

Biodieselqualität in Deutschland

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

2014

Projektleitung und Bericht:

Nicola Prinz, Maren Dietrich (AGQM)

Durchführung der Analytik:

SGS Germany GmbH
Fuel Technology Centre
Am Neuen Rheinhafen 12A
67346 Speyer



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Durchführung der Beprobung	5
3	Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung.....	7
3.1	Fettsäure-Methylester-Gehalt („FAME“).....	8
3.2	Dichte bei 15 °C.....	10
3.3	Schwefel-Gehalt	12
3.4	Wassergehalt.....	14
3.5	Gesamtverschmutzung.....	16
3.6	Oxidationsstabilität	18
3.7	Säurezahl	20
3.8	Iodzahl.....	22
3.9	Glyceride / freies Glycerin.....	25
3.9.1	Monoglyceride	25
3.9.2	Diglyceride	27
3.9.3	Triglyceride	28
3.9.4	Freies Glycerin.....	29
3.10	Alkalimetalle: Natrium und Kalium	30
3.11	Erdalkalimetalle: Calcium und Magnesium	31
3.12	Phosphor-Gehalt	32
3.13	Gehalt an Linolensäure-Methylester	35
3.14	Cold Filter Plugging Point (CFPP).....	36
3.15	Cloudpoint (CP)	39
4	Zusammenfassung	42
5	Anhang.....	44
5.1	Grenzwerte und Bestimmungsmethoden.....	44
5.2	Abkürzungsverzeichnis	46

1 Einleitung

Nach wie vor ist Biodiesel oder auch FAME (**F**atty **A**cid **M**ethyl **E**ster) der wichtigste Kraftstoff auf Basis nachwachsender Rohstoffe in Deutschland. Auch in Zukunft wird er einen bedeutenden Baustein zur Erhaltung der Mobilität und im Kampf gegen den Klimawandel darstellen. Besonders auch in Hinblick auf die teilweise instabile politische Lage in den erdölfördernden Staaten und die hohe Abhängigkeit von einzelnen Lieferstaaten kann Biodiesel einen wichtigen Beitrag zur Verringerung der Abhängigkeit Europas vom Erdölimport leisten.

In der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) haben sich Biodieselproduzenten und –händler zusammengeschlossen, um ein Produkt zu vermarkten, das die Anforderungen der Norm sicher erfüllt. Darüber hinaus stellt die AGQM durch zusätzliche und strengere Qualitätskriterien sicher, dass der bestmögliche Kraftstoff auf den Markt kommt.

Das Qualitätsmanagementsystem (QM-System) der AGQM, das seit vielen Jahren erfolgreich durch die AGQM-Mitglieder umgesetzt wird, ist die Grundlage für die Qualitätssicherungsmaßnahmen. Wichtiger Bestandteil des Systems sind regelmäßige Qualitätskontrollen bei den Mitgliedern. Das QM-System wird laufend durch den Ausschuss für Qualitätssicherung (QS-Ausschuss) überarbeitet, damit es den steigenden Anforderungen aus der Normung gerecht bleibt. Die Mitglieder des QS-Ausschusses sind Experten auf dem Gebiet der Qualitätsmanagements und werden zum größten Teil durch AGQM-Mitgliedsfirmen, aber auch durch Fachleute aus Fremdfirmen, wie z. B. Auftragslaboratorien, gestellt.

Die Beimischung zu Dieselkraftstoff stellt heute den wesentlichen Absatzmarkt dar; der produzierte Biodiesel wird fast ausschließlich über die Beimischung als B7 in den Verkehr gebracht. Während es in anderen europäischen Ländern erhebliche Qualitätsprobleme gibt, läuft der Betrieb mit der Beimischung in Deutschland, wo ca. 62 % des Biodiesels von Mitgliedsfirmen der AGQM erzeugt werden, aufgrund des guten Qualitätsmanagements reibungslos.

Während bis vor einigen Jahren Biodiesel in Deutschland fast ausschließlich aus Rapsöl hergestellt wurde, hat sich die Rohstoffbasis mittlerweile deutlich verändert. Grund dafür sind starke Schwankungen bei den Rohstoffpreisen und ein erhöhtes Angebot von anderen Ölsorten wie z. B. Sojaöl zu vergleichsweise niedrigen Preisen, aber auch der vermehrte Einsatz von Fettsäuren sowie Altspeiseölen und –fetten, der politisch dadurch unterstützt



wurde, dass diese bis zum Ende des Jahres 2014 auf die Quotenverpflichtung doppelt angerechnet wurden.

Der Einsatz anderer Rohstoffe wirkt sich auf das Fettsäuremuster des produzierten Esters mit erheblichen Folgen auf diverse Parameter in der Norm aus und führte auch zu notwendigen Anpassungen. Zum Beispiel wurde 2011 der Anwendungsbereich der DIN EN 14103 zur Bestimmung des Estergehalts von ursprünglich C14 bis C24 auf C6 bis C24 erweitert. Außerdem wurde gleichzeitig der interne Standard ausgetauscht (C19 anstelle von C17), um die Methode auch für FAME aus tierischen Fetten anwendbar zu machen, welcher natürlicherweise C17 enthält.

Durch die regelmäßige Überwachung der Produkte unserer Mitglieder konnte eine einzigartige Datensammlung für den Nachweis der stetig verbesserten Biodieselqualität erhalten werden. Im Jahr 2011 wurden erstmals die Ergebnisse der unangemeldeten Beprobung der AGQM-Mitglieder in einem Qualitätsbericht veröffentlicht.¹ Die seitdem gesammelten Daten belegen das hohe Qualitätsniveau des von den AGQM-Mitgliedern in Verkehr gebrachten Biodiesels und auch dessen stete Verbesserung.

¹ http://www.agqm-biodiesel.de/files/1213/2880/1660/20110530_Herstellerbepr_Final_dt.pdf

2 Durchführung der Beprobung

Die Beprobung der Produkte der Mitglieder ist eine der wichtigsten Qualitätssicherungsmaßnahmen der AGQM. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Durchführung ohne vorherige Anmeldung, die sicherstellt, dass die Ergebnisse dem realen Betrieb unserer Mitglieder entsprechen. Die Probenahmen führt die AGQM nicht selbst durch, sondern schreibt sie jährlich aus und vergibt sie an ein unabhängiges, für die Biodieselanalytik akkreditiertes Prüflabor. Dieses muss erfolgreich am jährlich von der AGQM zusammen mit dem Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im DIN durchgeführten Ringversuch für Fettsäuremethylester (FAME) teilgenommen haben. Im Jahr 2014 wurden vier Kampagnen für unangemeldete Beprobungen durchgeführt.

Die im Biodiesel zu untersuchenden Parameter werden durch den QS-Ausschuss im QM-System festgelegt. Es sind alle Parameter enthalten, die aufgrund der gesetzlichen Vorgabe der 36. BImSchV zum Nachweis der Einhaltung der Norm erfüllt werden müssen.

Für die AGQM-Qualitätsprüfung wird jeweils die aktuelle Version der Norm zugrunde gelegt, d. h. die geforderten Normgrenzwerte sowie die zugehörigen Ablehnungsgrenzwerte entsprechen der DIN EN 14214:2012, die im November 2012 die DIN EN 14214:2010 abgelöst hat. Darüber hinaus wurden für einige Parameter strengere Anforderungen, sogenannte „AGQM-Grenzwerte“, festgelegt. Damit dokumentiert die AGQM ihren besonderen Qualitätsanspruch. Der Hinweis auf die DIN EN 14214:2010 ist insofern wichtig, als dass die 10. BImSchV, in der die Beschaffenheit von Biodiesel festgelegt ist, erst im Dezember 2014 an die neue Version der Norm von 2012 angepasst wurde. Es kann also sein, dass ein Biodiesel zwar die gesetzlichen Anforderungen zur Beimischung in der 10. BImSchV erfüllt, seine Qualität aber nicht den Anforderungen der AGQM entspricht.

Im Anhang sind in Tabelle 3 die geprüften Parameter mit ihren Grenzwerten gemäß DIN EN 14214:2012 aufgeführt. Mit blauer Schrift sind alle Änderungen zu vorherigen Version gekennzeichnet.

In Anschließend werden in Tabelle 4 die Parameter mit den Anforderungen der AGQM gezeigt, die über die geltende Norm hinausgehen. Das gilt für die Parameter „Wassergehalt“, „Gesamtverschmutzung“ und „Cold Filter Plugging Point“ (CFPP). Hier stellt die AGQM höhere Anforderungen an die Biodieselqualität ihrer Mitglieder als vom Gesetzgeber gefordert.

Aber die AGQM geht auch auf die Bedürfnisse ihrer Mitglieder ein. Im Jahr 2013 wurde eine Sonderregelung für Biodiesel geschaffen, der aus Altspeiseölen und –fetten hergestellt wird. Daraus produzierter Biodiesel ist von der Bewertung der Parameter „Schwefelgehalt“, „CFPP“,

und „Cloud Point“ befreit und wird bei Grenzwertüberschreitungen bei diesen Parametern nicht sanktioniert. Er darf aber nicht direkt, sondern nur als Mischkomponente für Biodiesel in den Verkehr gebracht werden.

Im Jahr 2014 nahmen 18 Biodieselproduzenten und zwei Handelsunternehmen an den Qualitätssicherungsmaßnahmen teil; neben den Produktionsstätten wurden dabei drei Tanklager der Händler beprobt. Über das gesamte Jahr verteilt wurden vier Kampagnen zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt und insgesamt 73 Biodieselproben - 37 weniger als im Jahr 2013 - entnommen, analysiert und anschließend ausgewertet. Der Rückgang der Anzahl der untersuchten Proben hängt mit der Tatsache zusammen, dass im Jahr 2014 anstatt sechs nur noch vier Kampagnen durchgeführt wurden.

Die Zeitpunkte für die Probenahme wurden so gewählt, dass die AGQM-Mitglieder sowohl in der Sommer- als auch der Winterperiode beprobt wurden, da bei Sommer- und Winterware unterschiedliche Grenzwerte bzgl. CFPP und Cloud Point gelten. Diese beiden Parameter werden im Anhang NB der Norm festgelegt und sind von Land zu Land unterschiedlich, da sich auch die klimatischen Bedingungen unterscheiden. Die einzelnen Kampagnen sind mit K1 bis K4 gekennzeichnet. Die Zeiträume der Beprobungen sind im Folgenden aufgelistet:

K1:	03. März bis 14. März	Übergangsware
K2:	5. Mai bis 16. Mai	Sommerware
K3:	11. August bis 22. August	Sommerware
K4:	17. November bis 28. November	Übergangs- und Winterware

3 Ergebnisse der Beprobung und ihre Auswertung

Im nachfolgenden Abschnitt findet sich zu jedem Parameter eine Angabe der Prüfmethode, des Grenzwertes, des Ablehnungsgrenzwertes und eine Beschreibung des Parameters. Daran schließt sich eine graphische Darstellung mit einer Auswertung der Messwerte an.

Die Ergebnisse sind anonymisiert und geben keinen Hinweis auf die Herkunft der Probe. Bei der AGQM wurden alle Proben nummeriert. Diese individuelle Nummer wird im Bericht aber nur genannt, um auf Auffälligkeiten einzelner Proben eingehen zu können, sollte ein Ablehnungsgrenzwert überschritten worden sein (siehe Tabelle 2).

Die Werte in den Diagrammen sind für jede Kampagne zur Verdeutlichung der Verteilung in aufsteigender Reihenfolge angegeben. Die Achse „Anzahl der Proben“ zeigt, wie viele Proben in der jeweiligen Kampagne genommen wurden, die intern vergebenen Nummern werden nicht aufgeführt. Die Grenzwerte sind in den Diagrammen durch eine schwarze, die Ablehnungsgrenzwerte, die unter Berücksichtigung der Präzision der Methode berechnet werden, durch eine rote Linie gekennzeichnet. Zollrechtlich, aber auch bzgl. der Vergabe von Sanktionspunkten nach dem QM-System, sind diese Ablehnungsgrenzwerte entscheidend. In den Diagrammen der Parameter „Gesamtverschmutzung“, „Wassergehalt“ und „CFPP“ sind zusätzlich der AGQM-Grenzwert und der AGQM-Ablehnungsgrenzwert dargestellt.

Für die Parameter „Schwefelgehalt“, „CFPP“ und „Cloud Point“ gibt es – wie bereits im vorherigen Kapitel angesprochen - eine Ausnahmeregelung. Mitglieder, die Biodiesel aus Altspeseölen und –fetten herstellen, dürfen bei diesen Qualitätsparametern die Grenzwerte der Norm überschreiten, sofern sie im Voraus eine Ausnahmeregelung bei der AGQM-Geschäftsstelle beantragen. Die Produktion von normgerechter Ware aus Altspeseölen und –fetten ist nämlich bezüglich dieser Parameter nahezu unmöglich. Daher darf daraus hergestellter Biodiesel nicht direkt in den Verkehr gebracht werden, sondern muss vorher mit anderer Ware abgemischt werden, sodass ein insgesamt normgerechter Biodiesel entsteht. In den Grafiken sind die Werte, die sich auf diese Sonderregelung beziehen, entsprechend gekennzeichnet.

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse der Beprobung für jeden einzelnen Parameter grafisch dargestellt und besprochen.

3.1 Fettsäure-Methylester-Gehalt („FAME“)

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, kurz Estergehalt, ist ein Maß für die Reinheit des Biodiesels. Fettsäuremethylester wird entweder durch die Reaktion von Fetten und Ölen mit Methanol in Anwesenheit eines alkalischen Katalysators (z. B. Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliummethylat, Natriummethylat) oder aus Fettsäuren und Methanol in Gegenwart eines sauren Katalysators (z. B. Schwefelsäure) hergestellt. Er unterscheidet sich in Bezug auf die Kettenlänge der Fettsäurereste und die Anzahl vorhandener Doppelbindungen. 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 Fettsäure-Methylester-Gehalt von 96,5 % (m/m). Liegt der Estergehalt unter 96,5 % (m/m) kann dies ein Hinweis auf die Beimischung weiterer Substanzen oder die Gegenwart von Nebenprodukten der Biodieselherstellung sein. Möglich ist auch, dass andere Substanzen wie z. B. Oligomere mit dem Rohstoff in den Biodiesel gelangt sind. Grundsätzlich gilt, dass ein nach der Veresterung oder Umesterung destilliertes Endprodukt einen höheren Estergehalt aufweist.

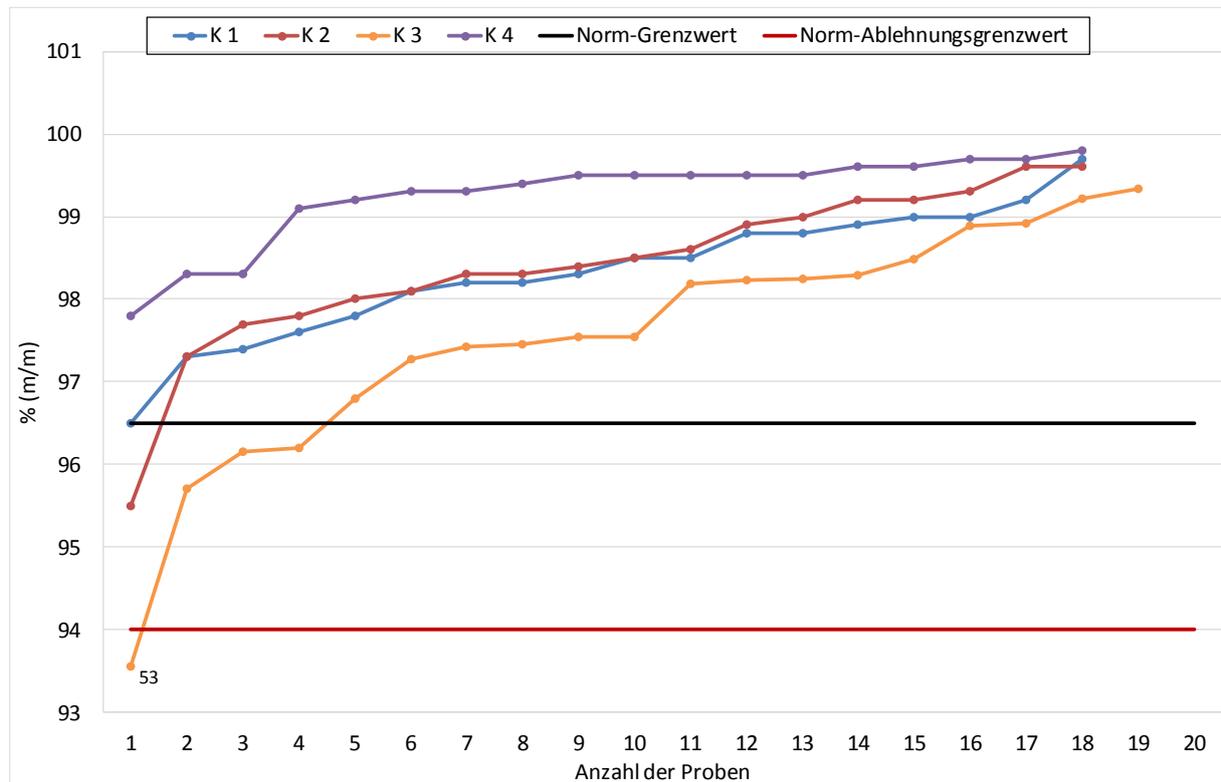


Abbildung 1: Fettsäure-Methylester-Gehalt nach DIN EN 14103.

Die Auswertung der Ergebnisse in Abb. 1 zeigt, dass bis auf eine Ausnahme alle Proben die Anforderungen der DIN EN 14214 erfüllen. Die nicht normgerechte Probe 53 aus Kampagne 3 unterschreitet den Grenzwert deutlich, liegt aber mit 93,6 % (m/m) nur knapp unter dem Ablehnungsgrenzwert von 94 % (m/m). Nach Aussage des Herstellers besteht dieser Biodiesel aus einer Mischung von destilliertem FAME mit einem UCOME (Used Cooking Oil Methyl Ester). Bei der Mischung dieser beiden Komponenten war das Mischungsverhältnis falsch eingestellt, so dass zu viel UCOME mit hohen Anteilen von Oligomeren zugemischt und dadurch der Methylestergehalt herabgesetzt wurde. Nach Feststellung dieser Grenzwertverletzung wurden umgehend Korrekturmaßnahmen ergriffen und die Destillatmenge in der Mischung erhöht.

Es gab vier weitere Grenzwertunterschreitungen, die aber weit oberhalb des Ablehnungsgrenzwertes lagen.

3.2 Dichte bei 15 °C

Prüfmethode: DIN EN ISO 12185:1997

Grenzwert DIN EN 14214:2012: 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 festgelegten Temperatur. Sie ist eine stoffspezifische Eigenschaft und wird mittels U-Rohr-Schwingungs-Dichtemessgerät bestimmt. Laut DIN EN 14214 muss die Dichte des Biodiesels bei 15 °C zwischen 860-900 kg/m³ liegen. Die Dichte ist dabei abhängig von der FAME-Zusammensetzung und der Reinheit des Biodiesels. Je kürzer die Kohlenstoffkette (C-Kette) ist und je mehr Doppelbindungen vorhanden sind, desto größer ist die Dichte. Somit lassen sich erste vorsichtige Rückschlüsse auf den verwendeten Rohstoff ziehen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Fettsäuremethylester und ihre Dichte. ²

Fettsäuremethylester	Temperatur	Dichte
C 6:0	15 °C	889 kg/m ³
C 8:0	15 °C	881 kg/m ³
C 10:0	15 °C	876 kg/m ³
C 12:0	15 °C	873 kg/m ³
C 14:0	20 °C	867 kg/m ³
C16:0	20 °C	884 kg/m ³
C 18:0	38 °C	852 kg/m ³
C 18:1	20 °C	874 kg/m ³
C 18:2	15 °C	894 kg/m ³
C 18:3	15 °C	904 kg/m ³

Die Dichte kann weiterhin auch durch Verunreinigungen, wie z.B. Methanol, das die Dichte herabsetzen würde, beeinflusst werden.

² M. Mittelbach, C. Remschmidt: Biodiesel The Comprehensive Handbook, 1. Edition, Graz 2004, ISBN 3-200-00249-2, S. 135.

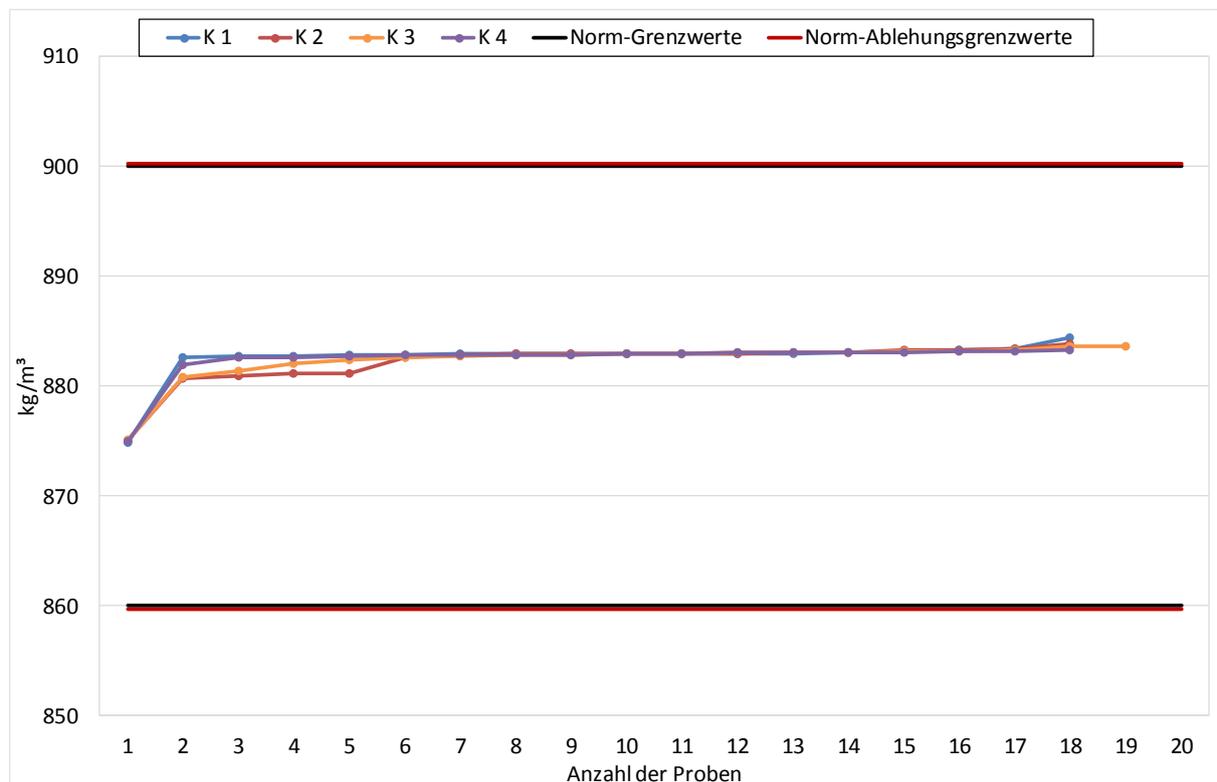


Abbildung 2: Dichte bei 15 °C DIN EN ISO 12185.

In Abb. 2 ist zu erkennen, dass mit Ausnahme des Biodiesels eines Herstellers alle analysierten Proben in einem sehr engen Bereich zwischen 881 und 883 kg/m³ liegen und hier wiederum die ganz überwiegende Mehrzahl mit 883 kg/m³ exakt den Wert von Biodiesel aus Rapsöl trifft, der auch zolltechnisch zur Umrechnung von Gewicht auf Volumen verwendet wird. In den Sommerkampagnen K2 und K3 wurden im Vergleich zu K 1 und K4 teilweise geringere Dichten gemessen, deren Ursache vermutlich in der Verwendung anderer Rohstoffe liegt. Die Beimischung von z. B. Biodiesel aus Altspisefetten im Sommer ist wegen geringerer Anforderungen an den CFPP möglich.

3.3 Schwefel-Gehalt

Prüfmethode: DIN EN ISO 20846:2011

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≤ 10 mg/kg

Ablehnungsgrenzwert max.: 11,3 mg/kg

Treibstoffe mit hohem Schwefelgehalt haben einen negativen Einfluss auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt. Betreibt man Fahrzeuge mit einem schwefelreichen Kraftstoff, werden dadurch mehr Schwefeldioxid und Feinstaub freigesetzt. Das kann zu einem höheren mutagenen Potential für alle Lebewesen führen. Aus diesem Grund ist der Schwefelgehalt im Biodiesel auf 10 ppm begrenzt.

Biodiesel kann Schwefelverbindungen aus unterschiedlichen Quellen enthalten: zum einen aus der Verwendung eines schwefelhaltigen Katalysators zur Herstellung, zum anderen aus den verwendeten Rohstoffen. Pflanzen können während des Wachstums schwefelhaltige Verbindungen aufnehmen. Der Schwefelgehalt liegt hier üblicherweise zwischen 2 und 7 mg/kg. Tierische Fette können Schwefel in Form von Eiweißverbindungen enthalten. Hier ist in der Regel mit einem Schwefelgehalt von bis zu 30 mg/kg zu rechnen. Um diesen hohen Schwefelgehalt zu reduzieren, gibt es unterschiedliche Lösungsansätze. Zum Beispiel kann der Schwefelgehalt des Biokraftstoffes durch Destillation gesenkt werden. Eine andere Variante ist es, stark schwefelhaltigen Biodiesel mit schwefelarmem Biodiesel zu vermischen und somit die Konzentration der erzeugten Mischung unter den Grenzwert zu senken.

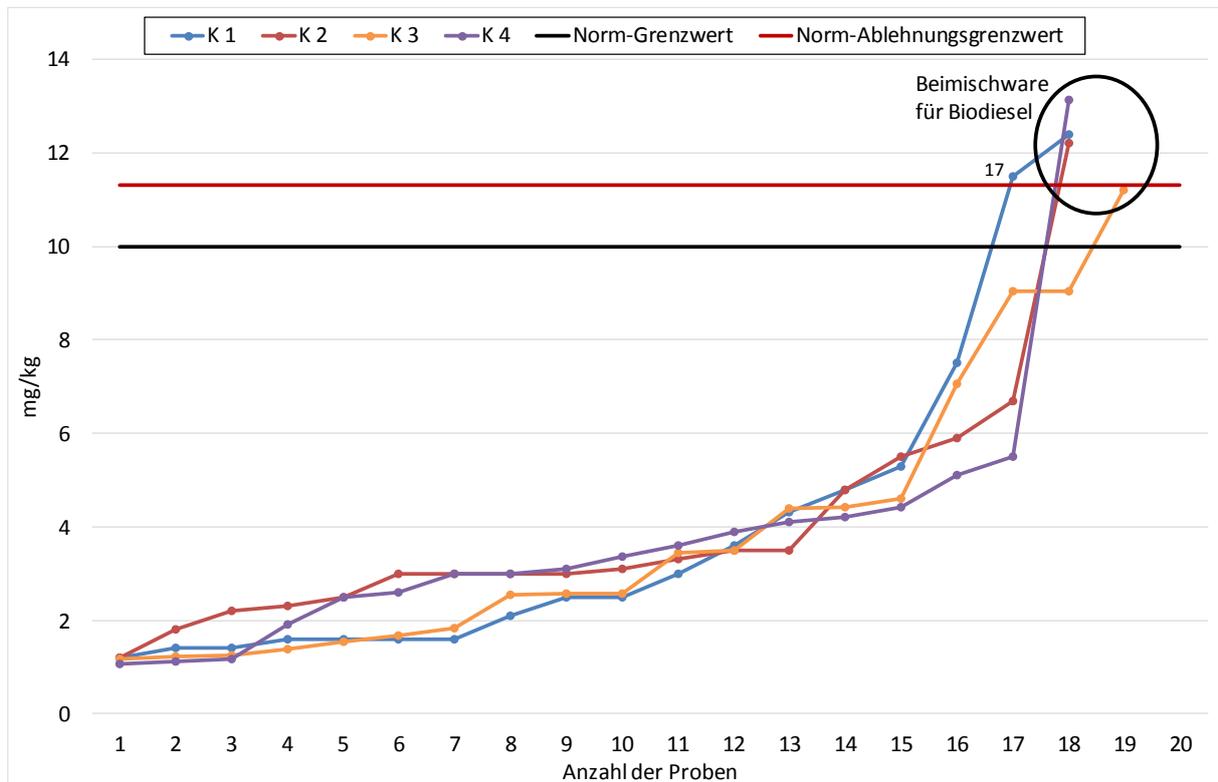


Abbildung 3: Schwefel-Gehalt nach DIN EN ISO 20846.

Der Großteil der Proben weist einen Schwefelgehalt unter 7 mg/kg auf, was darauf schließen lässt, dass Pflanzenöle als Rohstoff für die Biodieselproduktion verwendet wurden. Die höheren Werte sind auf die Verwendung von UCOME zurückzuführen, da einerseits der Umesterungsprozess von UCOME sauer (z. B. mit Schwefelsäure) katalysiert wird und andererseits Schwefel aus tierischen Eiweißen im UCOME enthalten sein kann.

Bei den in Abb. 3 schwarz eingekreisten Proben handelt es sich um eine Mischkomponente für Biodiesel. Das bedeutet, dieser Kraftstoff wird nicht direkt in den Verkehr gebracht, sondern anderem Biodiesel zugemischt.

Lässt man die schwarz eingekreisten Proben außer Betracht, überschreitet nur Probe 17 aus der ersten Kampagne den Grenzwert. Diese Probe stammt von einem Mitglied, das auch bei anderen Parametern in den unterschiedlichen Kampagnen immer wieder Grenzwertverletzungen hervorrief. Aufgrund dieser Tatsache wurde das Mitglied aus der AGQM ausgeschlossen. Leider bleiben die Ursachen der zahlreichen Grenzwertverletzungen damit ungeklärt.

3.4 Wassergehalt

Prüfmethode: DIN EN ISO 12937:2000

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≤ 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

Biodiesel kann aufgrund seiner polaren Eigenschaften im Gegensatz zu Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis größere Wassermengen physikalisch lösen. Da fast alle Prozesse zur Herstellung von Biodiesel eine Wasserwäsche zum Entfernen von freiem Glycerin, Seifen und anderen Verunreinigungen als letzten Raffinationsschritt verwenden, muss das Produkt anschließend getrocknet werden.

Durch hohe Luftfeuchtigkeit kann Wasser in Biodiesel eingetragen werden, sodass die Lagerbedingungen entsprechend gewählt werden müssen. Die Sättigungskonzentration von Biodiesel liegt unter Normalbedingungen bei ca. 1500 mg Wasser/kg. Bei niedrigeren Temperaturen kann allerdings auch schon bei geringeren Wassergehalten Wasser ausfallen, welches gefrieren und so Leitungssysteme blockieren, Korrosionen verursachen und Mikrowachstum begünstigen kann. Konventionelle Dieselmotoren können außerdem wesentlich geringere Wassermengen aufnehmen, sodass beim Mischen dieser mit Biodiesel das darin gelöste Wasser ausfallen kann.

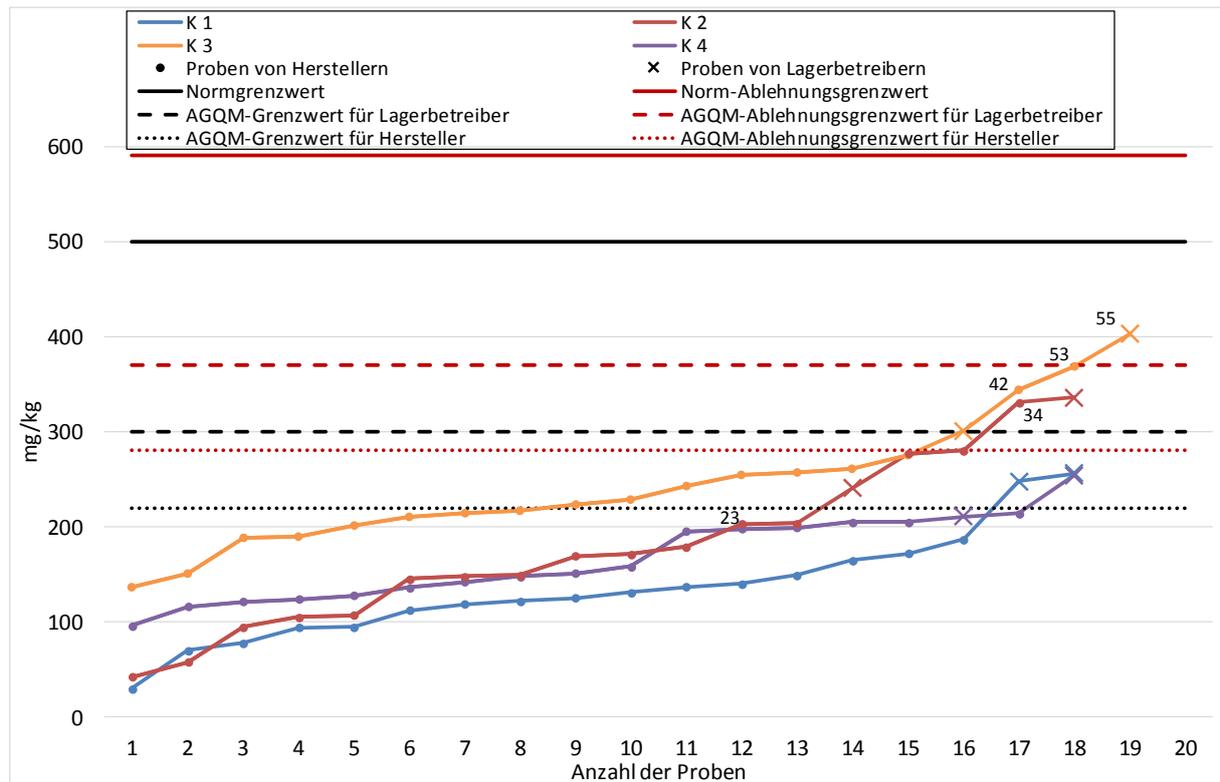


Abbildung 4: Wassergehalt nach DIN EN ISO 12937

In Abb. 4 ist zu sehen, dass alle untersuchten Proben deutlich unterhalb des Normgrenzwertes liegen. Allerdings zeigt die Auswertung, dass bei den Herstellern in der dritten Kampagne etwa die Hälfte der Proben den AGQM-Grenzwert für Hersteller (220 mg/kg) überschreitet; Allerdings liegen nur zwei Proben davon oberhalb des AGQM-Ablehnungsgrenzwertes für Hersteller (280 mg/kg). In der Kampagne 2 gab es bei den Herstellern drei AGQM-Grenzwertüberschreitungen, von denen eine auch über dem Ablehnungsgrenzwert lag. Die drei Produkte (Probe 34, 42 und 53), die den AGQM-Ablehnungsgrenzwert für Hersteller überschreiten, dürfen als normgerechte Ware auf den Markt gebracht werden, allerdings nicht als AGQM-Ware.

Bei Zweifeln am Analyseergebnis der Beprobung dürfen Mitglieder bei der AGQM ein Schiedsverfahren beantragen. Dafür wird vom Mitglied ein für die Biodieselanalytik akkreditiertes unabhängiges Labor benannt. Schiedsprobe ist dabei eines der beiden während der Probenahme entnommenen Rückstellmuster. Das Ergebnis der Schiedsanalyse ist für beide Seiten bindend. Ein Mitglied forderte aufgrund von massiven Grenzwertüberschreitungen in Kampagne 2 (Probe 23: 377 mg/kg) und Kampagne 3 (Probe 42: 367 mg/kg) zwei Schiedsanalysen.

Die Schiedsanalyse der Probe 23 ergab, dass sie mit 203 mg/kg die Anforderungen der AGQM erfüllt. Die zweite Schiedsanalyse (Probe 42) ergab allerdings mit 344 mg/kg wieder einen Wert, welcher deutlich über dem AGQM-Ablehnungsgrenzwert für Hersteller liegt. Diese Probe darf nicht als AGQM-Ware auf den Markt gebracht werden.

Bei den in Abb. 4 mit einem X gekennzeichneten Proben handelt es sich um Proben von Lagerbetreibern. Für diese gelten ein AGQM-Grenzwert von 300 mg/kg und ein AGQM-Ablehnungsgrenzwert von 370 mg/kg. Hier gab es eine Überschreitung des AGQM-Grenzwertes und mit einem Wert von 403 mg/kg (Probe 55) eine Überschreitung des AGQM-Ablehnungsgrenzwertes. Die Ware der Probe 55 darf nicht als AGQM-Ware vermarktet werden.

Insgesamt wird deutlich, dass der Wassergehalt in den Sommermonaten schwerer zu begrenzen ist. Das liegt nicht nur an der höheren absoluten Luftfeuchtigkeit im Sommer sondern auch an den höheren Temperaturen in den Vakuumsystemen, die zur Trocknung des Biodiesels benötigt werden.

3.5 Gesamtverschmutzung

Prüfmethode: DIN EN 12662:1998

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≤ 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 beruht auf einer Empfehlung des CEN TC19 Arbeitsgruppe JWG 1 vom 08.03.2012.

Die Gesamtverschmutzung ist ein Maß für den Gehalt an unlöslichen Partikeln, welche durch Filtration einer erwärmten Probe erhalten werden. Die Bestimmung erfolgt gravimetrisch durch Auswiegen der Filter. Die Gesamtverschmutzung hat für Diesel weniger Relevanz, da durch Destillationsschritte während der Produktion kaum unlösliche Partikel vorhanden sind. Biodiesel wird normalerweise nicht destilliert, weshalb die Gesamtverschmutzung hier ein wichtiges Qualitätsmerkmal darstellt. Rost, Staub, aber auch organische Feststoffe wie Sterylglycoside, polymere Partikel oder Seifen können in Biodiesel gefunden werden. Hohe

Anteile an unlöslichen Partikeln können zu Filterverstopfungen, Verschleiß am Einspritzsystem und Undichtigkeiten von Ventilen führen. Die AGQM hat deshalb einen eigenen verschärften Grenzwert von 20 mg/kg festgelegt, um die Anwendungssicherheit des Biodiesels zu verbessern und der Ungenauigkeit der Methode Rechnung zu tragen.

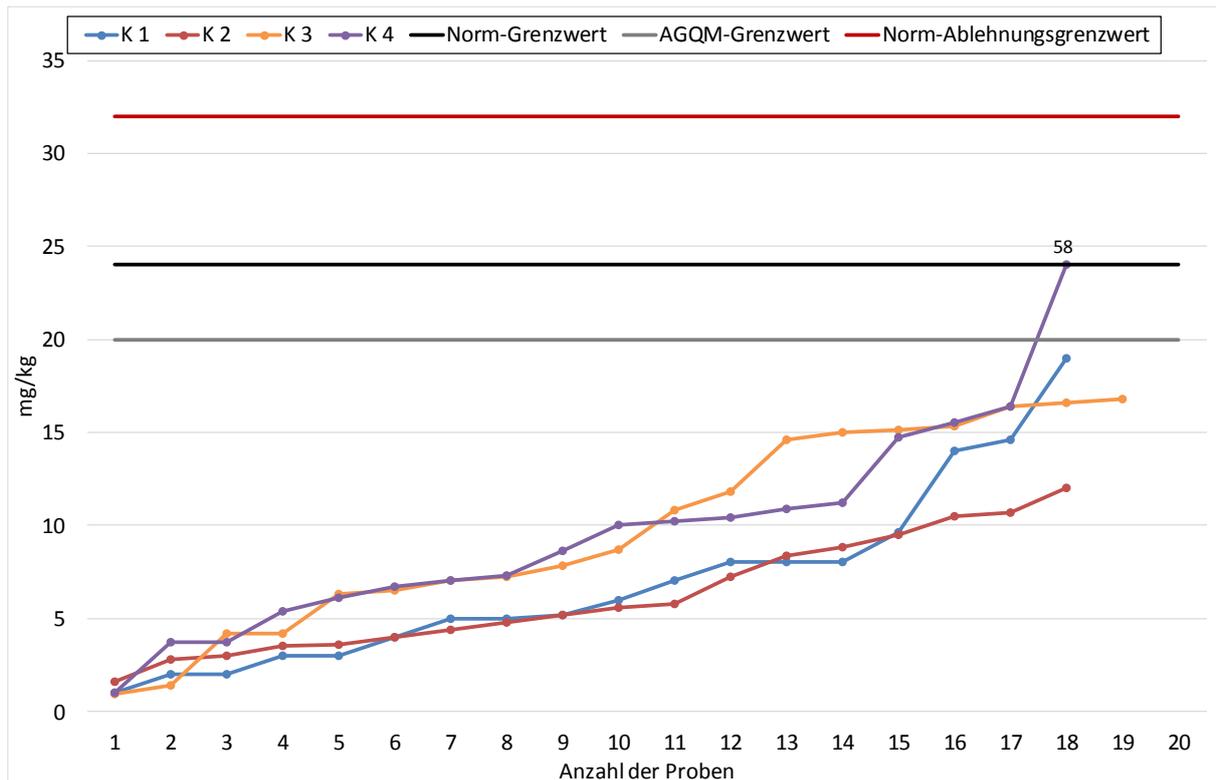


Abbildung 5: Gesamtverschmutzung nach DIN EN 12662.

Mit Ausnahme einer Probe liegen alle Werte innerhalb des AGQM-Grenzwertes (s. Abb. 5). Drei Mitglieder hatten eine Schiedsprobe gefordert, welche in zwei Fällen zugunsten des Mitglieds ausfiel. Die dritte Probe (58) überschreitet mit 24 mg/kg auch laut Schiedsprobe den AGQM-Grenzwert, sie erfüllt aber die Anforderungen der DIN EN 14214 und darf somit als normkonforme Ware in den Verkehr gebracht werden, allerdings nicht als AGQM-Ware.

3.6 Oxidationsstabilität

Prüfmethode: DIN EN 14112:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≥ 8 h

Ablehnungsgrenzwert min.: 6,6 h

Die Oxidationsstabilität von Biodiesel ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit gegenüber oxidativen Prozessen. Als Prüfmethode dient die EN 14112, der sogenannte Rancimat-Test. Hierbei wird bei hoher Temperatur ein konstanter Luftstrom durch eine Probe geleitet. Nachdem alle Antioxidantien verbraucht sind, bilden sich flüchtige Oxidationsprodukte, die die Leitfähigkeit in der Messzelle erhöhen. Die Zeit bis zur Detektion der Oxidationsprodukte wird als Induktionszeit bezeichnet. Der Grenzwert der Oxidationsstabilität wurde mit Einführung der DIN EN 14214:2012 gegenüber der DIN EN 14214:2010 von 6 auf 8 Stunden erhöht.

Besonders Biodiesel mit einem hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuremethylestern ist bedingt durch deren chemische Struktur anfälliger für Oxidationsprozesse, da die Doppelbindungen mit Sauerstoff unter Bildung von Peroxiden reagieren. Durch Folgereaktionen kann es zum Kettenbruch, zur Bildung kurzkettiger Carbonsäuren und zum Aufbau polymerer Strukturen kommen. Verstopfung von Kraftstofffiltern, Korrosion und Ablagerungen an kraftstoffführenden Teilen sind mögliche Folgen. In pflanzlichen Ölen sind natürliche Antioxidantien wie Tocopherole enthalten, welche den Alterungsprozess verlangsamen. Zusätzlich 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 sog. „No-Harm-Liste“ auf der AGQM-Homepage veröffentlicht.

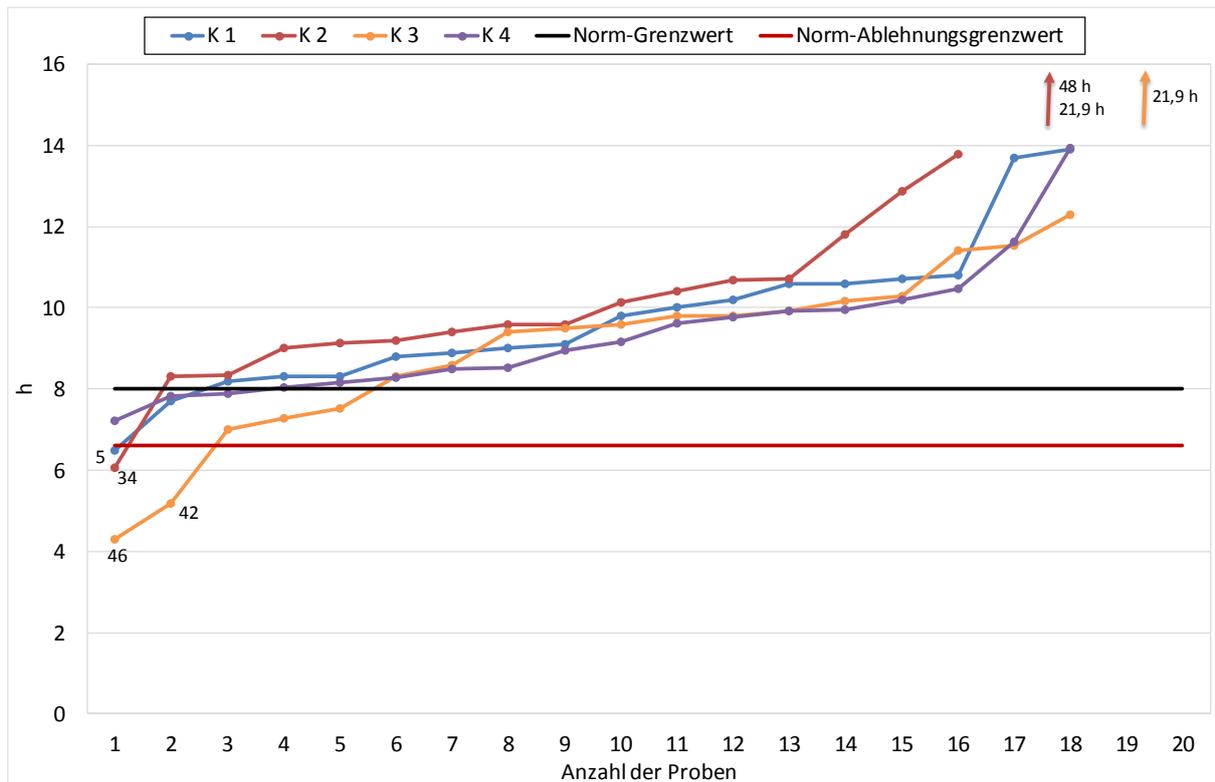


Abbildung 6: Oxidationsstabilität nach DIN EN 14112.

Das Ergebnis in Abb. 6 zeigt, dass die erhöhten Anforderungen an die Oxidationsstabilität für den Großteil der AGQM-Mitglieder kein Problem darstellt. Einige Proben liegen mit >48 h und 21,9 h sogar sehr weit über den geforderten 8 h. Die drei Proben 5, 34 und 42 unterschreiten allerdings den Ablehnungsgrenzwert von 6,6 h mit Werten zwischen 6,5 und 5,2 h. Da laut der 10. BImSchV in Deutschland noch die DIN EN 14214:2010 und damit ein Grenzwert von 6 h bzw. ein Ablehnungsgrenzwert von 4,9 h gilt, dürfen diese Produkte zwar nicht als AGQM-Ware auf den Markt gebracht werden, entsprechen aber der Norm. Einzig Probe 46 mit einer Oxidationsstabilität von 4,3 h unterschreitet den gesetzlichen Grenzwert und darf nicht in Verkehr gebracht werden.

3.7 Säurezahl

Prüfmethode: DIN EN 14104:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 0,5$ mg KOH/g

Ablehnungsgrenzwert max.: 0,54 mg KOH/g

Die Säurezahl ist ein Maß für die freien Säuren (insbesondere Fettsäuren) im Biodiesel und somit indirekt auch für dessen korrosive Eigenschaften. Fettsäuren sind allerdings schwache Säuren und deshalb auch nur wenig korrosiv. Ein Einfluss auf metallische Bauteile kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. Aber auch Reste von den zur Wäsche benutzten anorganischen Säuren und kurzkettige Carbonsäuren (z. B. Ameisensäure, Essigsäure), die bei der Alterung von Biodiesel entstehen und stärker korrosiv wirken, können einen Beitrag zur Säurezahl leisten.

Bei der Reaktion der freien Fettsäuren aus den Rohstoffen mit dem Katalysator und durch Verseifung der Fette entstehen in einer Nebenreaktion der Umesterung Alkalimetallseifen. Diese werden durch physikalische Abtrennung aus dem Produkt entfernt. Durch Waschen mit anorganischen Säuren werden die geringen Restgehalte an Seife gespalten und die so entstehenden freien Fettsäuren verbleiben im Biodiesel.

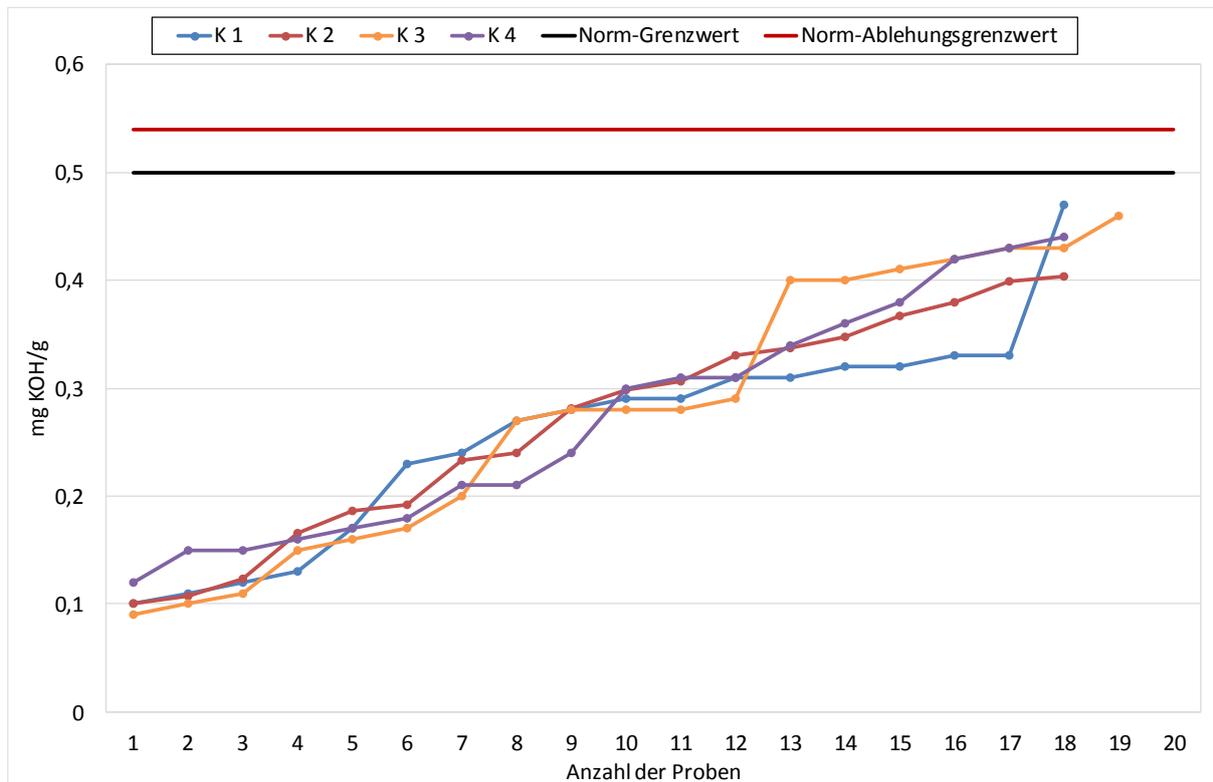


Abbildung 7: Säurezahl nach DIN EN 14104.

Abb. 7 zeigt die gemessenen Werte für die Säurezahl. Alle Proben liegen unterhalb des Norm-Grenzwertes (0,5 mg KOH/g). Die Säurezahl kann während der Lagerung von FAME ansteigen, wenn Alterungsprozesse (vor allem Oxidation) zur Esterspaltung oder zur Bildung kurzkettiger Carbonsäuren führen. Unter normalen Lagerungsbedingungen ist dieser Effekt allerdings kaum zu beobachten.

3.8 Iodzahl

Prüfmethode: DIN EN 14111:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2012: 120 g Iod/100g

Ablehnungsgrenzwert max.: 123 g Iod/100g

Prüfmethode: DIN EN 16300:2012

Grenzwert DIN EN 14214:2012: 120 g Iod/100g

Ablehnungsgrenzwert max.: 124 g Iod/100g

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an Doppelbindungen in den Fettsäuren, die in den Fetten und Ölen und im Biodiesel zu finden sind. Sie variiert mit der Art des eingesetzten Rohstoffs. Zur Bestimmung gibt es zwei verschiedene Methoden: Zum einen die nasschemische Bestimmung nach DIN 14111, zum anderen die rechnerische Bestimmung aus dem gaschromatographisch gemessenen Fettsäureprofil nach DIN EN 16300. Das Ergebnis wird in g Iod/100 g Biodiesel angegeben.

Da ungesättigte Fettsäuren anfälliger für Oxidationsreaktionen sind, gilt, dass die Stabilität von Biodiesel mit steigender Anzahl an Doppelbindungen, also auch steigendem Iodverbrauch, abnimmt. Daher ist die Iodzahl neben der Oxidationsstabilität ein Indikator für die Stabilität von Biodiesel.

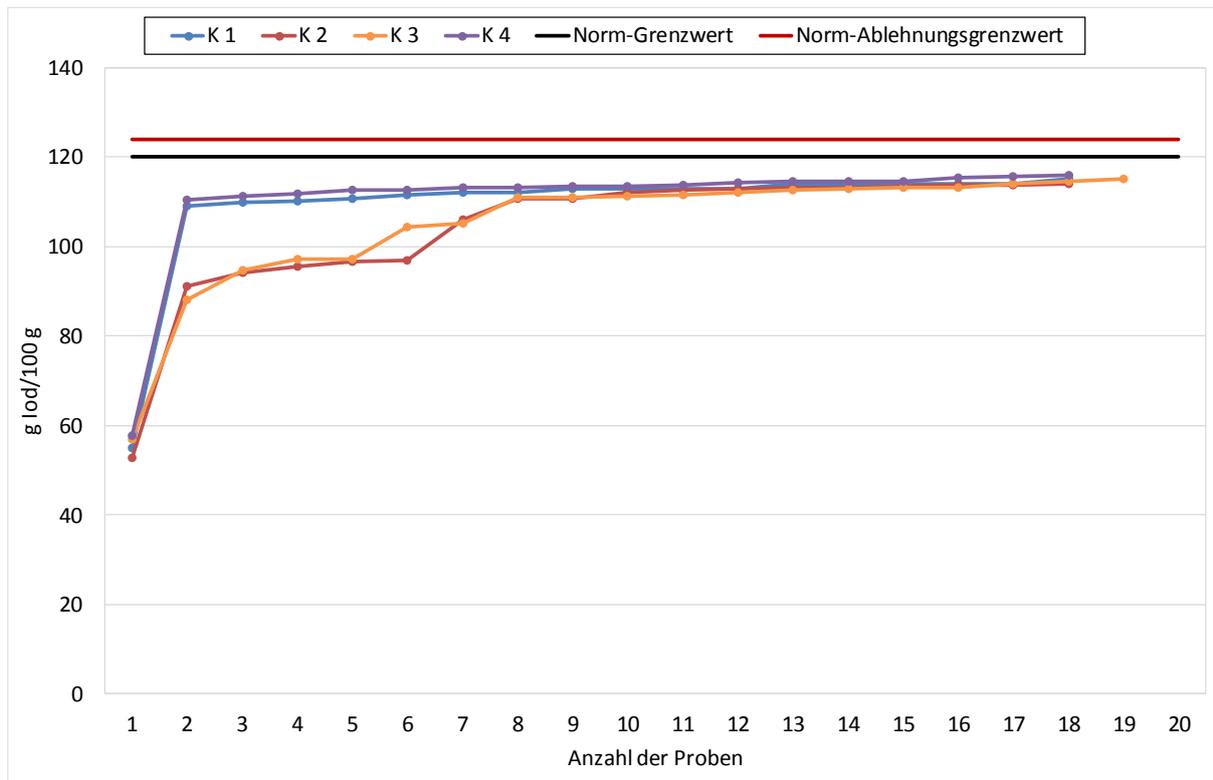


Abbildung 8: Iodzahl nach DIN EN 16300 (berechnet aus der Methyl esterzusammensetzung).

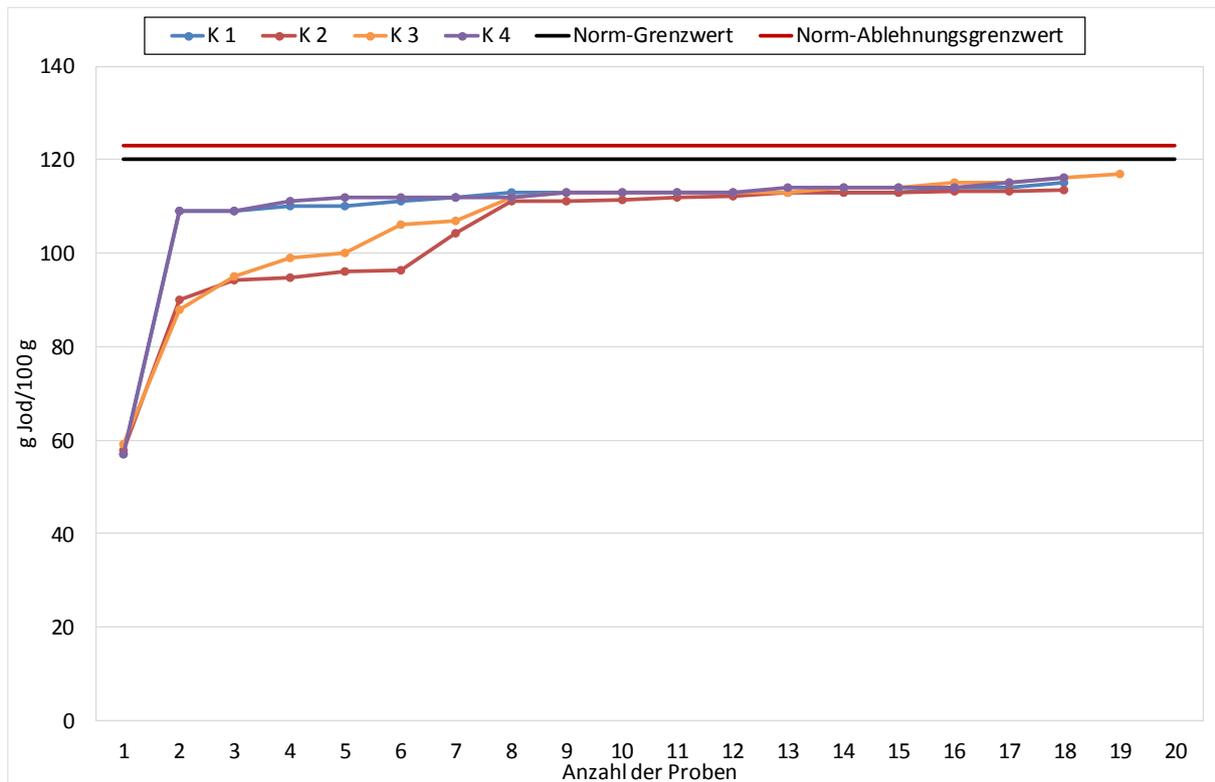


Abbildung 9: Iodzahl nach DIN EN 14111 (titriert).

Die in Abb. 8 und Abb. 9 aufgetragenen Ergebnisse beider Messmethoden für die Iodzahl (berechnet aus der Methylester-Zusammensetzung und titriert) weisen keinen nennenswerten Unterschied auf. Alle untersuchten Proben erfüllen die Anforderungen der DIN EN 14214:2012. In K2 und K3 werden teilweise niedrigere Iodzahlen gemessen, was auf den Einsatz von Rohstoffen mit höherem Sättigungsgrad zurückzuführen ist. In den Sommermonaten stellt dieser aufgrund der geringeren Anforderungen an die Kälteeigenschaften kein Problem dar. Einige Proben zeigen eine Iodzahl <60 g Iod/ 100g, was ebenfalls auf den eingesetzten Rohstoff (z. B. Altspeseöle und -fette oder Palmöl) zurückzuführen ist.

3.9 Glyceride / freies Glycerin

Prüfmethode: DIN EN 14105:2003-10

Prüfmethode: DIN EN 14105:2011-07

Bei der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol findet man je nach Reaktionsführung neben dem Hauptprodukt Fettsäuremethylester auch Zwischenprodukte (Mono- und Diglyceride) und nicht umgesetztes Pflanzenöl (Triglyceride). Deshalb ist der Gehalt an Mono-, Di- und Triglyceriden ein Maß für die Vollständigkeit der Umesterungsreaktion. Gewöhnlich steigt die Konzentration in der Reihenfolge „Triglyceride < Diglyceride < Monoglyceride“, da die Abspaltung des letzten Fettsäurerestes den langsamsten Schritt der Reaktion darstellt. Der Glyceridgehalt kann bei angemessenem Aufwand nur bis zu einem bestimmten Grad reduziert werden, da sich in jedem Fall ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Die komplette Entfernung der Glyceride ist nur durch Destillation möglich. Mit Veröffentlichung der DIN EN 14214:2012 wurde die Prüfmethode umgestellt und die Präzision der Methode verbessert.

3.9.1 Monoglyceride

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

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

Der Grenzwert für Monoglyceride ist mit $0,7$ % (m/m) deutlich höher gewählt, als der für Di- und Triglyceride. Grund dafür ist, dass die Abspaltung des letzten Fettsäurerestes der langsamste Schritt der Umesterungsreaktion ist.

Ein hoher Anteil an Monoglyceriden kann Ursache für Verkokung und Ablagerungen im Injektorsystem sein. Außerdem besitzen insbesondere gesättigte Monoglyceride relativ hohe Schmelzpunkte, was zum Ausflocken bereits bei Temperaturen über dem Cloud Point führt und für eine der Hauptursachen für schlechte Kälteeigenschaften und Filterverstopfungen gehalten wird.

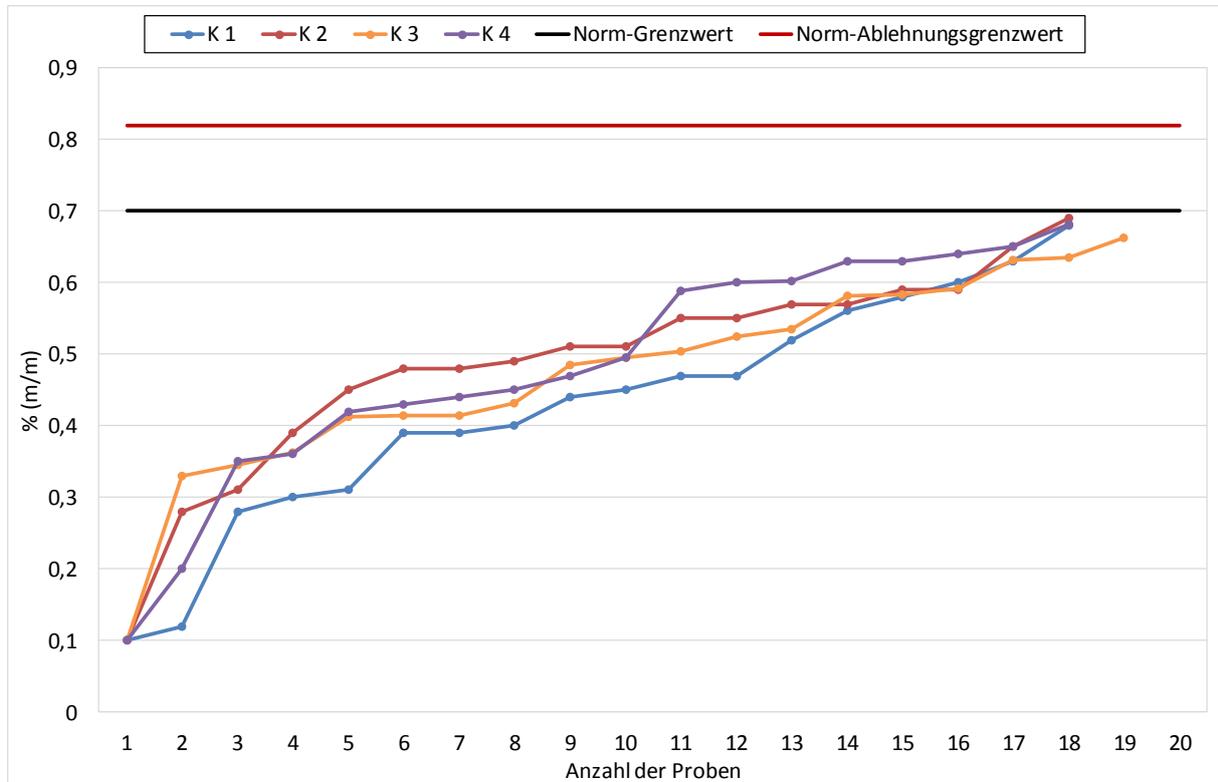


Abbildung 10: Monoglyceride nach DIN EN 14105.

In Abb. 10 sind die gemessenen Werte für die Monoglyceride abgebildet. Alle untersuchten Proben erfüllen die Anforderungen der Norm und liegen unterhalb des Grenzwertes von 0,7 % (m/m).

3.9.2 Diglyceride

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

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

Die hohen Siedepunkte der Diglyceride führen dazu, dass diese unvollständig verbrennen. Dadurch können Verkokungen im Einspritzsystem und im Zylinder verursacht werden. Der Grenzwert für den Gehalt an Diglyceriden liegt bei $0,2 \%$ (m/m).

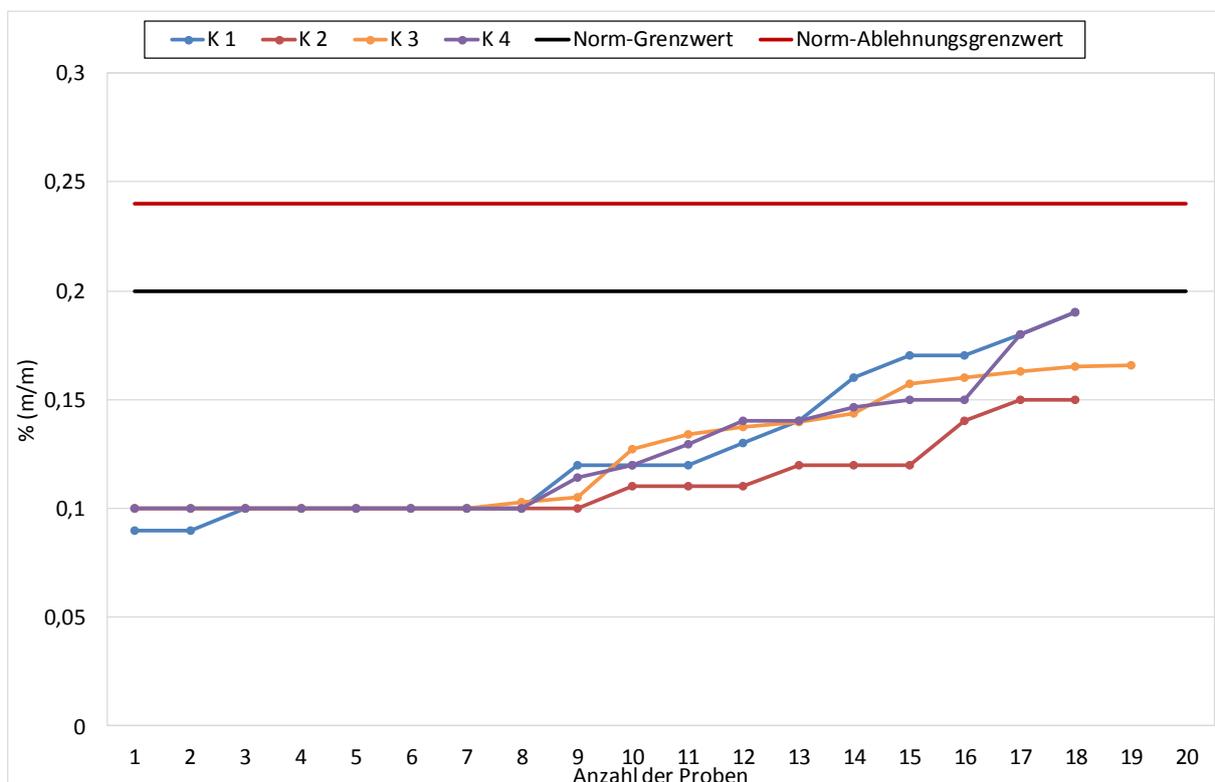


Abbildung 11: Diglyceride nach DIN EN 14105.

Abb. 11 zeigt die Messwerte für den Gehalt an Diglyceriden. Alle Werte liegen unterhalb des Grenzwertes von $0,2 \%$ (m/m).

3.9.3 Triglyceride

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

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

Die hohen Flammpunkte und niedrigen Cetanzahlen der Triglyceride führen zu einer unvollständigen Verbrennung und können so ebenfalls Verkokungen im Einspritzsystem und im Zylinder verursachen. Zusätzlich besitzen Triglyceride eine hohe Viskosität, die zu einem höheren Verschleiß am Einspritzsystem führen kann. Hohe Triglycerid-Anteile bei niedrigen Mono- und Diglycerid-Werten deuten auf Vermischungen des Biodiesels mit Ölen oder Fetten (z. B. in der Logistikkette) hin.

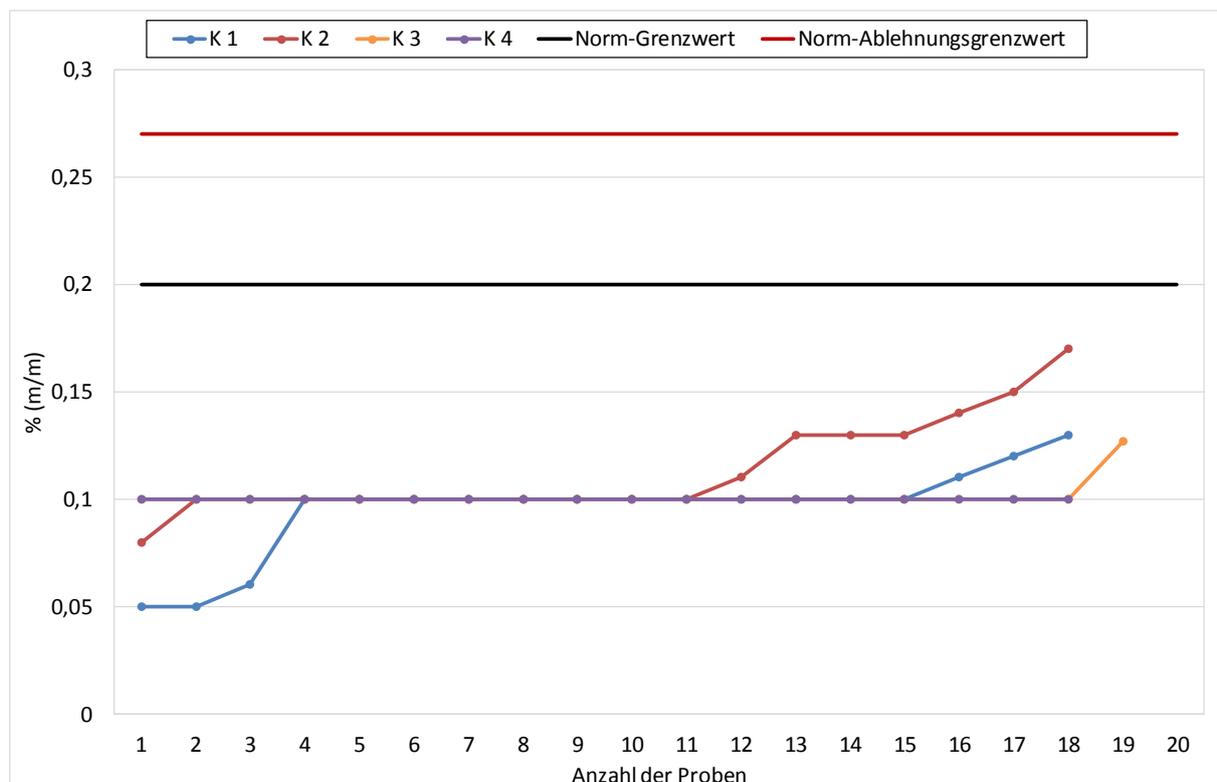


Abbildung 12: Triglyceride nach DIN EN 14105.

In Abb. 12 sind die Ergebnisse der Messungen des Triglycerid-Gehalts aufgetragen. Die untersuchten Proben unterschreiten den Grenzwert deutlich.

3.9.4 Freies Glycerin

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

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

Bei der Umesterung von Fetten und Ölen zu Fettsäuremethylester wird Glycerin freigesetzt. Da Glycerin in Biodiesel praktisch unlöslich ist, kann es nahezu vollständig durch Dekantieren und anschließende Wasserwäsche abgetrennt werden.

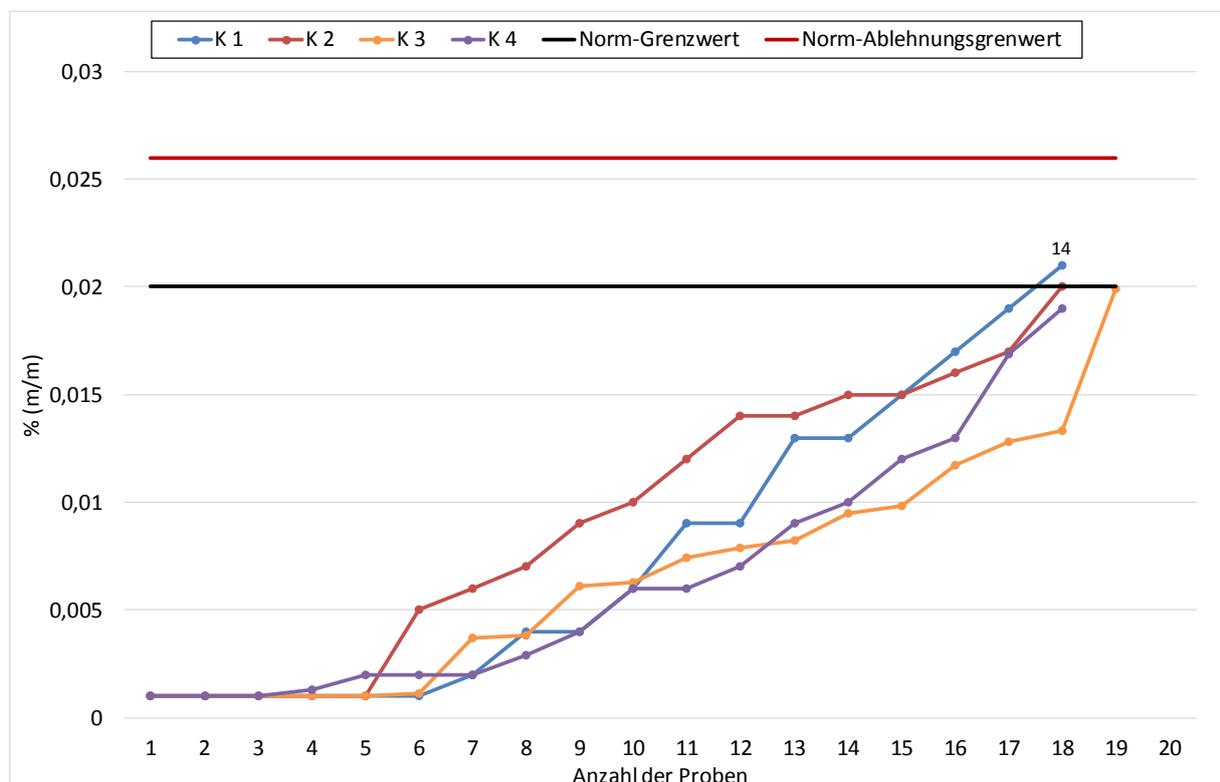


Abbildung 13: Freies Glycerin nach DIN EN 14105.

In Kampagne 1 überschreitet, wie in Abb. 13 zu sehen, einzig Probe 14 den Grenzwert für den Gehalt an freiem Glycerin mit $0,021 \%$ (m/m). Dieser Wert liegt aber innerhalb des Ablehnungsgrenzwertes. Das betroffene Mitglied teilte mit, dass ein Defekt am Wäscher vorgelegen habe, der wieder behoben sei.

3.10 Alkalimetalle: Natrium und Kalium

Prüfmethode: DIN EN 14538:2006

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 5 \text{ mg/kg}$

Ablehnungsgrenzwert max.: $6,1 \text{ mg/kg}$

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

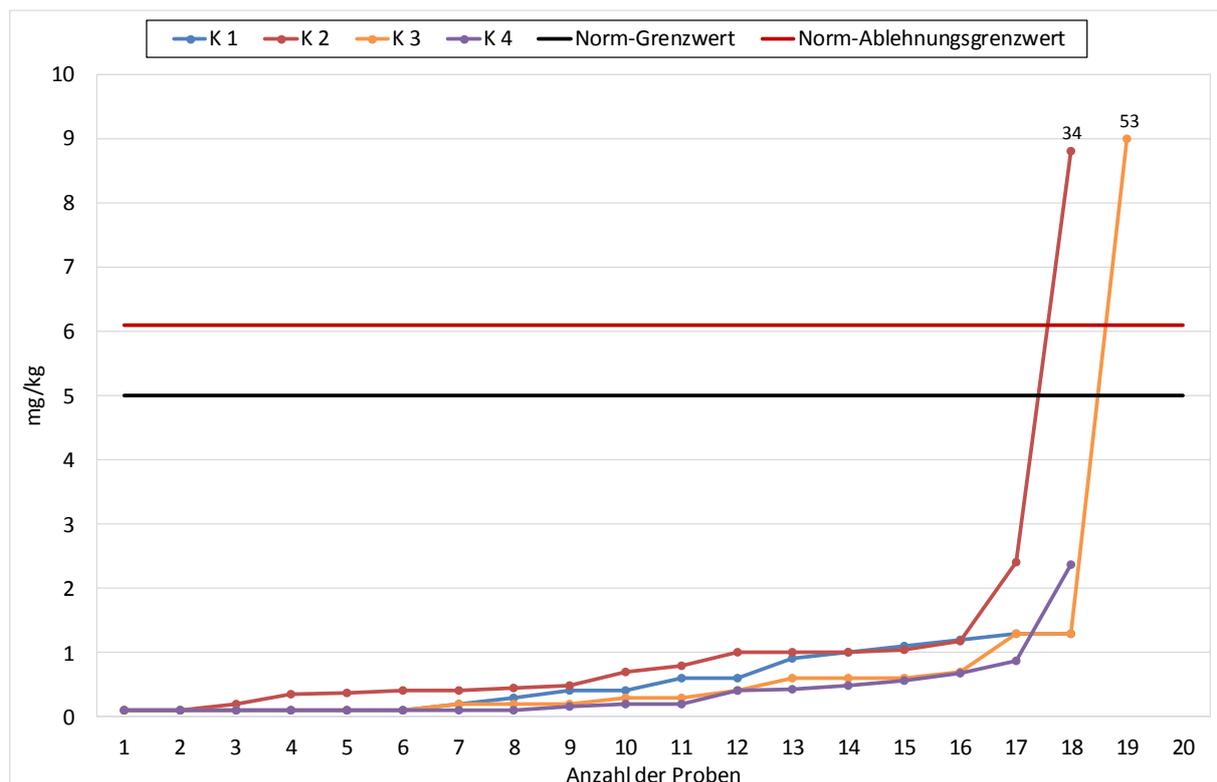


Abbildung 14: Summe der Alkalimetalle Natrium und Kalium nach DIN EN 14538.

In Abb. 14 ist die Summe der Alkalimetalle Natrium und Kalium gezeigt. Der Großteil der Proben weist Alkalimetall-Gehalte weit unterhalb des Grenzwertes auf. 78 % der gemessenen Werte liegen unterhalb von 1 mg/kg . Die zwei Proben 34 und 53, die beide vom selben Mitglied stammen, zeigen mit $8,8$ und $9,0 \text{ mg/kg}$ massive Grenzwertüberschreitungen. Werden die

Werte für Natrium und Kalium einzeln betrachtet, fällt auf, dass bei diesen Proben ein sehr hoher Kaliumgehalt vorliegt, was auf Kalium als den verwendeten Katalysator zurückzuführen ist.

3.11 Erdalkalimetalle: Calcium und Magnesium

Prüfmethode: DIN EN 14538:2006

Grenzwert DIN EN 14214:2010/2012: $\leq 5 \text{ mg/kg}$

Ablehnungsgrenzwert max.: $6,1 \text{ mg/kg}$

Die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium werden entweder mit dem Rohstoff in den Prozess eingebracht oder können durch die Verwendung von Leitungswasser zur Wasserwäsche im Herstellungsprozess in das Endprodukt gelangen. Durch die Reaktion mit freien Fettsäuren entstehen Calcium- und Magnesiumseifen, die voluminöser als Alkalimetallseifen sind. Sie können zu Filterverstopfung und Verkleben von Einspritzpumpen führen. Die Verwendung von enthärtetem Wasser kann den Eintrag von Erdalkalimetallen in den Biodiesel verringern.

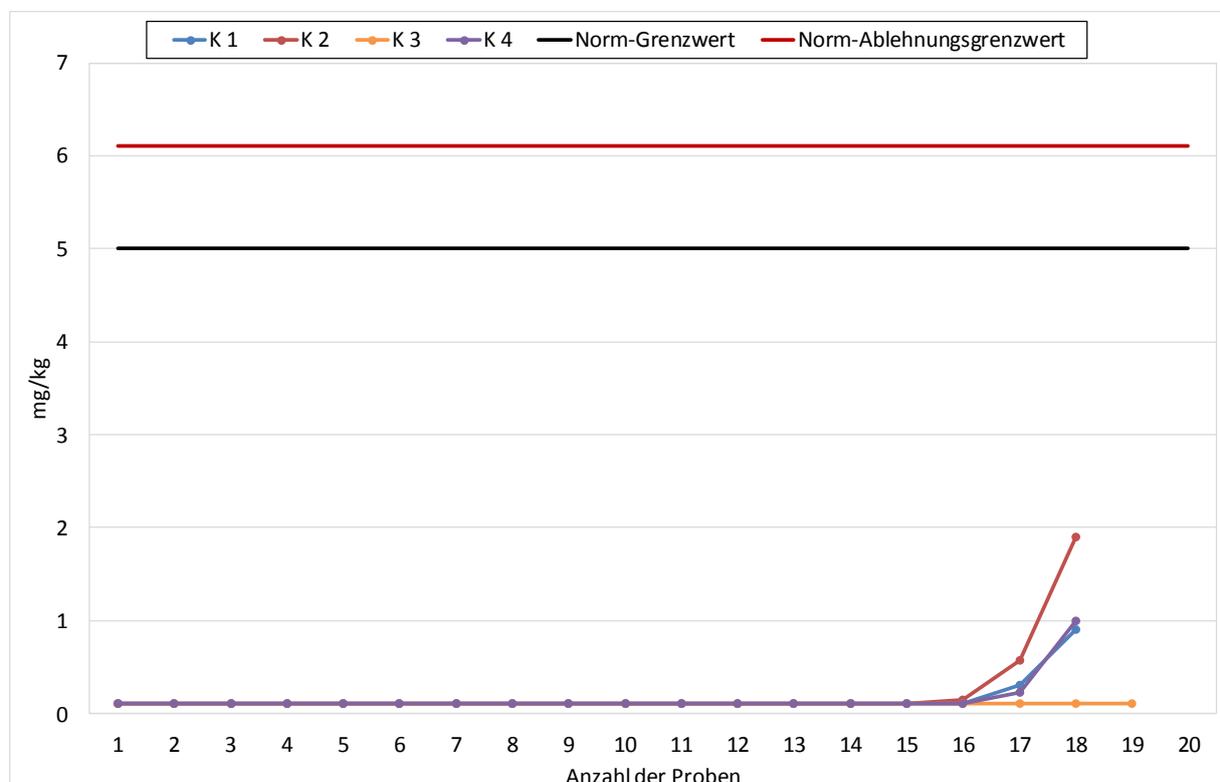


Abbildung 15: Summe der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium nach DIN EN 14538.

Die Summe des Erdalkaligehaltes in Abb. 15 erreicht in keinem Fall den Grenzwert. Fast alle Werte liegen unterhalb der in der Norm festgelegten Bestimmungsgrenze von 1 mg/kg.

3.12 Phosphor-Gehalt

Prüfmethode: DIN EN 14107:2003

Grenzwert DIN EN 14214:2012: ≤ 4 mg/kg

Ablehnungsgrenzwert max.: 4,5 mg/kg

Phosphor ist ein Katalysatorgift, das die Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen irreversibel stören kann. Bereits geringe Phosphorgehalte können im Dauerbetrieb zu Langzeiteffekten führen. Der Phosphorgehalt muss schon bei der Rohstoffauswahl berücksichtigt bzw. durch einen Raffinationsprozess auf geringe Restgehalte verringert werden. Zu hohe Gehalte an Phospholipiden beeinflussen den Umesterungsprozess, da diese als Emulgatoren wirken können und so die Phasentrennung stören. Verbleibende Phosphorrückstände können durch Destillation vom Endprodukt abgetrennt werden. Phosphor ist sowohl in Pflanzenölen in Form von Phospholipiden als auch in tierischen Fetten enthalten. Es hat sich gezeigt, dass kaltgepresste Öle einen geringeren Phosphorgehalt haben als heiß gepresste.

Außerdem kann Phosphor auch während der Produktion in den Biodiesel gelangen, wenn Phosphorsäure zur Spaltung der Seifen eingesetzt wird. Die eingesetzte Phosphorsäure lässt sich aber in der Regel gut mit Wasser aus dem Biodiesel entfernen.

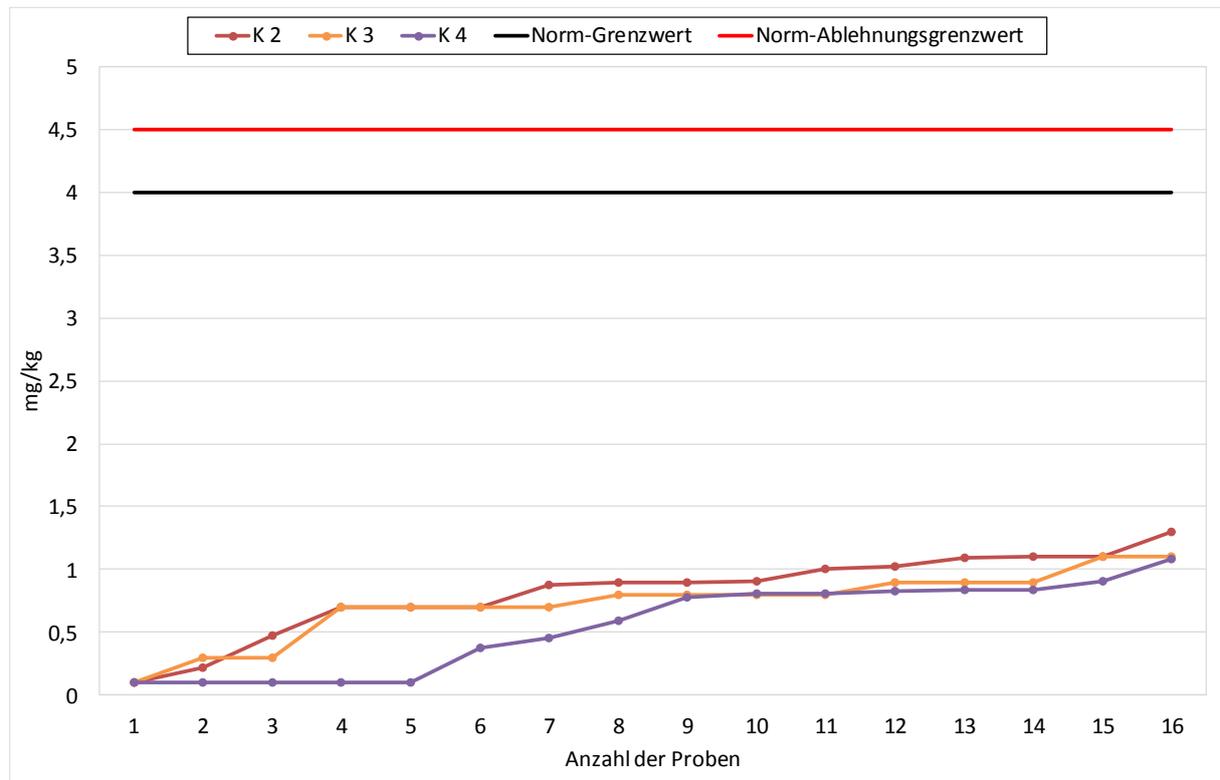


Abbildung 16: Phosphor-Gehalt nach DIN EN 14107, Kampagne 2-4.

In Abb. 16 sind die Ergebnisse der Kampagnen 2 bis 4 dargestellt. Aufgrund technischer Schwierigkeiten kam es in Kampagne 1 zu großen Abweichungen gegenüber den in den Vorjahren gefundenen Werten. Aus diesem Grund wird die 1. Kampagne aus der Bewertung herausgenommen (s. Abb. 17). Die Werte der Proben von Kampagne 2 bis 4 liegen erfreulicherweise alle weit unterhalb des Norm-Grenzwertes. Der Grenzwert liegt bei maximal 4 mg/kg, eine weitere Verschärfung des Grenzwertes lässt die Präzision der Methode bisher aber nicht zu.

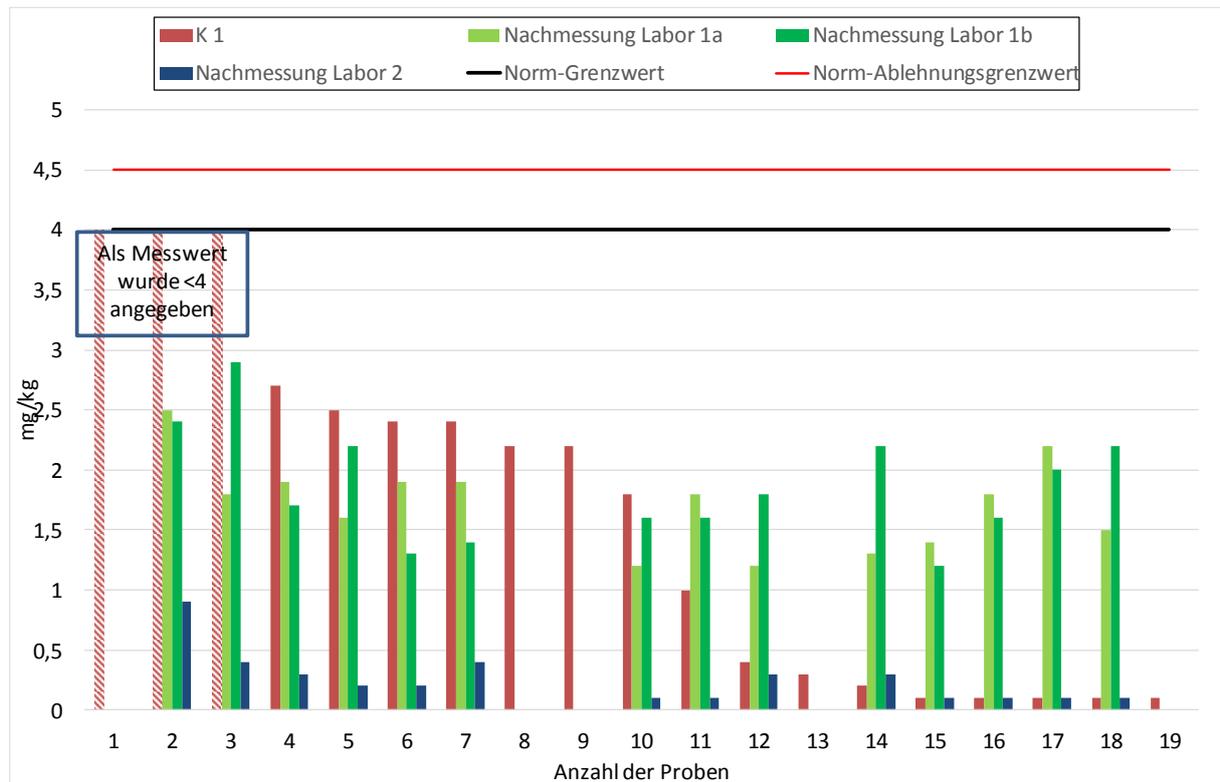


Abbildung 17: Phosphor-Gehalt nach DIN EN 14107, Kampagne 1.

Aufgrund technischer Probleme wurden in Kampagne 1 für den Phosphorgehalt Werte gemessen, die weit oberhalb der sonst üblichen Werte lagen. Deshalb wurden Nachmessungen in Auftrag gegeben. Abb. 17 zeigt die in Kampagne 1 gemessenen Werte für den Phosphorgehalt. Es sind sowohl die ursprünglich gemessenen Werte als auch die Werte aus den Nachmessungen von Labor 1 und Labor 2 abgebildet. Die Nachmessung durch Labor 2 ergab, dass alle Werte weit unter 4 mg/kg liegen und sich im üblichen Rahmen befinden.

3.13 Gehalt an Linolensäure-Methylester

Prüfmethode: DIN EN 14103:2011

Grenzwert DIN EN 14214:2012: $\leq 12,0$ % (m/m)

Ablehnungsgrenzwert max.: 14,9 % (m/m)

Der Gehalt an Linolensäure wird aus dem Fettsäureprofil mittels Gaschromatographie bestimmt. Linolensäure ist eine dreifach ungesättigte Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen (C 18:3). Aufgrund ihrer chemischen Struktur ist sie extrem anfällig für oxidative Angriffe, weshalb der Gehalt an Linolensäure im Biodiesel auf 12 % (m/m) beschränkt ist. Rapsöl hat zum Beispiel einen Linolensäure-Anteil von acht bis zehn Prozent.

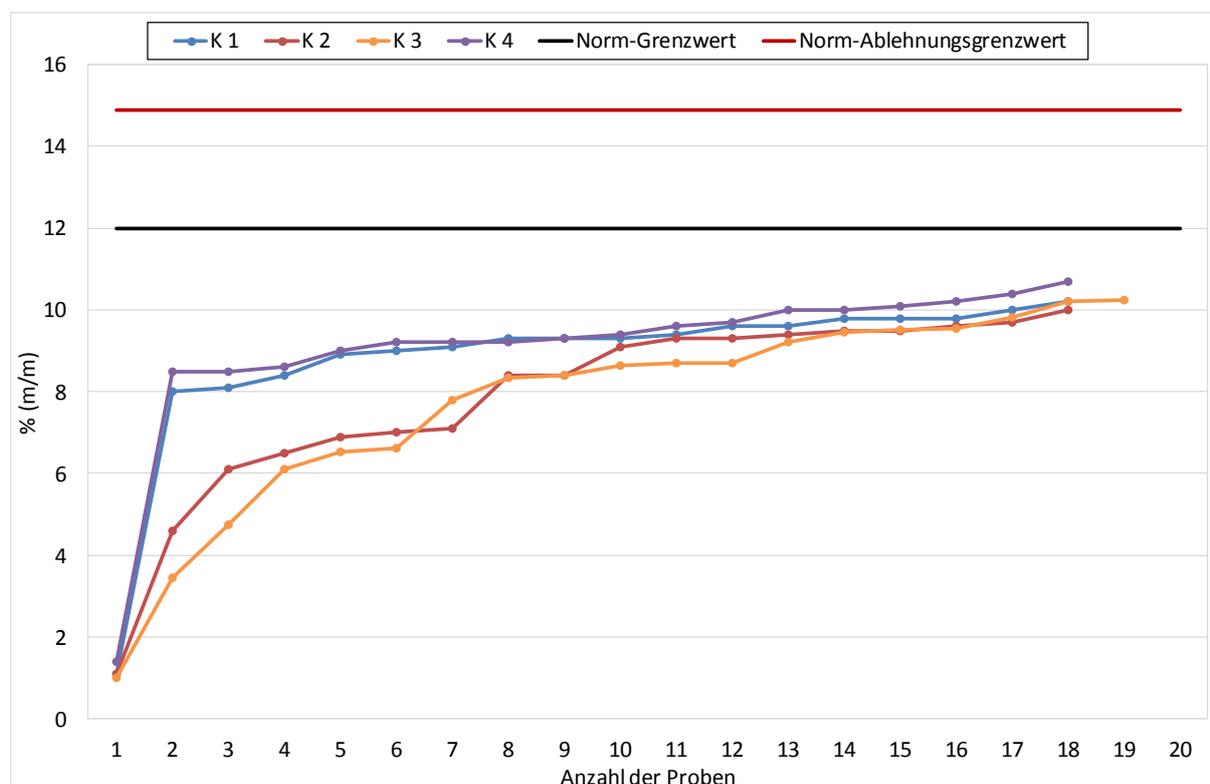


Abbildung 18: Gehalt an Linolensäure-Methylester nach DIN EN 14103.

Wie in Abb. 18 zu sehen ist, erfüllen alle analysierten Proben die Anforderungen der DIN EN 14214:2012. Der niedrigere Linolensäure-Gehalt bei einem großen Teil der Proben in den Sommerkampagnen K2 und K3 zeigt, dass der bei der Biodieselherstellung üblicherweise

verwendete Rohstoff Rapsöl, zumindest teilweise, durch andere Öle ersetzt wurde. Der Linolensäure-Gehalt von reinem Rapsöl liegt zwischen 8 und 10%³.

3.14 Cold Filter Plugging Point (CFPP)

Prüfmethode: DIN EN 116:1997

Grenzwert nach DIN EN 14214:2012

	<i>Grenzwert</i>	<i>Ablehnungsgrenzwert:</i>
<i>vom 15.04. bis 30.09.</i>	0 °C	1,5 °C
<i>vom 01.10. bis 15.11.</i>	-10 °C	-7,9 °C
<i>vom 16.11. bis 28./29.02.</i>	-20 °C	-17,3 °C
<i>vom 01.03. bis 14.04.</i>	-10 °C	- 7,9 °C

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

Der CFPP ist ein Maß für die Kälteeigenschaften des Biodiesels. Die Anforderungen an die „Kältefestigkeit“ werden, wie schon am Ende des zweiten Kapitels beschrieben, national je nach den vorherrschenden klimatischen Bedingungen geregelt. Es gelten, analog zum Dieselmotorkraftstoff, unterschiedliche Anforderungen an Sommer-, Übergangs- und Winterqualität.

Zur Bestimmung des CFPP wird eine Probe in 1-Grad-Schritten abgekühlt und durch einen Filter gesaugt. Sobald die Probe nicht mehr filtrierbar ist, ist der CFPP erreicht. Die Verteilung der Fettsäuremethylester - und damit die verwendeten Rohstoffe - beeinflussen die Kälteeigenschaften des Biodiesels. Die Gefrierpunkte gesättigter Fettsäuremethylester liegen deutlich über denen der ungesättigten Verbindungen, welche weit unter 0 °C noch flüssig sind. Durch den Einsatz von Fließverbesserern können die Kälteeigenschaften des Biodiesels verbessert werden.

Biodiesel wird heute fast ausschließlich als Blendkomponente für Dieselmotorkraftstoff verwendet, deshalb findet häufig keine Additivierung statt. In Deutschland gilt bezüglich der Kälteeigenschaften die gesetzliche Regelung, dass Biodiesel zur Beimischung zwischen dem 16.11. und dem 28./29.02. nur einen CFPP-Wert von -10 °C einhalten muss, wenn die in der DIN EN 14214 geforderten -20 °C durch Additivierung erreicht werden können.

³ M. Mittelbach, C. Remschmidt: Biodiesel The Comprehensive Handbook, 1. Edition, Graz 2004, ISBN 3-200-00249-2, S. 135.

Um die ermittelten Daten übersichtlicher darstellen zu können, wurden die Ergebnisse der Sommer- und Winterkampagnen in zwei Diagrammen erfasst.

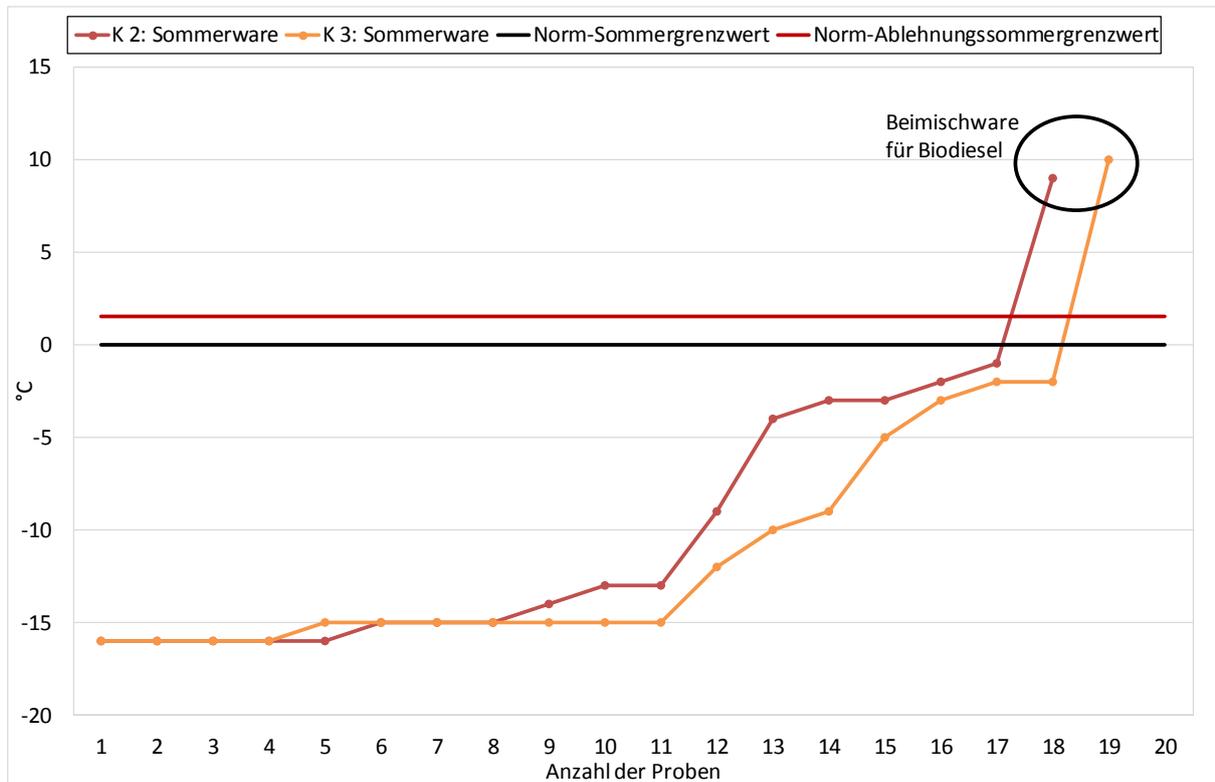


Abbildung 19: CFPP (Sommerware) nach DIN EN 116.

Die Probennahmen der 2. Kampagne wurden im Zeitraum vom 5. Mai bis 16. Mai, die der 3. Kampagne vom 11. August bis 22. August durchgeführt, was bedeutet, dass die Proben in der Sommerperiode entnommen wurden. Bis auf zwei Proben erfüllen alle gemessenen Proben die Anforderungen der Norm (s. Abb. 19). Bei den beiden in Abb. 19 schwarz eingekreisten Proben handelt es sich, wie bereits im Diagramm vermerkt, um eine Beimischware für Biodiesel, die erst nach Einstellung der Qualität durch Mischen mit Biodiesel, der einen entsprechend niedrigen CFPP aufweist, in Verkehr gebracht werden kann.

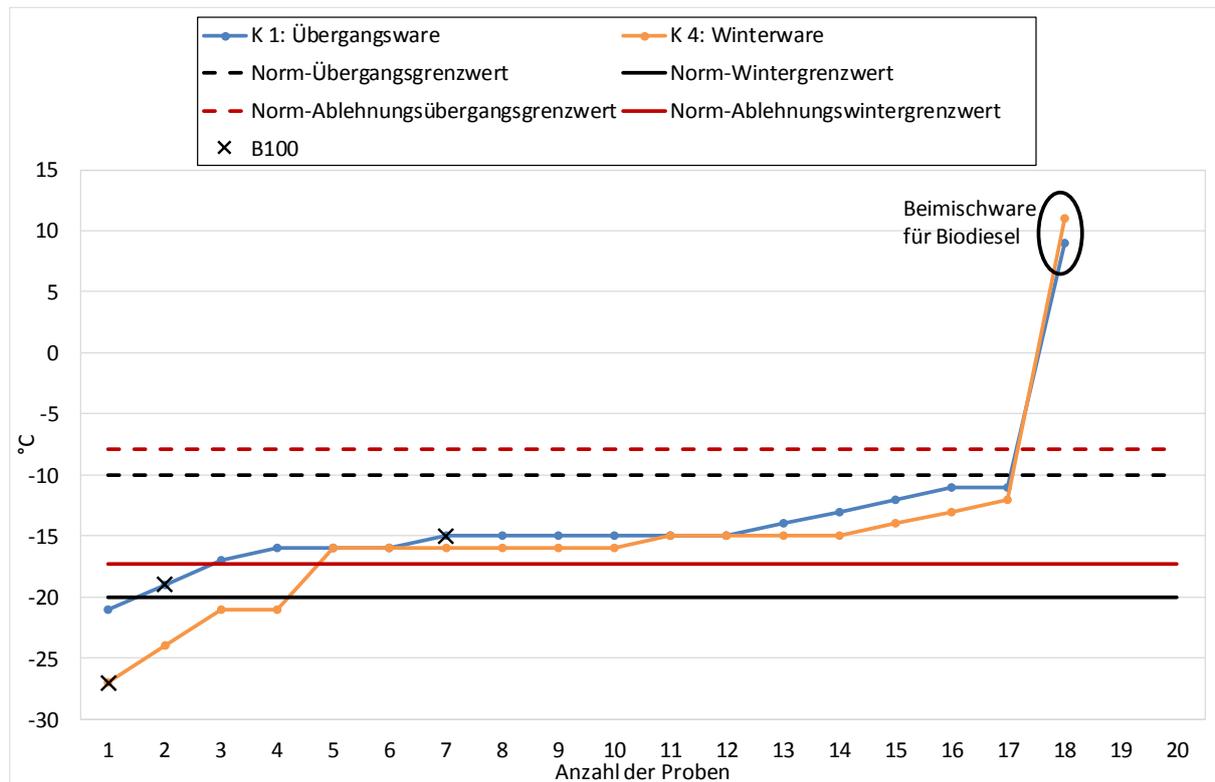


Abbildung 20: CFPP (Übergangs- und Winterware) nach DIN EN 116.

Die Probennahmen der Kampagne 1 wurden im Zeitraum vom 03. bis zum 14. März durchgeführt, es handelt sich also um Übergangsware. Die Proben der Kampagne 4 wurden vom 17. bis zum 28. November entnommen, sind also Winterware.

Der Grenzwert für reinen Biodiesel (B100) in der Winterperiode liegt bei -20°C und ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt. In der Übergangszeit liegt der Grenzwert für B100 bei -10°C und ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Für Biodiesel, der als Blendkomponente für mineralischen Diesel eingesetzt wird, gilt auch in der Winterperiode ein Grenzwert von -10°C , wenn durch Additivierung ein CFPP von -20°C erreicht werden kann.

Alle Proben außer den drei mit einem X gekennzeichneten und den zwei schwarz eingekreisten Proben sind Blendkomponenten zu mineralischem Diesel. Abb. 20 zeigt, dass alle Proben – mit Ausnahme der schwarz eingekreisten Proben – unterhalb des Grenzwertes liegen.

Bei den beiden in Abb. 20 schwarz eingekreisten Proben handelt es sich, wie bereits im Diagramm vermerkt, um eine Beimischware für Biodiesel, die nicht direkt in den Verkehr gebracht, sondern nur anderem Biodiesel beigemischt werden kann.

3.15 Cloudpoint (CP)

Prüfmethode: DIN EN 23015:1994

Grenzwert nach DIN EN 14214:2012:

	Grenzwert	Ablehnungsgrenzwerte:
vom 15.04. bis 30.09.	5° C	7,4 °C
vom 01.10. bis 15.11.	0 ° C	2,4 °C
vom 16.11. bis 28./29.02.	-3° C	-0,6 °C
vom 01.03. bis 14.04.	0° 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. Für reinen Biodiesel wird dieser Parameter bisher nicht abgefragt.

Um die ermittelten Daten übersichtlicher zu gestalten, wurden wie schon beim CFPP, die Ergebnisse der Sommer- und Winterkampagnen in zwei Diagrammen dargestellt.

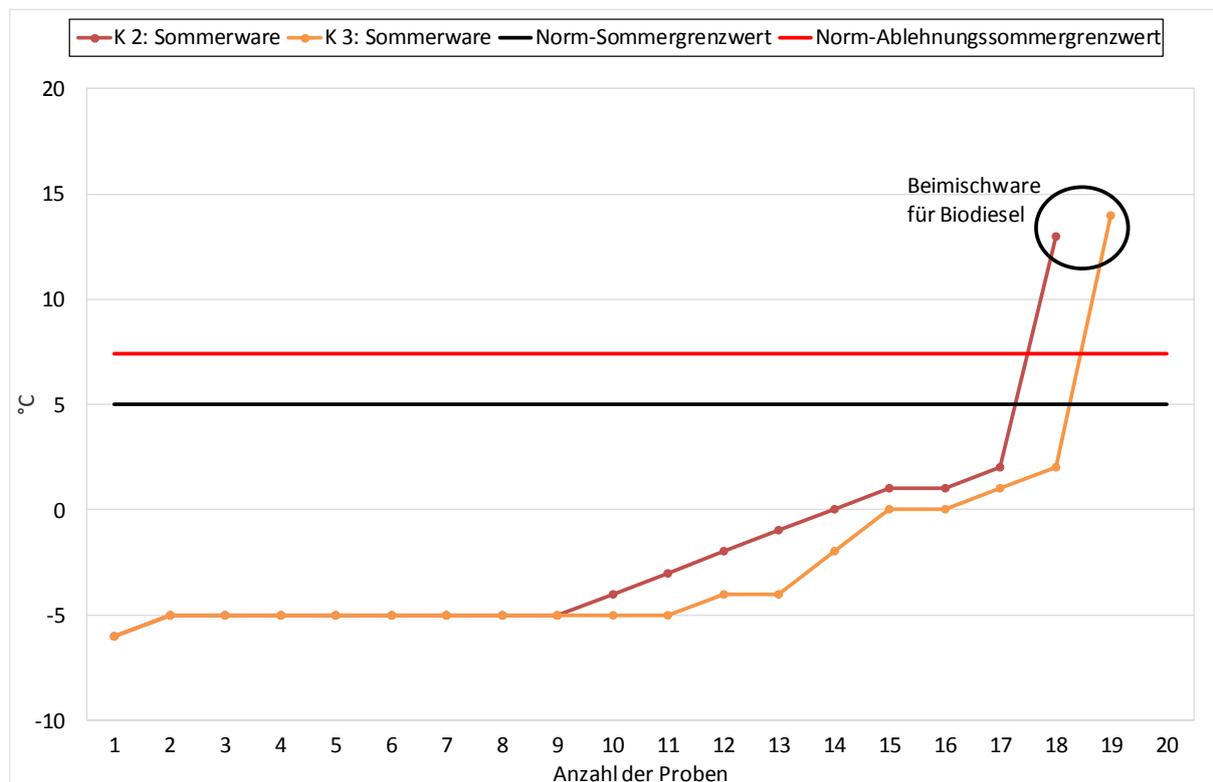


Abbildung 21: Cloudpoint (Sommerware) nach DIN EN 23015.

Wie bereits beim Parameter CFPP beschrieben, wurden die Probenahmen der Kampagne 2 und 3 in der Sommerzeit durchgeführt. Es liegen zwei Grenzwertüberschreitungen vor. Bei diesen Proben handelt es sich, wie oben schon beschrieben um Beimischware für Biodiesel, die erst nach entsprechendem Abmischen in den Verkehr gebracht wird.

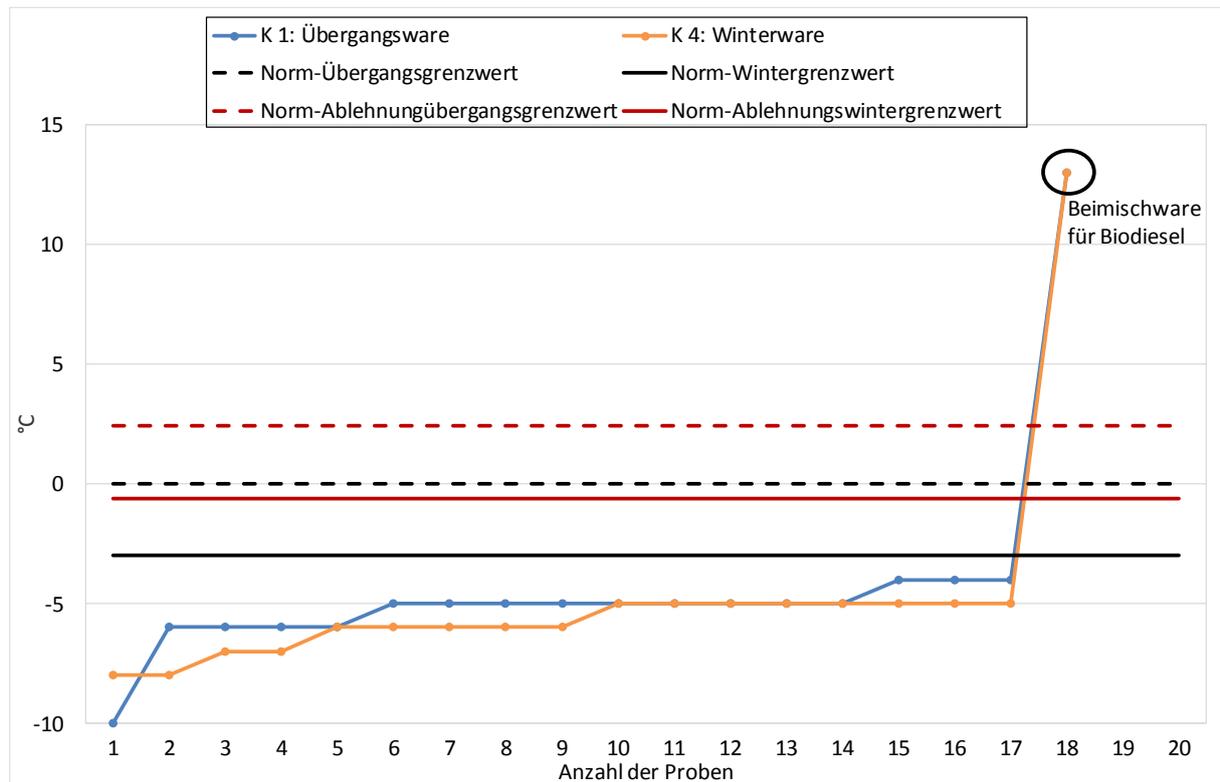


Abbildung 22: Cloudpoint (Übergangs- und Winterware) nach DIN EN 23015.

In der Winter- bzw. Übergangszeit gab es ebenfalls zwei Grenzwertüberschreitungen. Hierbei handelt es sich wieder um Beimischware für Biodiesel, die nicht für das direkte Inverkehrbringen vorgesehen ist.

4 Zusammenfassung

Das Ergebnis der vier Beprobungen im Jahr 2014 zeigt, dass mit nur fünf Ausnahmen alle 73 untersuchten Biodieselp Proben die Anforderungen der DIN EN 14214 erfüllen. Bei sechs Proben wird der AGQM-Grenzwert nicht erreicht. Zwei dieser sechs Proben weisen bereits Verletzungen der Normgrenzwerte auf. Für sechs weitere Proben wurde die Ausnahmeregelung für Biodiesel aus Altspisefetten und -ölen in Anspruch genommen. Unter Ausschluss dieser sechs Beimischungsproben aus der Gesamtauswertung und unter Berücksichtigung der jeweiligen Präzision der Prüfmethode erfüllen ca. 93 % der untersuchten Proben die Anforderungen der DIN EN 14214. Eine Übersicht der Grenzwertverletzungen kann der nachfolgenden Tabelle 2 entnommen werden.

Tabelle 2: Aufstellung der Proben, die Grenzwertverletzungen aufweisen.

Parameter	Methode	Probennummer									
		5	14	17	34	42	46	53	55	58	
Fettsäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103										
Schwefel-Gehalt	DIN ISO 20846										
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937										
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662										
Oxidationsstabilität 110 °C	DIN EN 14112										
Gehalt an freiem Glycerin	DIN EN 14105										
Alkalimetalle Natrium und Kalium	DIN EN 14538:2006										

Ablehnungsgrenzwertverletzungen der DIN EN 14214:2012

AGQM-Ablehnungsgrenzwertverletzungen

Besonders auffällig sind die Proben 34 und 53, die vom selben Mitglied stammen. Hier gibt es mehr als eine Grenzwertverletzung. Die Gründe dafür liegen offensichtlich an Fehlern im Herstellungsprozess. Das entsprechende Mitglied ist inzwischen aus der AGQM ausgeschieden.

Die Oxidationsstabilität bereitet einigen Mitgliedern Probleme, hier gibt es vier Unterschreitungen des AGQM-Grenzwertes (Proben 5, 34, 42 und 46). Da laut der 10. BImSchV in Deutschland im Jahr 2014 noch die DIN EN 14214:2010 gilt, dürfen drei der vier Mitglieder ihre Produkte als normkonforme Ware auf den Markt bringen. Einzig Probe 46 unterschreitet den gesetzlichen Grenzwert und darf nicht in Verkehr gebracht werden.

Vier der gemessenen Proben überschreiten den Grenzwert für den Parameter Wassergehalt. Die Proben 42, 53 und 55 können die erhöhten Anforderungen der AGQM nicht erfüllen. Diese



Ware darf trotz dieser AGQM-Grenzwertüberschreitungen in Verkehr gebracht werden, da die gesetzlichen Anforderungen erfüllt sind. Den Mitgliedern ist es in solch einem Fall aber untersagt, ihren Biodiesel als AGQM-konforme Ware zu deklarieren.

Bei der Gesamtverschmutzung gibt es ebenfalls eine Grenzwertüberschreitung. Probe 58 erfüllt die erhöhten Anforderungen der AGQM an diesen Parameter nicht, darf aber als normkonforme Ware auf den Markt gebracht werden.

Die unangemeldeten Beprobungen zur Kontrolle der Produktqualität bei den AGQM-Mitgliedern sind ein wichtiger Bestandteil des Qualitätsmanagementsystems der AGQM. So kann zum einen die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben überwacht werden, zum anderen wird aber auch die Eigenkontrolle der Unternehmen unterstützt. Die dabei über die Jahre gesammelten Daten sind Grundlage für eine weltweit einzigartige Datenbasis für die Entwicklung der Biodieselqualität in Deutschland. Durch die AGQM wird somit die kontinuierliche Verbesserung und Optimierung von Produktionsprozessen und Qualitätssicherungsmaßnahmen in der Biodieselbranche eindrucksvoll belegt. Das Ergebnis der vier Beprobungskampagnen im Jahr 2014 zeigt erneut, dass die Produkte der AGQM-Mitglieder sehr hohen Qualitätsstandards genügen.



5 Anhang

5.1 Grenzwerte und Bestimmungsmethoden

Tabelle 3: Grenzwerte und Bestimmungsmethoden für die geprüften Parameter gemäß DIN EN 14214:2012

Prüfparameter	Methode	Erscheinungs- jahr	Einheit	Normgrenzwerte		Ablehnungsgrenzwerte	
				min.	max.	min.	max.
Fettsäure-Methylester-Gehalt	DIN EN 14103	2011	% (m/m)	96,5	-	94,0	-
Dichte 15 °C	DIN EN ISO 12185	1997	kg/m ³	860	900	859,7	900,3
Schwefel-Gehalt (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 (bei 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
Gehalt an Linolensäure-Methylester	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
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	-		-	
Gehalt an Erdalkalimetallen (Ca+Mg)		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1

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.



Calcium-Gehalt		2006	mg/kg	-	5,0	-	6,1
Magnesium-Gehalt		2006	mg/kg	-		-	
Phosphor-Gehalt	DIN EN 14107	2003	mg/kg	-	4,0	-	4,5
CFPP	DIN EN 116	1997	°C	vom 15.04. bis 30.09.	0	-	1,5
				vom 01.10. bis 15.11.	-10	-	-7,9
				vom 16.11. bis 28/29.02	-20	-	-17,3
				vom 01.03. bis 14.04	-10	-	-7,9
Cloudpoint	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 4: 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 K.-F. (für Hersteller)	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	220	-	280
Wassergehalt K.-F. (für Lagerbetreiber)	DIN EN ISO 12937	2000	mg/kg	-	300	-	370
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662	1998 ⁵	mg/kg	-	20	-	20
CFPP	DIN EN 116	1997	°C	vom 19.10. bis 28/29.02	-20 (gilt für die Verwendung als Reinkraftstoff (B100))	-	-17,3

⁵ 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 Q ualitäts m anagement Biodiesel e.V.
Abb.	Abbildung
B7	Kurzbezeichnung für den nach DIN EN 590 zulässigen Blendkraftstoff mit einem Anteil von 7 % Biodiesel
B100	Kurzbezeichnung für reinen Biodiesel
BImSchV	B undes- I mmissionss S chutz v erordnung
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CEN	C omité E uropéen de N ormalisation (Europäisches Komitee für Normung)
CFPP	C old F ilter P lugging P oint
DIN	D eutsches I nstitut für N ormung
EN	E uropäische N orm
e.V.	eingetragener V erein
FAM	F ach a usschuss M ineralöl- und B rennstoffnormung (FAM) im DIN
FAME	Fettsäuremethylester
JWG	J oint w orking g roup
K.F.	Karl Fischer
K 1	Kampagne 1
K2	Kampagne 2
K3	Kampagne 3
K4	Kampagne 4
QM-System	Qualitätsmanagement-System
QS-Ausschuss	Ausschuss für Qualitätssicherung
sog.	sogenannte
TC	T echnical C ommittee
UCOME	u sed c ooking o il m ethyl e ster (Fettsäuremethylester aus Alt Speiseölen und –fetten)
z.B.	zum Beispiel