

## *Biodieselqualität in Deutschland*

### *Die AGQM Herstellerbeprobung 2010*

#### **Einleitung**

Biodiesel ist eine Mischung von Fettsäuremethylestern (FAME) und wird aus verschiedenen Pflanzenölen oder tierischen Fetten durch Umesterung mit Methanol hergestellt. In Deutschland wird hauptsächlich Rapsöl neben einem geringeren Anteil an Sojaöl und Palmöl als Rohstoff verwendet. Der größte Teil der Biodieselproduktion wird als Beimischkomponente zu Dieselkraftstoff mit 7 vol.-% Biodiesel (B7-Kraftstoff) verwendet.

In Deutschland ist Biodiesel seit Mitte der 90er Jahre in größeren Mengen auf dem Markt. Die Qualität dieses Kraftstoffs ist seit den Anfangsjahren ständig wachsenden Anforderungen unterworfen; neue Produzenten, Weiterentwicklungen in der Motorentechnik und nicht zuletzt die seit 2004 auch in Deutschland praktizierte Beimischung zu fossilem Dieselkraftstoff erfordern strenge Einhaltung der Anforderungsnormen und Kundenspezifikationen. Seit dem Jahr 2004 ist die Einhaltung der DIN EN 14214 auch Voraussetzung für die Steuerbefreiung bzw. -ermäßigung von Biodiesel und für die Anrechnung auf die Biokraftstoffquote. Entscheidend hierfür ist die Erfüllung der Anforderungen, die in der jeweils gültigen Fassung der 10. BImSchV. festgelegt sind. In der Praxis wird die Überprüfung des in den Verkehr gebrachten Biodiesels stichprobenartig vom Zoll an den hier aufgeführten Parametern durchgeführt.

Die Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) wurde 1999 gegründet und bietet ihren Mitgliedern seit dieser Zeit ein Qualitätsmanagement-System, das ständig den sich verändernden Anforderungen angepasst wird. Integraler Bestandteil dieses Systems ist die unangemeldete und neutral durchgeführte Überwachung der Mitgliedsunternehmen. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Wirksamkeit interner Qualitätssicherungsmaßnahmen und sind gleichzeitig eine wertvolle Information für die Unternehmen selbst. Ziel war immer, das in Deutschland erreichte hohe Qualitätsniveau zu sichern und den Nutzern von Biodiesel das notwendige Vertrauen in das Produkt zu vermitteln.

Durch die Einführung der Norm für Biodiesel als Kriterium für eine Steuerermäßigung bzw. die Anerkennung für die Quotenanrechnung ergibt sich für die AGQM-Mitglieder aufgrund dieser Qualitätssicherungsmaßnahmen ein besonderer Vorteil:

In Verhandlungen mit dem Bundesministerium der Finanzen hat die AGQM erreicht, dass Hauptzollämter bei den Mitgliedsfirmen auf die stichprobenartige Überprüfungen der Qualität verzichten können, wenn sichergestellt ist, dass diese regelmäßig (alle zwei Monate) an der Beprobung und Überprüfung der hier aufgeführten Parameter teilnehmen.

Die Daten aus der regelmäßigen Überwachung bilden mittlerweile eine wichtige und international einzigartige Datenbasis für die Entwicklung der Biodieselqualität in Deutschland. Der vorliegende Bericht zeigt als erster seiner Art neben der aktuellen Situation auch die Entwicklung einiger ausgewählter Parameter über die letzten Jahre und dokumentiert damit die positive Entwicklung der Biodieselqualität in Deutschland.

## Durchführung und Umfang der Beprobung

Die Kontrolle der Produktionsqualität durch ein akkreditiertes, unabhängiges, von der AGQM beauftragtes Labor ist eine der wichtigsten Säulen des QM-Konzepts. Die Teilnahme an der Beprobung ist für die Mitglieder bindend; sechs Mal jährlich werden unangemeldet Proben genommen, analysiert und auf Einhaltung der Normvorgaben überprüft. Zum Teil gelten dabei auch Anforderungen, die über die Norm hinausgehen und die im QM-Konzept hinterlegt sind. Der Umfang der Untersuchungen entspricht dabei den im QM-Konzept definierten Anforderungen. Die folgenden Parameter werden untersucht:

<b>Parameter</b>	<b>Methode</b>
Estergehalt	DIN EN 14103
Schwefelgehalt	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112
Säurezahl	DIN EN 14104
Iodzahl	DIN EN 14111
Glycerin/Glyceride	DIN EN 14105
Gehalt an Alkalimetallen (Na + K)	DIN EN 14108 DIN EN 14109
Gehalt an Erdalkalimetallen (Ca + Mg)	DIN EN 14538
Phosphor-Gehalt	DIN EN 14107
CFPP	DIN EN 116
Fettsäureprofil	DIN EN 14103

Auf die einzelnen Parameter und ihre Bedeutung wird in einer gesonderten Beschreibung detailliert eingegangen.

Beprobung und Analytik werden jedes Jahr neu ausgeschrieben und vergeben. Dabei werden nur Labore berücksichtigt, die für die Biodieselanalytik akkreditiert sind und die erfolgreich an den jährlichen AGQM-Ringversuchen teilnehmen.

## Auswertung 2010

Im Jahre 2010 wurden in sechs Kampagnen insgesamt 139 Proben der AGQM-Mitglieder (Hersteller und Handelsunternehmen) untersucht. Die Kampagnen sind mit K 1 bis K 6 gekennzeichnet. In der nachfolgenden Auswertung werden die Ergebnisse für die einzelnen Parameter graphisch dargestellt und diskutiert; die Ergebnisse sind dabei anonymisiert und geben keinen Hinweis auf die Herkunft der Proben.

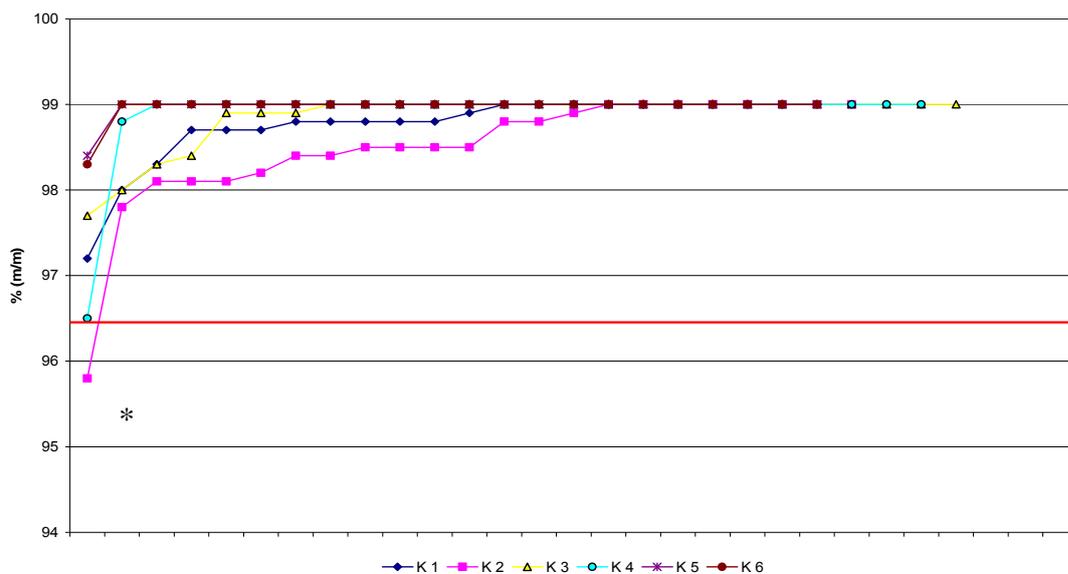
Im Folgenden werden die einzelnen untersuchten Parameter beschrieben und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Werte sind dabei für jede Kampagne in ansteigender Reihenfolge sortiert, um die Verteilung der Messwerte darzustellen und einen Vergleich zwischen den verschiedenen Kampagnen zu ermöglichen. Die Reihenfolge der Hersteller ist durch die Sortierung nach Messwert in jeder einzelnen Kurve auch bei demselben Parameter unterschiedlich.

### Gehalt an Fettsäuremethylestern („Estergehalt“)

Prüfmethode: EN 14103

Grenzwert EN 14214:  $\geq 96,5\%$  m/m

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



\* Messwert liegt noch im Toleranzbereich der Methode, Ware verkehrsfähig

Die Grafik zeigt, dass praktisch alle Werte die Anforderungen der EN 14214 erfüllen; Messwerte, die mit „> 99,0%“ angegeben sind, sind in der Grafik als 99% Estergehalt

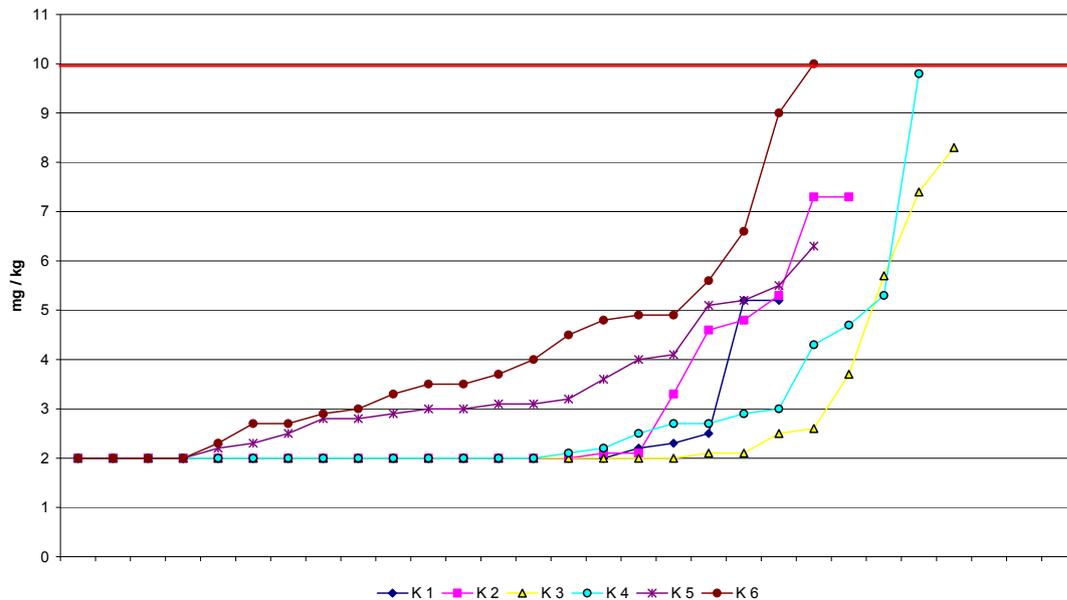
dargestellt. Der einzige „Ausreißer“ liegt mit 95,7% noch im Toleranzbereich der Prüfmethode, so dass es keinen Grund zu Beanstandungen gibt.

## Schwefelgehalt

*Prüfmethode: EN ISO 20846 / EN ISO 20884*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 10$  mg/kg*

Schwefel ist im Biodiesel nur in Spuren zu finden, und üblicherweise wird der Normgrenzwert von 10 mg/kg nicht überschritten. Die folgende Grafik zeigt die Schwefelwerte der untersuchten Produktionsproben. Da die Präzision der Methode unterhalb von 2 mg/kg nicht mehr für eine exakte Angabe ausreicht, sind Gehalte von weniger als 2 mg/kg in der Grafik als „2 mg/kg“ dargestellt.



Zwei Muster aus den letzten sechs Kampagnen weisen Schwefelwerte auf, die dicht am Grenzwert liegen, verursacht möglicherweise durch Öle, die aus der Saat Schwefel mitbringen. Zwar findet man in tierischen Fetten höhere Schwefelanteile als in Pflanzenölen, Hinweise darauf sind aber in den Fettsäuremustern nicht zu finden. Auffällig ist auch, dass die Werte der Kampagnen 5 und 6 gegenüber den anderen Kampagnen erhöht sind; abgesehen von der Analytik (anderes Labor) könnte z.B. eine stärkere Düngung mit schwefelhaltigen Düngemitteln diesen Effekt verursachen.

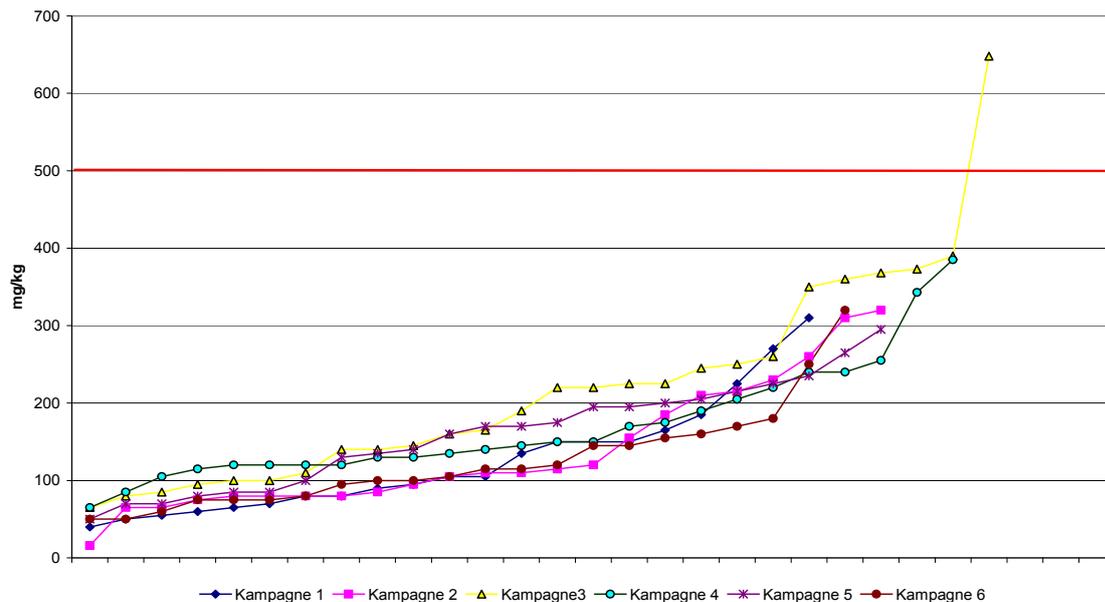
## Wassergehalt

*Prüfmethode: EN ISO 12937*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 500$  mg/kg*

*Grenzwert AGQM:  $\leq 220$  (300) mg/kg*

Für die Beurteilung des Wassergehalts sind zwei Grenzwerte heranzuziehen: zum einen der in der EN 14214 vorgegebene Maximalgehalt von 500 mg/kg und der im QM-Konzept definierte Wert von 220 mg/kg für Hersteller bzw. 300 mg/kg für Handelsware. Als Toleranzbereich werden hierbei die Ablehnungsgrenzwerte herangezogen, die in der Kraftstoffqualitätsverordnung zu finden sind.



Die überwiegende Anzahl der Proben enthält weniger als 200 mg Wasser/kg und liegt damit noch deutlich unterhalb der AGQM-Festlegung. Nur eine Probe überschreitet den Grenzwert der EN 14214; die Ware wurde jedoch nicht in Verkehr gebracht, entsprechende Korrekturmaßnahmen wurden aufgrund des Ergebnisses eingeleitet.

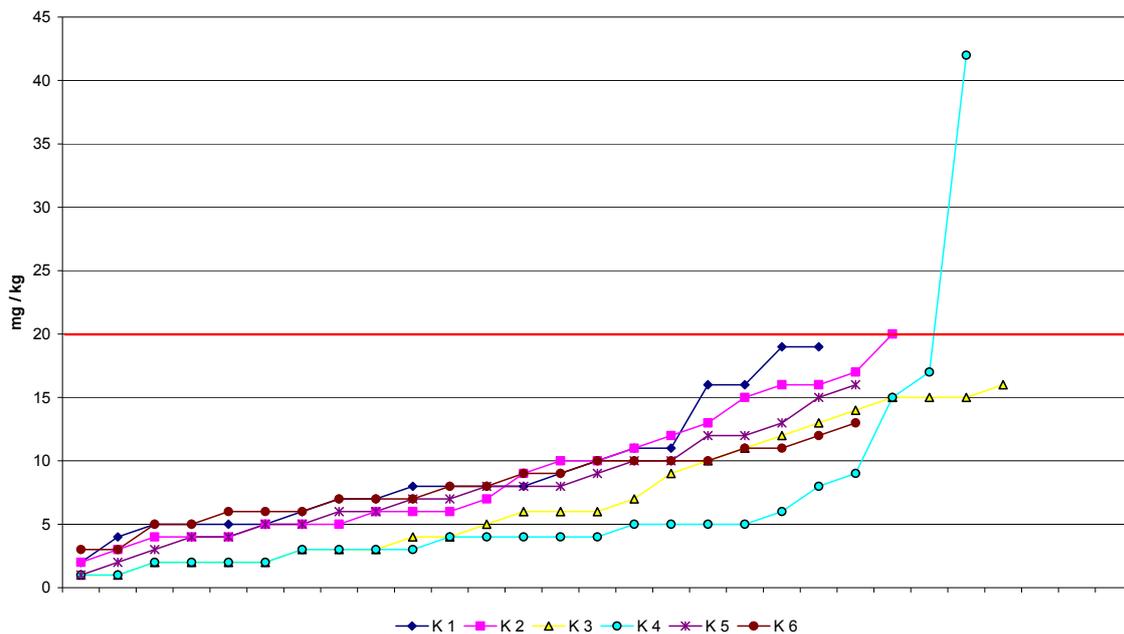
## Gesamtverschmutzung

*Prüfmethode: EN 12662*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 24$  mg/kg*

*Grenzwert AGQM:  $\leq 20$  mg/kg*

Partikel, die zur Gesamtverschmutzung des Biodiesels beitragen, waren in der Vergangenheit häufig Ursache für Reklamationen und Störungen und sind daher durch die Anforderungsnorm limitiert. Der AGQM-Grenzwert wurde, in Anlehnung an den deutschen Normentwurf E DIN 51606, auf 20 mg/kg reduziert, was eine verschärfte Anforderung im Vergleich zur EN 14214 darstellt.



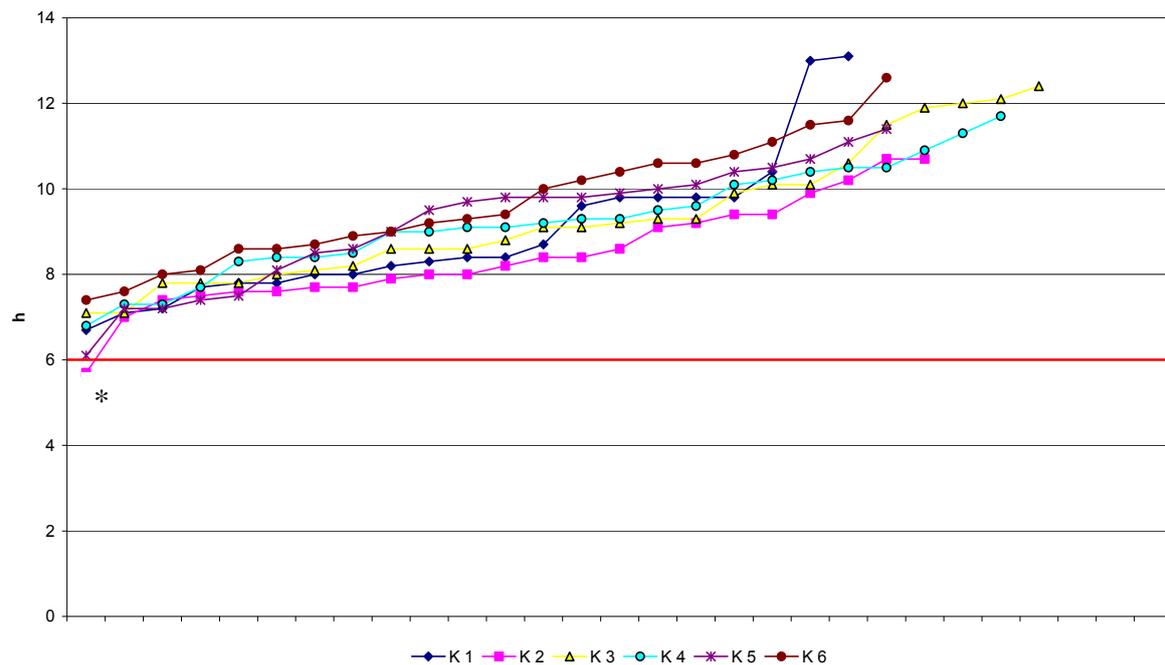
Das Resultat der Herstellerbeprobungen ist erfreulich: der bei weitem überwiegende Anteil der Proben enthält weniger als 10 mg/kg „Schmutz“, nur eine Probe überschreitet den AGQM-Grenzwert, wobei die betroffene Ware bereits vom Hersteller für die Auslieferung gesperrt war.

## Oxidationsstabilität

*Prüfmethode: EN 14112*

*Grenzwert EN 14214:  $\geq 6$  h*

Die Oxidationsstabilität von Biodiesel, definiert durch die Induktionszeit, muss gemäß DIN EN 14214 mindestens sechs Stunden betragen; die Erhöhung auf acht Stunden ist Bestandteil der derzeit laufenden Revision. Von Seiten der Mineralölindustrie wird bereits jetzt häufig eine höhere Stabilität gefordert; der Einsatz von Stabilisatoren ist mittlerweile üblich, und die AGQM-Empfehlung für Blendkraftstoffe beinhaltet ebenfalls eine Induktionszeit von acht Stunden.



\* Messwert liegt noch im Toleranzbereich der Methode, Ware verkehrsfähig

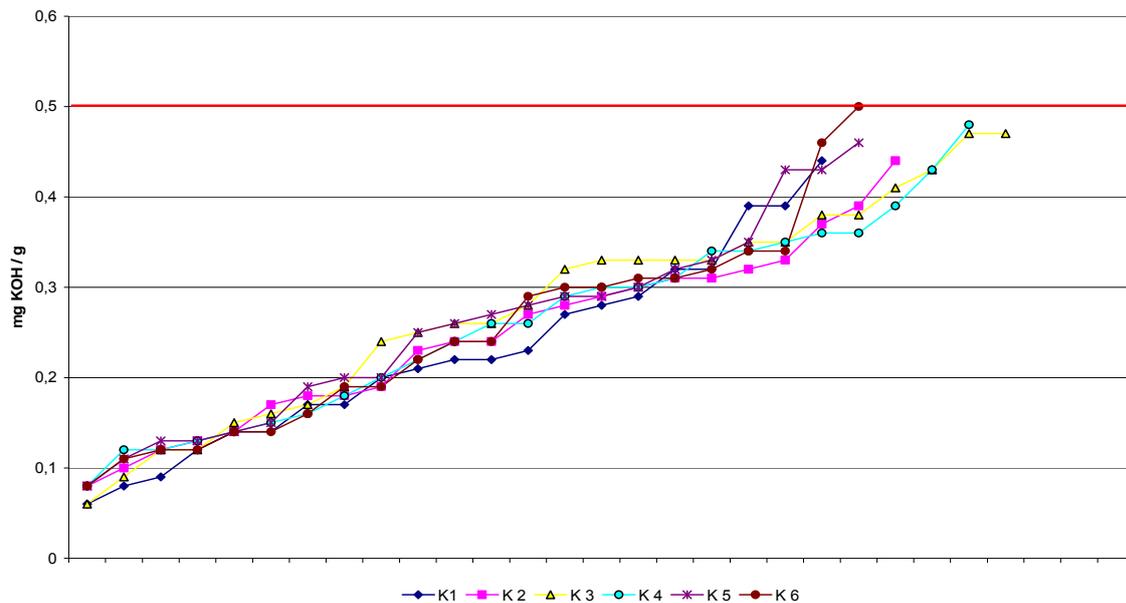
Die Ergebnisse der Herstellerbeprobung zeigen auch hier, dass die Qualitätsanforderungen erfüllt werden; in den meisten Fällen wird auch eine Induktionszeit von acht Stunden erreicht. Saisonal sind keine signifikanten Schwankungen zu verzeichnen; die gute Qualität wird offenbar im Wesentlichen durch geeignete Rohstoffauswahl und die Verwendung von Additiven erreicht.

## Säurezahl

Prüfmethode: EN 14104

Grenzwert EN 14214:  $\leq 0,5 \text{ mg KOH/g}$

Freie Fettsäuren im Biodiesel können in geringem Maße Korrosion verursachen, aber auch mit basischen Verbindungen Seifen bilden, die zu Verklebungen und Filterverstopfungen führen können. Durch Alterung des Biodiesels können zudem kurzkettige Carbonsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) entstehen, die dann die Säurezahl erhöhen. Der Grenzwert in der EN 14214 ist daher auf  $0,5 \text{ mg KOH/g}$  festgelegt.



Die Auswertung der Herstellerbeprobung zeigt, dass keine Grenzwertüberschreitungen und nur wenige grenzwertige Proben zu finden sind, während die meisten Säurezahlen unterhalb von 0,4 mg KOH/g liegen.

## Iodzahl

Prüfmethode: EN 14111

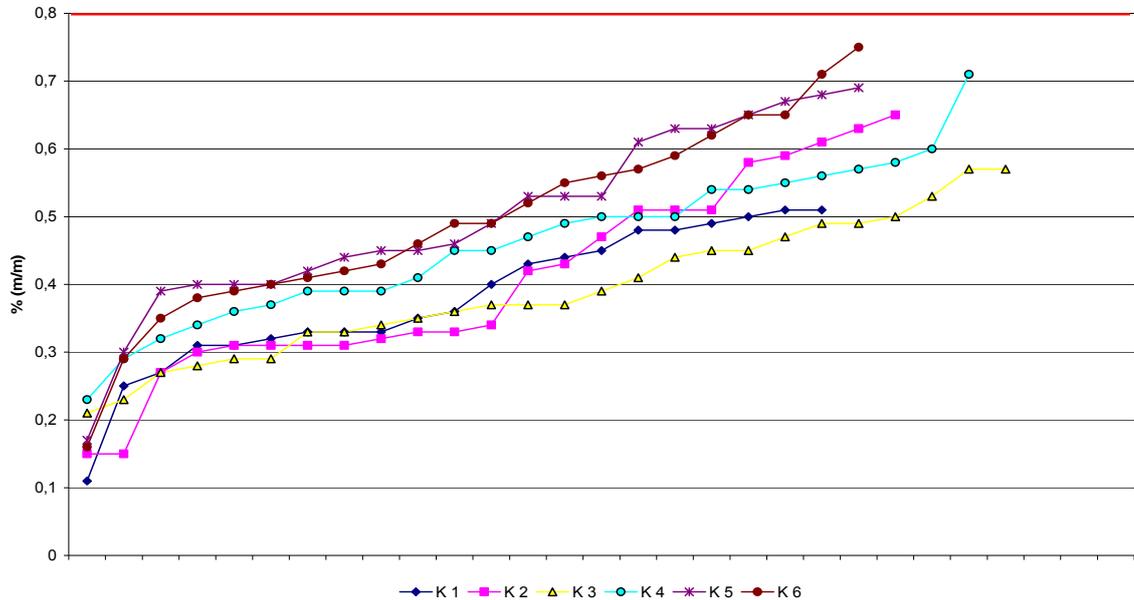
Grenzwert EN 14214: 120 g/100g

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Biodiesel und ist in der DIN EN 14214 auf 120 g Iod/100 g beschränkt und gilt zusammen mit der Oxidationsstabilität, als Indikation für die Stabilität eines Biodiesels.



## Monoglyceride

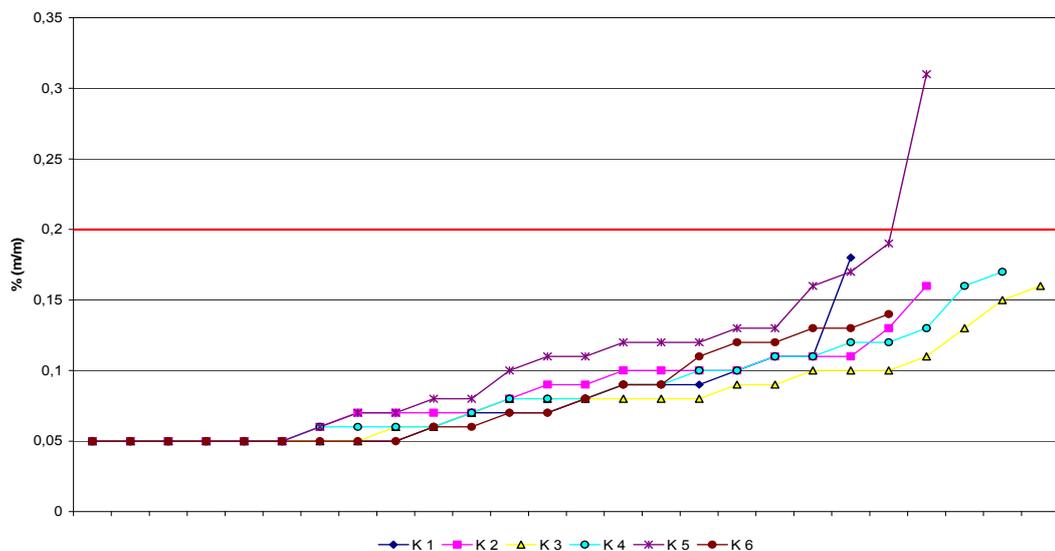
Grenzwert EN 14214:  $\leq 0,8 \text{ \% m/m}$



FAME nach EN 14214 darf maximal 0,8 Gew. % Monoglyceride enthalten. Die Grafik zeigt, dass der Grenzwert in allen untersuchten Proben unterschritten wird und dass die meisten Produzenten bereits heute in der Lage sind, die Forderung nach reduzierten Monoglyceridwerten zu erfüllen.

## Diglyceride

Grenzwert EN 14214:  $\leq 0,2 \text{ \% m/m}$

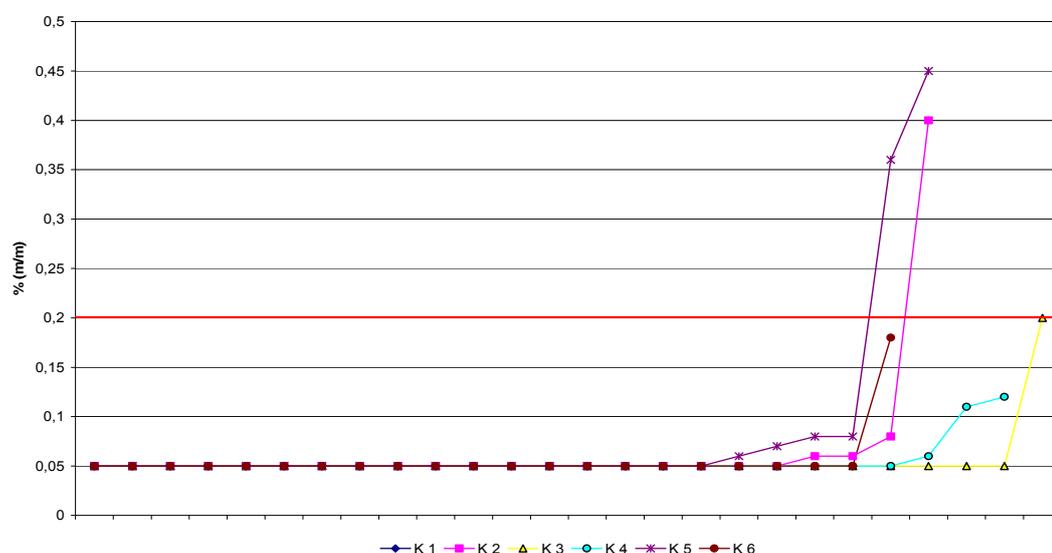


Wie bei den Monoglyceriden ist in der Grafik zu erkennen, dass die Biodieselproduzenten die Umesterung im Griff haben. Störungen und damit

Grenzwertüberschreitungen treten praktisch nur noch bei Anfahren der Anlagen bzw. technischen Störungen auf und werden im Allgemeinen im Rahmen der betrieblichen Kontrolle erkannt. Im Falle der festgestellten Übertretung des Grenzwertes wurde die Ware nicht ausgeliefert und Korrekturmaßnahmen eingeleitet.

## Triglyceride

Grenzwert EN 14214:  $\leq 0,2$  % m/m



Die Auswertung zeigt auch hier, dass der Gehalt in der Regel weit unterhalb des zulässigen Wertes und in den meisten Fällen sogar unterhalb des Messbereichs der Prüfmethode EN 14103 liegt. Zu Grenzwertüberschreitungen kommt es, wie bei Diglyceriden, in erster Linie bei Anlagenstörungen; Fehler in der Logistikkette sind nur noch selten zu verzeichnen. Bei den festgestellten Übertretungen wurde die entsprechende Ware nicht ausgeliefert und Korrekturmaßnahmen eingeleitet.

## Freies Glycerin

Grenzwert EN 14214:  $\leq 0,02$  % m/m

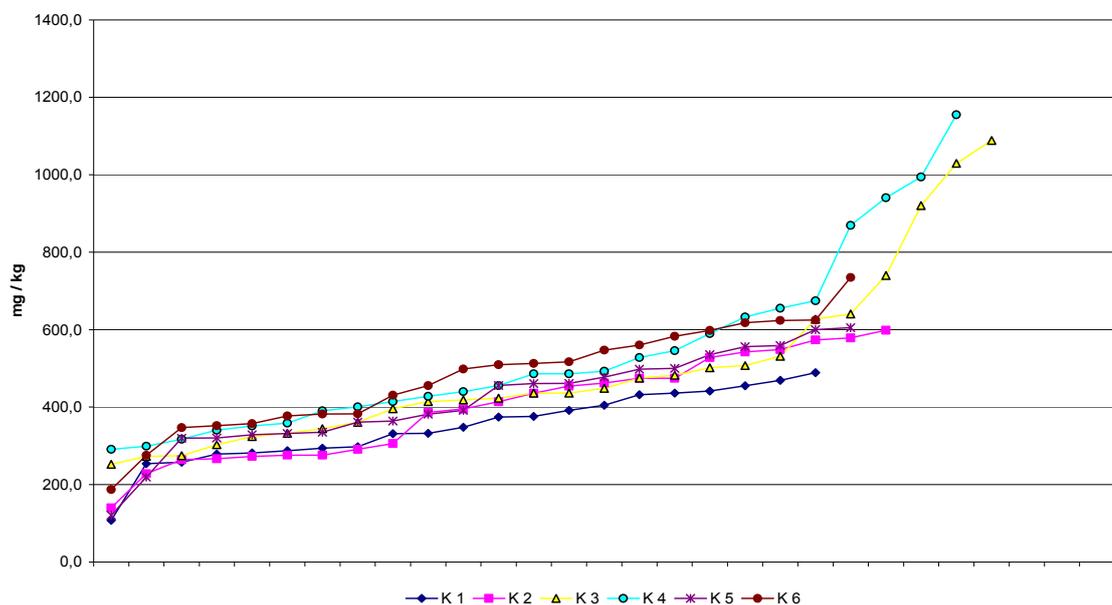
Freies Glycerin im Biodiesel stellt kein Problem mehr dar. Alle Proben weisen extrem niedrige Gehalte auf, so dass auf eine graphische Darstellung der Ergebnisse an dieser Stelle verzichtet wurde.

## Gesättigte Monoglyceride

Prüfmethode: EN 14103/14105

Gesättigte Monoglyceride (SMG) weisen von allen FAME-Bestandteilen die höchsten Gefrierpunkte auf und werden daher mit Filterverstopfungen und Fahrzeugausfällen in Verbindung gebracht. Da dieser Parameter, der nicht Bestandteil der EN 14214 ist, derzeit intensiv diskutiert wird, wurde er 2010 erstmals in das Messprogramm der Herstellerbeprobung aufgenommen. Eine genormte Prüfmethode existiert noch nicht; der Gehalt an gesättigten Monoglyceriden wurde durch Berechnung aus dem Fettsäureprofil und dem Gesamt-Monoglyceridgehalt ermittelt. Der Gehalt wird also aus zwei unabhängig voneinander bestimmten Messwerten berechnet, die jeweils mit der methodenbedingten Genauigkeit bestimmt werden. Die Genauigkeit der Methoden ist für die Bestimmung des Fettsäureprofils bzw. der Monoglyceride akzeptabel, jedoch wird durch die Fehlerfortpflanzung der Wert für gesättigte Monoglyceriden bei Werten < 1000 mg/kg ungenau.

Ein Grenzwert ist derzeit nicht festgelegt. In den AGQM-Richtlinien für FAME als Blendkomponente wird ein maximaler Gehalt von 1200 mg/kg empfohlen, während im Rahmen der europäischen Normung von der Mineralölindustrie klimaabhängige Höchstgehalte zwischen 225 und 1200 mg/kg gefordert wurden.



Die Untersuchung zeigt, dass alle Teilnehmer durch geeignete Rohstoffauswahl bzw. geeignete Raffinationsverfahren sehr niedrige Gehalte an gesättigten Monoglyceriden erreichen. Alle untersuchten Proben liegen unterhalb der von der AGQM empfohlenen Grenze; mehr als 90% enthalten weniger als 650 mg/kg, einige sogar weniger als 200 mg/kg. Hohe Werte werden nur in den Sommermonaten gefunden, wenn der Einsatz entsprechender Methylester möglich ist.

---

## **Alkalimetalle: Natrium / Kalium**

*Prüfmethode: EN 14538*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 5$  mg/kg*

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

Alle für die Alkalimetalle gefunden Werte liegen unterhalb von 2 mg/kg (Bestimmungsgrenze der Methode). Auf eine wenig aussagekräftige graphische Auswertung wurde an dieser Stelle verzichtet.

## **Erdalkalimetalle: Calcium / Magnesium**

*Prüfmethode: EN 14538*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 5$  mg/kg*

Die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium werden durch die Verwendung „harten“ Wassers für den Waschprozess in das Endprodukt eingetragen; ihre Reaktion mit freien Fettsäuren führt zur Bildung von Ca- und Mg-Seifen. Die EN 14214 begrenzt die Summe des Calcium- und Magnesiumgehalts auf 5 mg/kg (Na + K:  $\leq 5$  mg/kg).

Alle für die Alkalimetalle gefunden Werte liegen unterhalb von 2 mg/kg (Bestimmungsgrenze der Methode). Auf eine wenig aussagekräftige graphische Auswertung wurde an dieser Stelle verzichtet.

## **Phosphorgehalt**

*Prüfmethode: EN 14107*

*Grenzwert EN 14214:  $\leq 4$  mg/kg*

Reste an Phosphor im Biodiesel stammen aus Phospholipiden, die natürliche Bestandteile der verwendeten Pflanzenöle sind. Der Phosphorgehalt wird durch konventionelle Biodiesel-Prozesse nur eingeschränkt beeinflusst und muss bereits bei der Rohstoffauswahl berücksichtigt werden.

Alle Ergebnisse liegen im Bereich bis 2 mg/kg (Bestimmungsgrenze der Methode). Auf eine graphische Auswertung wurde an dieser Stelle verzichtet.

## CFPP

Prüfmethode: EN 116

Grenzwert nach DIN EN 14214:

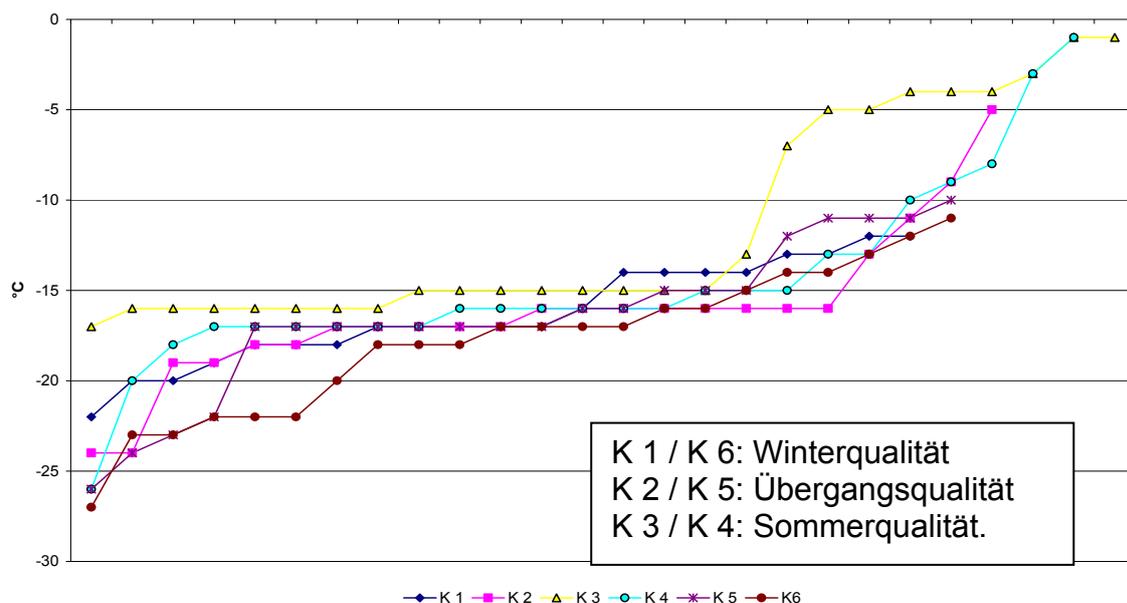
- 0°C vom 15.04. bis 30.09.
- 10°C vom 01.10 bis 15.11.
- 20°C vom 16.11. bis 28./29.02
- 10°C vom 01.03. bis 14.04

Grenzwerte nach AGQM:

- 10°C max. vom 01.10. bis 18.10.
- 20°C max. vom 19.10. bis 28./29.02

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

In Deutschland gelten, bedingt durch entsprechende Regelungen im Energiesteuergesetz, besondere Anforderungen: so ist für die Verwendung von FAME als Blendkomponente der Grenzwert für die Winterqualität zwar ausgesetzt, auf Anforderung muss aber nachgewiesen werden können, dass durch Zusatz geeigneter Additive ein CFPP von -20°C erreicht werden könnte.



Unter Berücksichtigung des jeweiligen Probenahmezeitraums erfüllen alle Proben die Normanforderungen. Die Grafik zeigt, dass auch ein großer Teil des im Sommer hergestellten FAME Winterqualität hat.

## Zusammenfassung

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

Die Auswertung der sechs im Jahre 2010 durchgeführten Probenkampagnen zeigt, dass die in der AGQM organisierten Unternehmen durchweg gute Qualität produzieren und die interne Qualitätssicherung zuverlässige Ergebnisse liefert. Bis auf wenige Ausnahmen erfüllen alle geprüften Produkte relevanten Parameter die Vorgaben der Norm bzw. die teils strengeren Anforderungen der AGQM (siehe Tabelle unten), und für die Ausreißer wurden die erforderlichen Maßnahmen ergriffen. In vielen Fällen entsprechen die Produkte bereits heute Forderungen, die von der Mineralölindustrie und den Fahrzeugherstellern für höhere Beimischungsraten gestellt werden.

In der folgenden Tabelle ist zusammengestellt, bei welchen Parametern Übertretungen festgestellt wurden. Bei den beanstandeten Chargen wurde jeweils nur ein Parameter übertreten.

<b>Parameter</b>	<b>Anzahl Übertretungen (bei 139 Proben)</b>
Estergehalt	0
Schwefelgehalt	0
Wassergehalt	1
Gesamtverschmutzung	1
Oxidationsstabilität	0
Säurezahl	0
Iodzahl	0
Glycerin/Glyceride	3
Gehalt an Alkalimetallen (Na + K)	0
Gehalt an Erdalkalimetallen (Ca + Mg)	0
Phosphor-Gehalt	0
CFPP	0