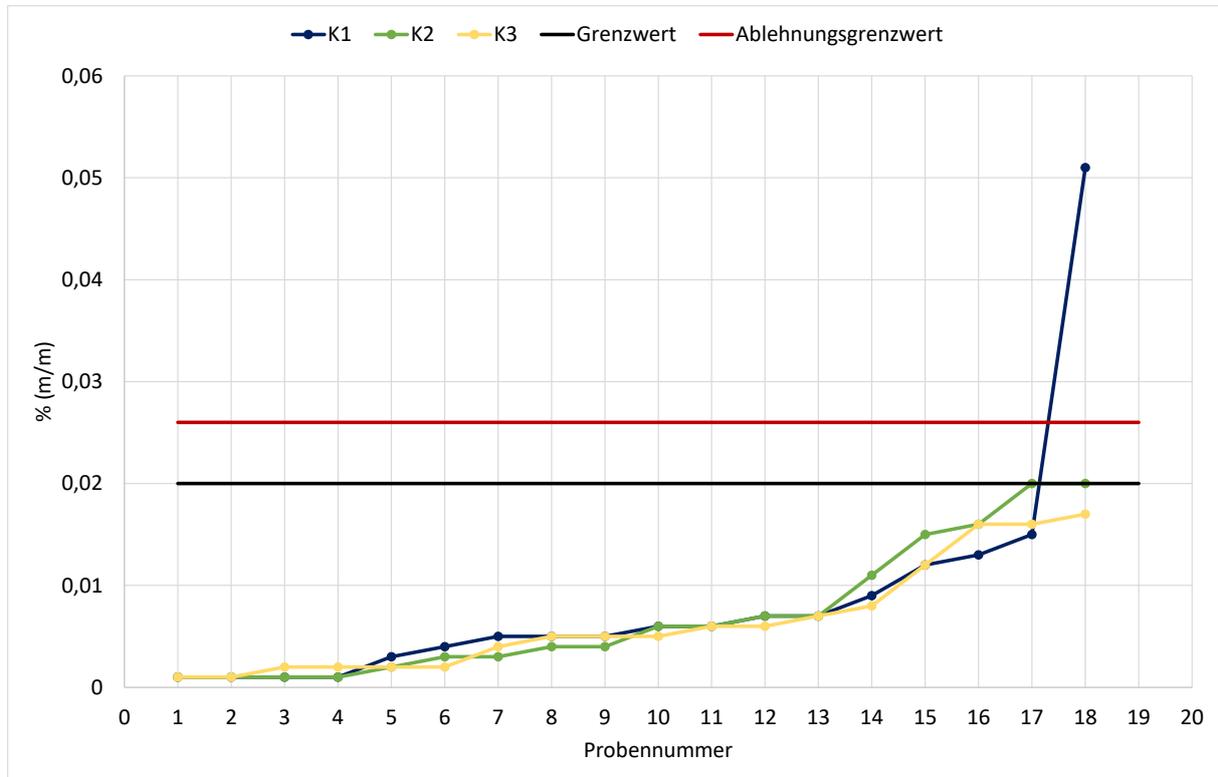


Abbildung 12: freies Glycerin nach DIN EN 14105.

In Abbildung 12 ist der Gehalt an freiem Glycerin dargestellt. Eine Probe in K1 überschreitet den Grenzwert (0,020 % (m/m)) mit 0,051 % (m/m) weit außerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (0,026 % (m/m)). Dieser Wert ist das Ergebnis einer Schiedsanalyse und das Mitglied erhielt für die Überschreitung einen Sanktionspunkt. Es wurden Maßnahmen ergriffen, sodass das Mitglied in den nächsten Kampagnen unauffällig war. Alle anderen Proben halten den Normgrenzwert ein.

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

Prüfmethode:	DIN EN 14538:2006
Grenzwert DIN EN 14214:	max. 5,0 mg/kg
Ablehnungsgrenzwert:	max. 6,1 mg/kg

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

Die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium werden entweder mit dem Rohstoff in den Prozess eingebracht oder können durch die Verwendung von nicht enthärtetem Leitungswasser 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.

Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen deutlich, dass die Biodieselhersteller sehr großen Wert auf niedrige Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen legen. Die Gehalte der Alkalimetalle Natrium und Kalium liegen bis auf drei Proben alle unterhalb von 2 mg/kg (Grenzwert max. 5 mg/kg), 95 % der Proben weisen Alkaligehalte unter 1,89 mg/kg auf. Die Gehalte der Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium liegen sogar deutlich unter der Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg.

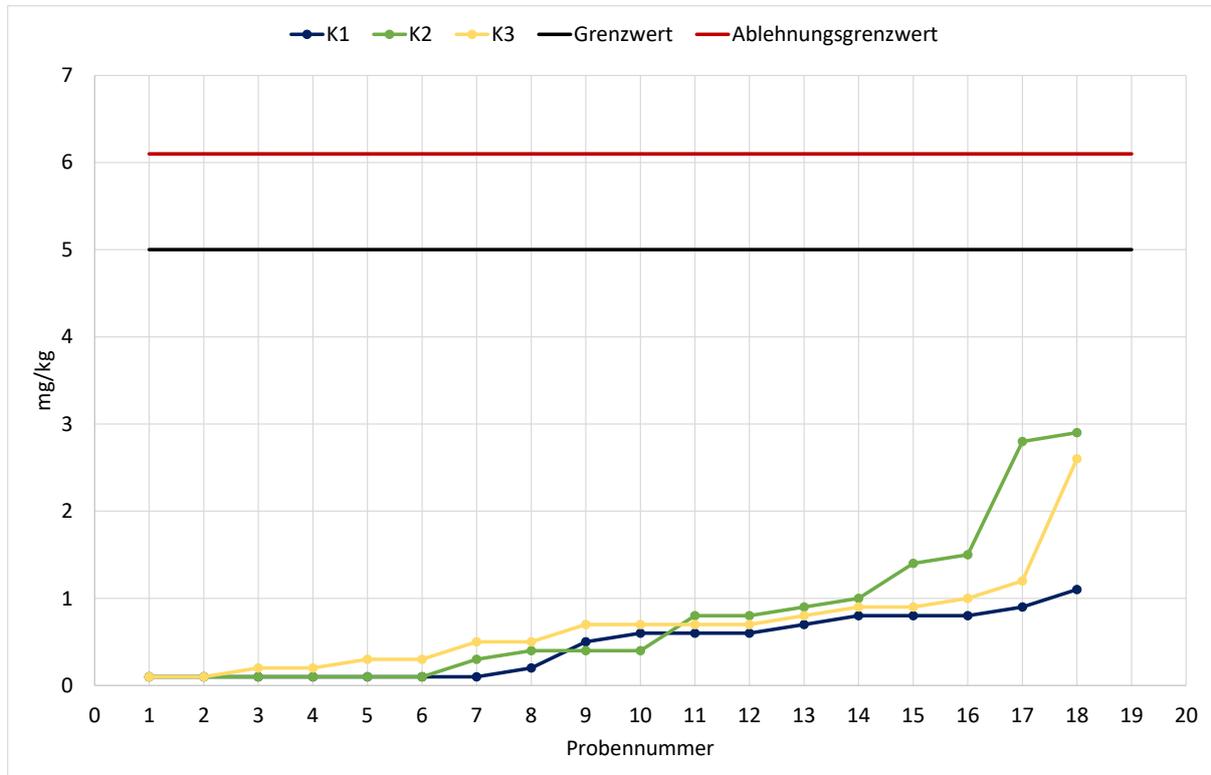


Abbildung 13: Summe der Alkalimetalle Natrium und Kalium nach DIN EN 14538.

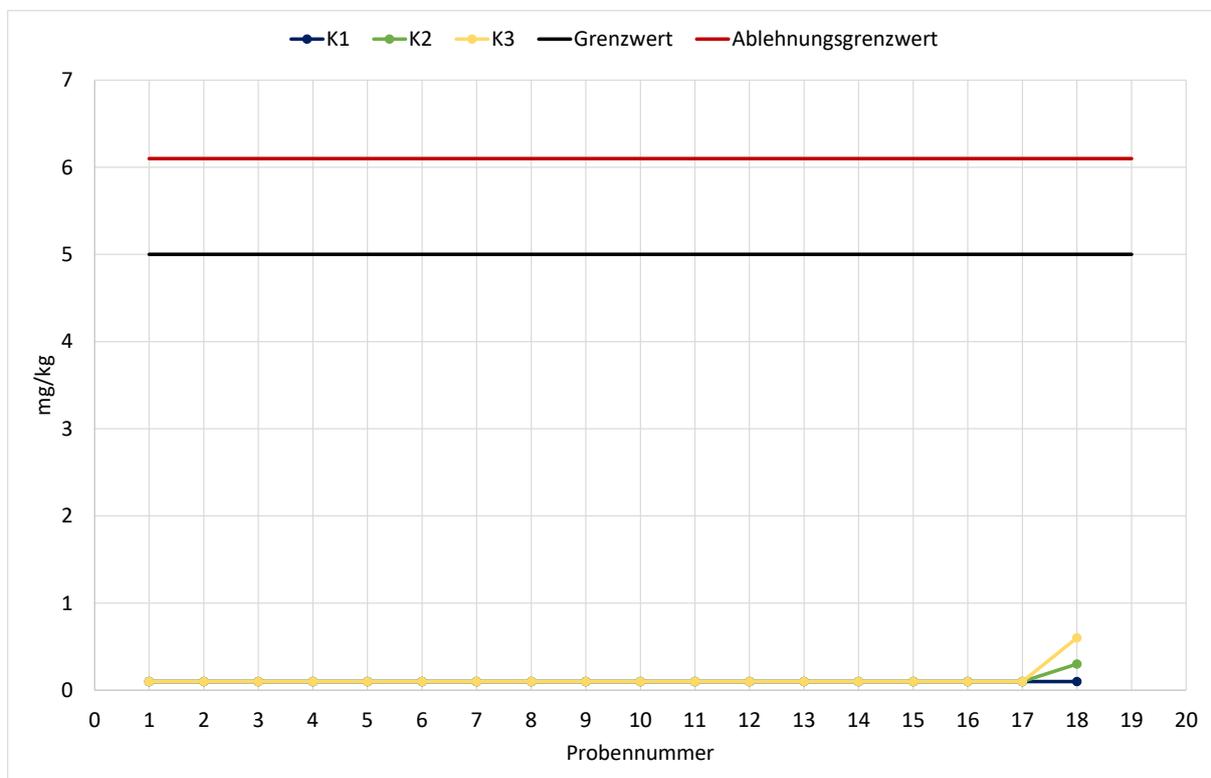


Abbildung 14: Summe der Erdalkalielemente Calcium und Magnesium nach DIN EN 14538.

4.11 Phosphor-Gehalt

Prüfmethode: *DIN EN 14107:2003*
 Grenzwert DIN EN 14214: *max. 4,0 mg/kg*
 Ablehnungsgrenzwert: *max. 4,5 mg/kg*

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

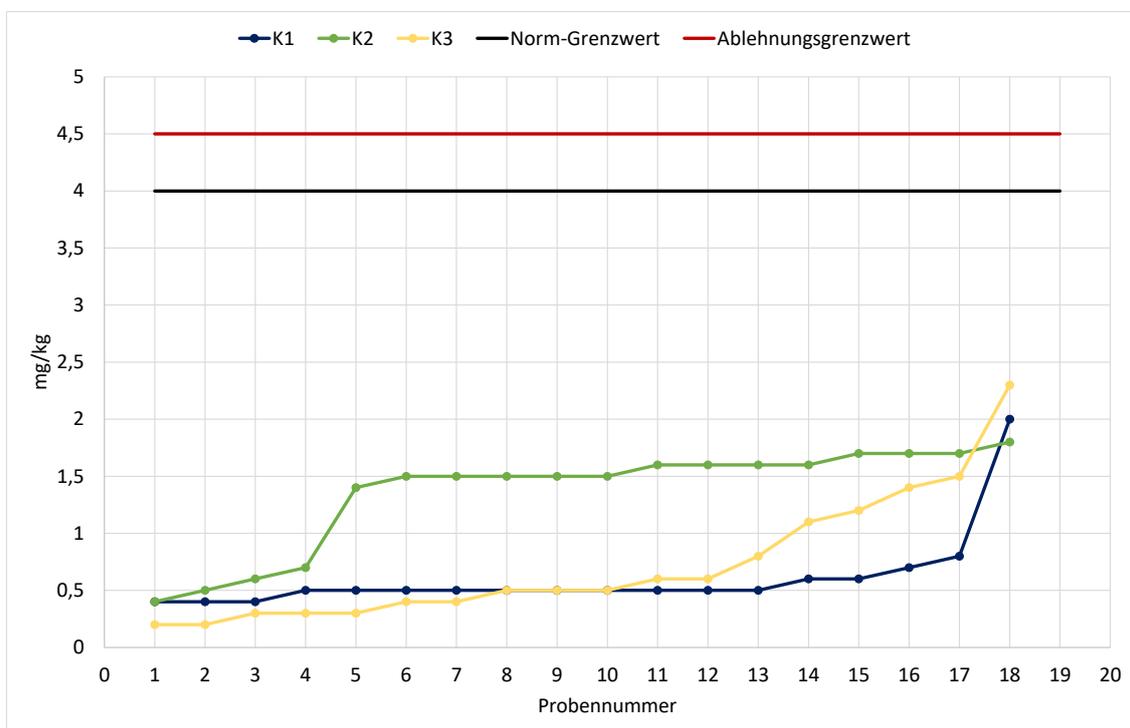


Abbildung 15: Phosphor-Gehalt nach DIN EN 14107.

In Abbildung 15 sind die Werte für den Phosphorgehalt dargestellt. Die nahezu durchgängig leicht erhöhten Werte in Kampagne 2, sind auf eine Prüfmittelkalibrierung zurück zu führen. 95 % der Werte liegen unterhalb von 1,7 mg/kg und somit weit unterhalb des Grenzwertes.

4.12 Gehalt an Linolensäuremethylester

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

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. Er wird aus dem Fettsäureprofil mittels Gaschromatographie bestimmt.

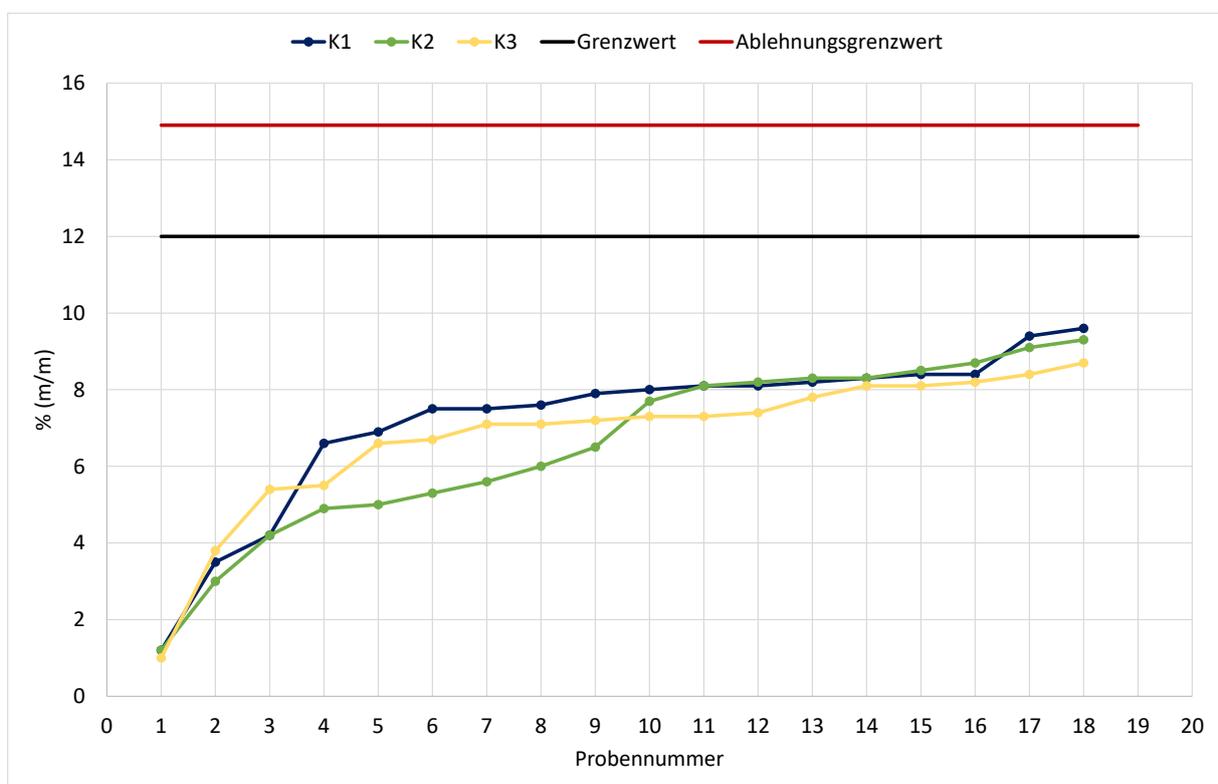


Abbildung 16: Gehalt an Linolensäuremethylester nach DIN EN 14103.

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 Gehalte bei einem großen Teil der Proben in der Sommerkampagne K2 zeigen, dass der bei der Biodieselerstellung üblicherweise verwendete Rohstoff Rapsöl zumindest teilweise durch andere Öle ersetzt wurde.

4.13 Cold Filter Plugging Point (CFPP)

Prüfmethode: *DIN EN 116:2015*

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

Zeitraum	Grenzwert	Ablehnungsgrenzwert	
vom 15.04. bis 30.09.	0 °C	+1,5 °C	Sommerperiode
vom 01.10. bis 15.11.	-5 °C	-3,2 °C	Übergangsperiode
vom 16.11. bis 28./29.02.	-10 °C	-7,9 °C	Winterperiode
vom 01.03. bis 14.04.	-5 °C	-3,2 °C	Übergangsperiode
AGQM-Grenzwert Blendkomponente für Biodiesel	+ 10 °C	+ 11,4 °C	ganzjährig

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.

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. Außerdem ist der AGQM-Grenzwert für Blendkomponenten für Biodiesel durch eine durchgezogene graue Linie dargestellt.

In K1 überschreiten zwei Proben den Wintergrenzwert (-10 °C) mit -9 °C und -8 °C, diese liegen aber innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes (-7,9 °C). Die mit einem X gekennzeichneten Proben sind Blendkomponenten für Biodiesel, für die laut QM-System Punkt 2.1.1 abweichende Grenzwerte gelten. Die untersuchten Proben der Blendkomponenten für Biodiesel liegen alle innerhalb des spezifischen Grenzwertes.

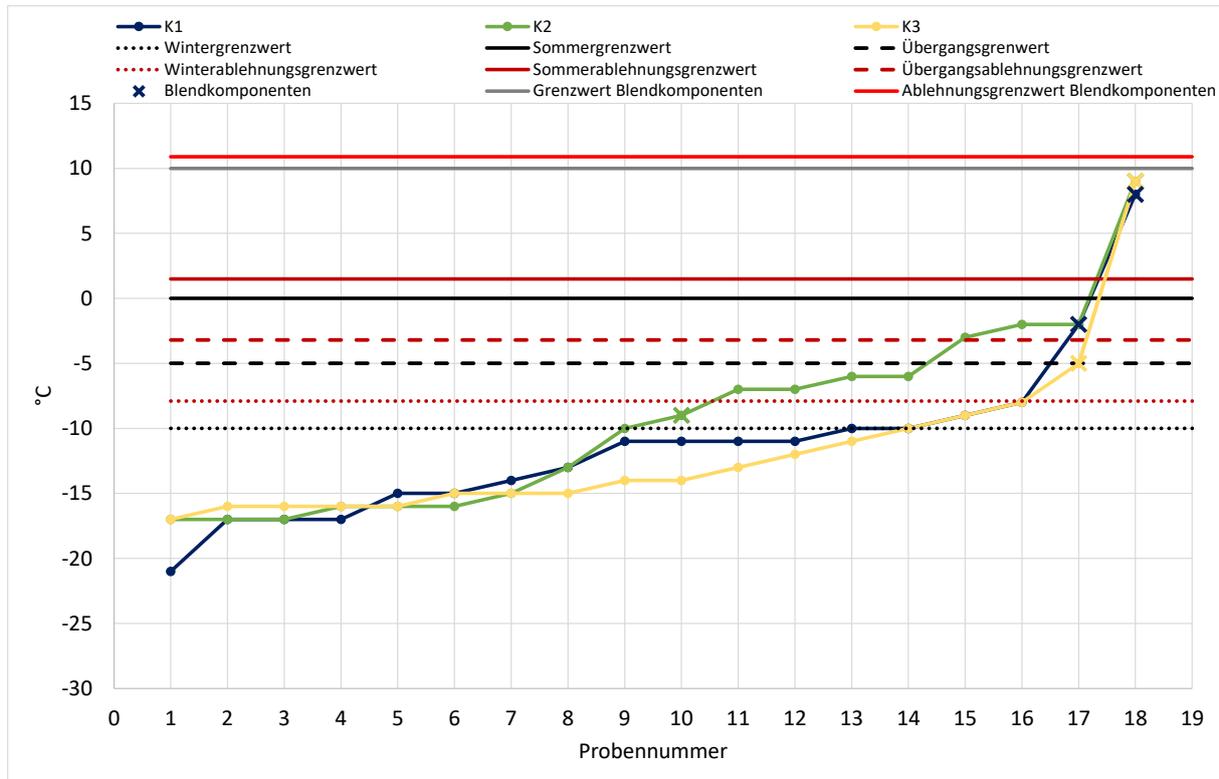


Abbildung 17: CFPP nach DIN EN 116.

4.14 Cloudpoint (CP)

Prüfmethode:

DIN EN 23015:2013

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

Zeitraum	Grenzwert	Ablehnungsgrenzwert	Zeitraum
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
AGQM-Grenzwert Blendkomponente für Biodiesel	+15 °C	+17,4 °C	ganzjährig

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 für Dieselkraftstoff.

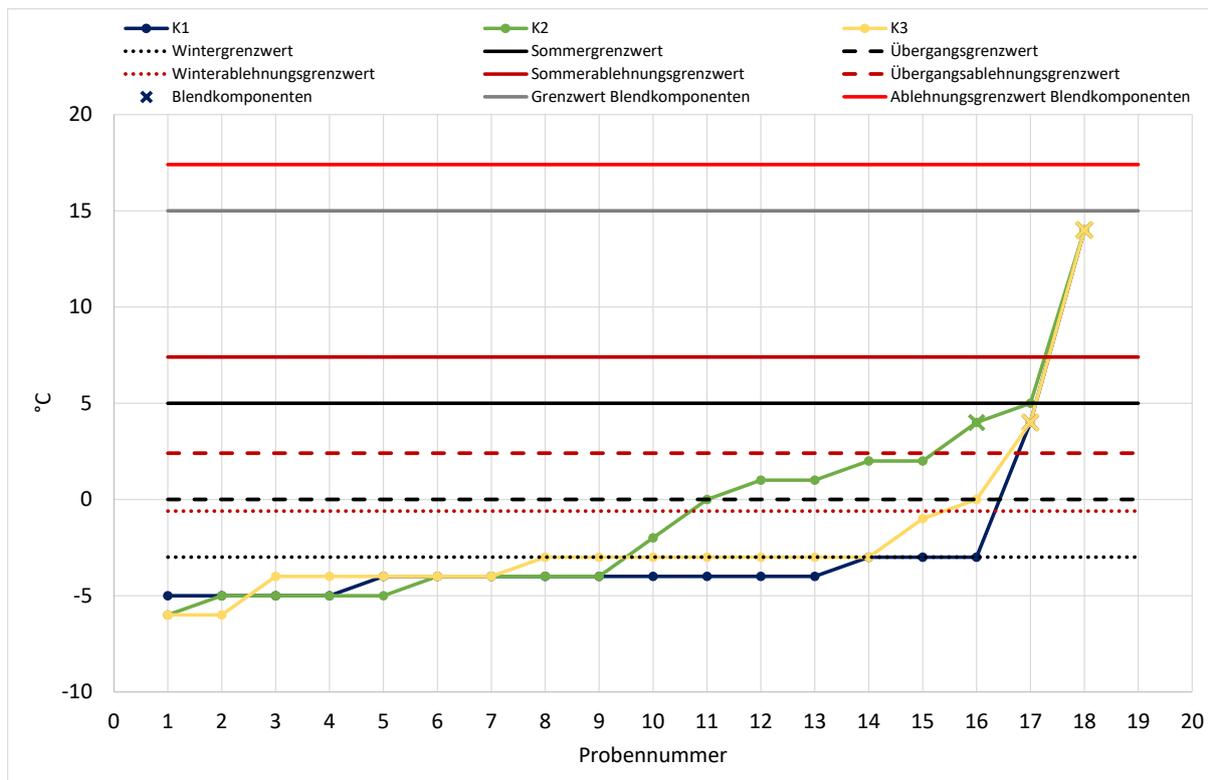


Abbildung 18: Cloudpoint nach DIN EN 23015.

In Abbildung 18 sind die Messwerte für den Cloudpoint aufgetragen. Alle untersuchten Proben liegen innerhalb der entsprechenden Grenzwerte. Die mit einem X gekennzeichneten Proben sind Blendkomponenten für Biodiesel, für die laut QM-System Punkt 2.1.1 abweichende Grenzwerte gelten. Die untersuchten Proben der Blendkomponenten für Biodiesel liegen alle innerhalb des spezifischen Grenzwertes.

Zusatzkampagnen

Seit 2017 müssen Mitglieder, bei denen in einer Hauptkampagne eine Auffälligkeit (Verletzung von Grenzwert oder Ablehnungsgrenzwert) festgestellt wurde, anschließend an einer ebenfalls unangekündigten Zusatzkampagne teilnehmen. Nach diesem Prinzip ergaben sich in 2019 zwei Zusatzkampagnen in denen 5 Proben genommen wurden.

An Zusatzkampagne 1 nahmen drei Unternehmen teil. Bei einem Unternehmen wurde eine Überschreitung des Grenzwertes innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes festgestellt. Ein zweites Unternehmen zeigte vier Auffälligkeiten, darunter zwei Verletzungen des Ablehnungsgrenzwertes. Das Mitglied hatte die Grenzwertverletzungen bereits im Rahmen der internen Qualitätssicherung festgestellt und entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet. Es wurde keine Schiedsanalyse beauftragt. Da in Kampagne 2 keine Auffälligkeiten festgestellt wurden, konnte Zusatzkampagne 2 entfallen.

An Zusatzkampagne 3 nahmen zwei Unternehmen teil, für beide Unternehmen lagen alle Analyseergebnisse innerhalb der entsprechenden Grenzwerte.

5 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.

Die im Jahr 2019 durchgeführten Beprobungen zeigen in der Zusammenfassung eine erfreuliche Entwicklung gegenüber dem Vorjahr 2018. Die Anzahl der festgestellten Auffälligkeiten war deutlich geringer, wie aus

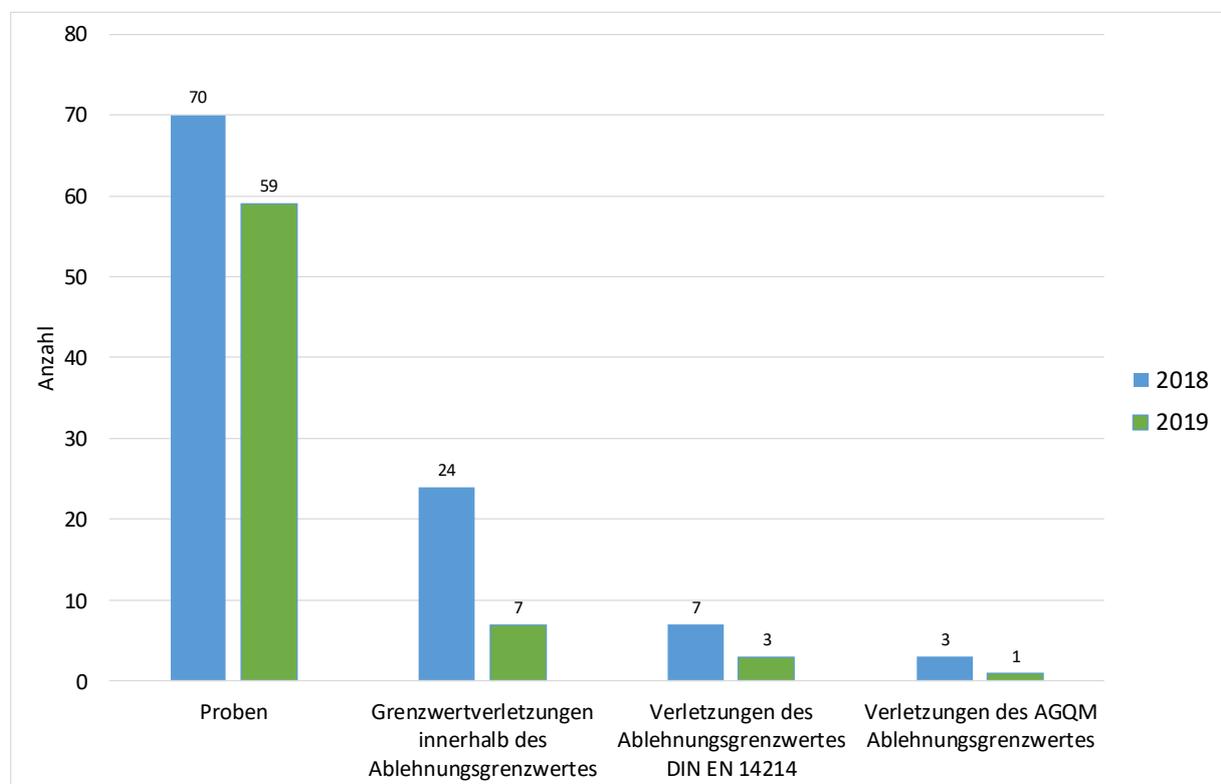


Abbildung 19 zu entnehmen ist.

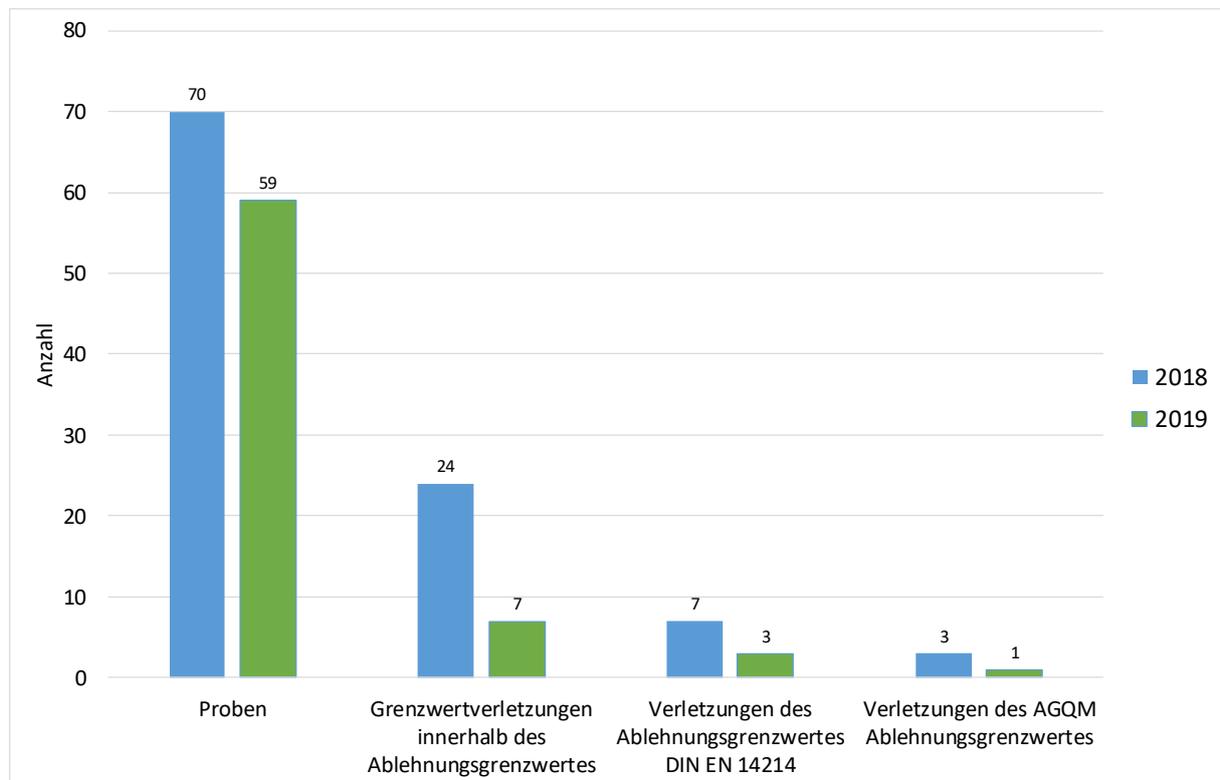


Abbildung 19 Übersicht Auffälligkeiten im Vergleich zum Vorjahr

Bezogen auf die 17 beprobten Mitgliedsunternehmen ist festzustellen, dass 14 Mitglieder in allen Kampagnen unauffällig waren. Die festgestellten Auffälligkeiten beziehen sich auf 3 Unternehmen. Diese Unternehmen haben die Abweichungen auch im Rahmen der Eigenüberwachung detektiert, sodass ein in Verkehr bringen der Ware wirksam verhindert werden konnte. Außerdem wurden auch mit Unterstützung der AGQM Geschäftsstelle Maßnahmen zur Optimierung des Produktionsprozesses ergriffen um das Auftreten weiterer Grenzwertverletzungen zukünftig zu vermeiden.

Sehr erfreulich ist, dass obwohl in der Sommerkampagne K2 im Jahr 2018 besonders viele Grenzwertverletzungen aufgetreten waren (insgesamt 17), in K2 im Jahr 2019 keine einzige Grenzwertverletzung vorliegt. Die Mitglieder haben also aus dem heißen Sommer 2018 gelernt und ihre Qualitätssicherungsmaßnahmen in 2019 entsprechend angepasst.

Das Ergebnis zeigt, dass die unangekündigten Beprobungen ein wirksames Mittel sind um Auffälligkeiten zu detektieren und schnellstmöglich Gegenmaßnahmen ergreifen zu können. Damit unterstützen die Beprobungen intensiv das unternehmenseigene Qualitätsmanagement der Mitgliedsfirmen als unabhängiges Kontrollinstrument. Die AGQM steht allen Mitgliedern mit



verschiedenen Unterstützungsmaßnahmen (z.B. Audits oder Coachings) bei der Ursachenforschung und Behebung von Problemen zur Seite und fördert den Zugang zu und den Know-How-Austausch mit unterschiedlichen Fachgremien. Durch den von der AGQM in Zusammenarbeit mit dem DIN FAM organisierten und weltweit einzigartigen FAME-Ringversuch, wird eine kontinuierliche Verbesserung und Weiterentwicklung der bei den Mitgliedsunternehmen ansässigen Betriebs- und Analyselaboren gefördert.

Die AGQM und ihre Mitglieder leisten auf diese Weise einen wichtigen Beitrag für die stabile und qualitativ hochwertige Versorgung des europäischen Kraftstoffmarktes mit Biodiesel als nachhaltigen und CO₂-emissionsarmen Biokraftstoff. Die Kennzeichnung als AGQM-Ware stellt somit ein zuverlässiges Qualitätsmerkmal für Kunden und Händler im Markt dar.



6 Anhang

6.1 Grenzwerte und Bestimmungsmethoden

Tabelle 1: 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	2011	% (m/m)	96,5	-	94,0	-
Dichte 15 °C	DIN EN ISO 12185	1996	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	-	654
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1998 ¹	mg/kg	-	24	-	31
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	2011	% (m/m)	-	12,0	-	12,4
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105	2011	% (m/m)	-	0,02	-	0,026
Monoglyceridgehalt			% (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			% (m/m)	-	0,20	-	0,27
Gehalt an Alkalimetallen (Na+K)	DIN EN 14538	2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Natrium-Gehalt			mg/kg	-	5,0	-	6,1
Kalium-Gehalt			mg/kg	-	5,0	-	
Gehalt an Erdalkalimetallen (Ca+Mg)			mg/kg	-	5,0	-	6,1
Calcium-Gehalt			mg/kg	-	5,0	-	6,1
Magnesium-Gehalt			mg/kg	-	5,0	-	
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	-	1,8
vom 01.10. bis 15.11.				-5	-	-3,1	
vom 16.11. bis 28/29.02				-10	-	-7,9	
vom 01.03. bis 14.04				-5	-	-3,1	
Cloudpoint (bei Verwendung als Blendkomponente für Dieselkraftstoff)	DIN EN 23015	1994	°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 2: 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	2002	mg/kg	-	220	-	322
Wassergehalt (für Lagerbetreiber)	DIN EN ISO 12937	2002	mg/kg	-	300	-	419
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	-	-7,9

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

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	AGQM-Grenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Schwefelgehalt	DIN EN ISO 20846	2011	mg/kg	-	13	-	14,5
Cloudpoint	DIN EN 23015	1994	°C		15		17,4
CFPP	DIN EN 116	2015	°C		10	-	11,4

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.



6.2 Abkürzungsverzeichnis

AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CFPP	Cold Filter Plugging Point
DIN	Deutsches Institut für Normung
EN	Europäische Norm
e.V.	eingetragener Verein
FAME	Fettsäuremethylester
K 1	Kampagne 1
K 2	Kampagne 2
K 3	Kampagne 3
QM-System	Qualitätsmanagement-System
TC	Technical Committee
ZK 1	Zusatzkampagne 1
ZK 2	Zusatzkampagne 2
ZK 3	Zusatzkampagne 3