

Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.



# MERKBLATT- SAMMLUNG





Biodiesel-Analytik.....	4
Biodiesel – Tank und Lagerung.....	10
Empfehlung für Zusatzanforderungen an FAME als Blendkomponente .....	14
Entnahme von Rückstellmustern .....	18
Kälteeigenschaften von Biodiesel .....	20
Transport von Biodiesel .....	24





# BIODIESEL-ANALYTIK

## Die wichtigsten Qualitätsparameter und ihre Bedeutung

### Gehalt an Fettsäuremethylestern („Estergehalt“)

- » **Prüfmethode:** DIN EN 14103 (GC)
- » **Grenzwert:** min. 96,5 % (m/m)

Der Gehalt an Fettsäuremethylestern, kurz Estergehalt, ist ein Maß für die Reinheit des Biodiesels. Fettsäuremethylester (FAME) werden durch die Reaktion von Fetten und Ölen bzw. Fettsäuren mit Methanol hergestellt und unterscheiden sich in Bezug auf die Kettenlänge der Fettsäurereste und die Anzahl der Doppelbindungen. Der Estergehalt wird als Summe der FAME von C6:0 bis C24:1 bestimmt und in Massenprozent % (m/m) angegeben. Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch gemäß DIN EN 14103. Die Biodieselnorm DIN EN 14214 fordert einen Mindestgehalt an Fettsäuremethylestern von 96,5 % (m/m).

### Fettsäureprofil

- » **Prüfmethode:** DIN EN 14103 (GC)
- » **Grenzwerte:**
  - Gehalt an Linolensäure (C18:3) max. 12 % (m/m)
  - Gehalt an mehrfach ungesättigten FAME mit  $\geq 4$  Doppelbindungen (PUFA) max. 1 % (m/m)

Das Fettsäureprofil gibt die Verteilung der Fettsäuren in Ölen und Fetten und den daraus resultierenden Produkten an. Die Verteilung der unterschiedlichen Methylester ist dabei typisch für den jeweils verwendeten Rohstoff. Das Fettsäureprofil wird zur Bestimmung des Estergehaltes des Gehalts an Linolensäuremethylester sowie der Berechnung der Iodzahl verwendet. Die Kurzbezeichnung der

Fettsäuren setzt sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome und der Anzahl der Doppelbindungen zusammen (z.B. C18:2 für eine Carbonsäure mit 18 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen). Die Verteilung der verschiedenen Fettsäuremethylester wird bezogen auf die Gesamtmenge an Fettsäuremethylester in Massenprozent % (m/m) angegeben. Die Grenzwerte für Linolensäure von max. 12 % (m/m) und PUFA von max. 1 % (m/m) sollen einen Beitrag zur Stabilität des Biodiesels leisten, da dreifach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren besonders anfällig gegenüber oxidativen Angriffen sind.

### Schwefelgehalt

- » **Prüfmethoden:** DIN EN ISO 20846 (UVF) / DIN EN ISO 20884 (wdXRF) / DIN EN ISO 13032 (edXRF)
- » **Grenzwert:** max. 10 mg/kg

Schwefelverbindungen können von Pflanzen während des Wachstums aufgenommen werden, in tierischen Fetten und Altspeisefetten liegt Schwefel in Form von Eiweißverbindungen vor. FAME aus pflanzlichen Rohstoffen enthalten üblicherweise Schwefelgehalte zwischen 2 und 7 mg/kg. Tierische Fette mit bis zu 30 mg/kg müssen durch geeignete Raffinationsverfahren von Schwefelverbindungen befreit werden. Um  $\text{SO}_2$ -Emissionen im Straßenverkehr zu senken und die empfindlichen Abgasnachbehandlungssysteme gegen Vergiftung zu schützen, ist der Schwefelgehalt von Dieselkraftstoffen in Europa seit 2003 auf 10 mg/kg begrenzt. Die gleiche Anforderung wurde bereits zu Beginn der Normungsarbeiten in die EN 14214 aufgenommen.

## Wassergehalt

- » **Prüfmethode:** EN 12937 (Karl-Fischer-Titration)
- » **Grenzwert:** max. 500 mg/kg (EN 14214),
- » **AGQM:** max. 300 mg/kg für Lagerbetreiber, max. 220 mg/kg für Hersteller

Fast alle Biodieselprozesse verwenden zur Entfernung von freiem Glycerin, Seifen und anderen Verunreinigungen eine Wasserwäsche als letzten Raffinationsschritt. Da FAME, im Gegensatz zu Kraftstoffen auf Kohlenwasserstoffbasis, wegen seiner polaren Eigenschaften relativ große Wassermengen physikalisch lösen kann, muss das Produkt vor der endgültigen Fertigstellung getrocknet werden. FAME kann außerdem unter dem Einfluss hoher Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen, die Lagerbedingungen müssen daher entsprechend gewählt werden. Unter Normalbedingungen liegt die Sättigungskonzentration von FAME bei ca. 1500 mg Wasser/kg. Bei niedrigeren Temperaturen kann vor allem in Mischungen mit sehr unpolaren Kraftstoffen Wasser ausfallen. Freies Wasser kann Korrosion verursachen und mikrobielles Wachstum begünstigen. In der DIN EN 14214 ist der Wassergehalt auf 500 mg/kg begrenzt. Die AGQM stellt hier aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften schärfere Anforderungen an ihre Mitglieder: max. 300 mg/kg für Lagerbetreiber und max. 220 mg/kg für Hersteller.

## Gesamtverschmutzung

- » **Prüfmethode:** DIN EN 12662
- » **Grenzwert:** max. 24 mg/kg
- » **AGQM:** max. 20 mg/kg

Die Gesamtverschmutzung ist ein Maß für den Gehalt an filtrierbaren ungelösten Stoffen – sog. „Rust and Dust“ – in Diesel oder Biodiesel. Sie wird gravimetrisch durch Filtration und

Auswiegen der Filter ermittelt. Hohe Anteile an unlöslichen Partikeln können zu Filterverstopfungen, Verschleiß am Einspritzsystem und Undichtigkeiten von Ventilen führen. Aufgrund der relativ schlechten Präzision der Methode hat die AGQM einen schärferen Grenzwert für ihre Mitglieder von 20 mg/kg festgelegt.

## Oxidationsstabilität

- » **Prüfmethode:** DIN EN 14112 (Rancimat)
- » **Grenzwert:** min. 8 h

Die Oxidationsstabilität ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit gegenüber oxidativen Prozessen. Als Prüfmethode dient die DIN EN 14112, der sog. Rancimat: Bei hoher Temperatur wird Luft durch eine Kraftstoffprobe geleitet. Die dadurch gebildeten flüchtigen Oxidationsprodukte werden in die Messzelle weitergetragen und erhöhen dort die Leitfähigkeit. Die Zeit bis zur Detektion dieser Oxidationsprodukte wird als Induktionszeit oder Oxidationsstabilität bezeichnet. Fettsäuremethylester sind, bedingt durch ihre chemische Struktur, teilweise anfällig für Oxidationsprozesse. Die Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren reagieren mit Sauerstoff unter Bildung von Peroxiden. Durch Folgereaktionen kann es zum Kettenbruch, zur Bildung kurzkettiger Carbonsäuren und zum Aufbau polymerer Strukturen kommen. Natürliche Antioxidantien wie Tocopherole, die in pflanzlichen Ölen enthalten sind, verlangsamen den Alterungsprozess. Üblicherweise werden zusätzlich synthetische Stabilisatoren eingesetzt. Die AGQM testet einmal jährlich Oxidationsstabilisatoren auf ihre Wirksamkeit und den störungsfreien Einsatz. Additive, die den Test bestehen, werden in der „No-Harm Liste“ auf der [AGQM-Homepage](#) veröffentlicht.

## Säurezahl

- » **Prüfmethode: DIN EN 14104 (Titration)**
- » **Grenzwert: max. 0,5 mg KOH/g**

Die Säurezahl ist ein Maß für den Säuregehalt und damit für potenziell korrosive Eigenschaften. Bei der Umesterung von Biodiesel können durch die Reaktion von freien Fettsäuren mit dem Katalysator in einer Nebenreaktion Alkalimetallseifen entstehen. Diese werden physikalisch nahezu komplett aus dem Produkt entfernt. Die geringen Restgehalte an Seifen, die nicht entfernt wurden, werden durch Wäsche mit anorganischen Säuren gespalten, wodurch die resultierenden freien Fettsäuren als fettlösliche Komponente im Biodiesel verbleiben. Freie Fettsäuren sind sehr schwache Säuren und damit nur wenig korrosiv; ein Einfluss auf metallische Bauteile kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. Die Begrenzung der Säurezahl auf 0,5 mg KOH/g, entsprechend einem Fettsäuregehalt von ca. 0,25 %, sorgt dafür, dass durch Biodiesel keine säurebedingte Korrosion ausgelöst wird. Allerdings kann die Säurezahl von FAME während der Lagerung ansteigen, wenn Alterungsprozesse zur Esterspaltung oder zur Bildung kurzkettiger Carbonsäuren führen (siehe auch: „Oxidationsstabilität“); unter normalen Lagerbedingungen ist dieser Effekt allerdings kaum zu beobachten.

## Iodzahl

- » **Prüfmethoden: DIN EN 14111 (Titration), EN 16300 (berechnet)**
- » **Grenzwert: max. 120 g Iod/100 g**

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren in Fetten und Ölen und damit auch in Biodiesel. Sie variiert mit der Art des eingesetzten Rohstoffs. Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch oder rechnerisch aus dem gaschromatographisch nach DIN EN 14103

bestimmten Fettsäureprofil; das Ergebnis wird in g Iod/100 g Biodiesel angegeben. Da ungesättigte Fettsäuren anfälliger für Oxidation sind, weist Biodiesel mit einer hohen Iodzahl eine niedrigere Oxidationsstabilität als gesättigte FAME auf. Die Iodzahl von Biodiesel gilt damit als zusätzlicher Stabilitätsparameter. Basierend auf den Erfahrungen mit Rapsölmethylester wurde das Maximum in der DIN EN 14214 auf 120 g Iod/100 g festgesetzt. Durch Mischung verschiedener FAME kann die Iodzahl entsprechend den Vorgaben eingestellt werden.

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

- » **Prüfmethode: DIN EN 14105 (GC)**
- » **Grenzwerte:**
  - Monoglyceride max. 0,70 % (m/m)
  - Diglyceride max. 0,20 % (m/m)
  - Triglyceride max. 0,20 % (m/m)
  - Freies Glycerin max. 0,02 % (m/m)
  - Gesamtglycerin max. 0,25 % (m/m)

Die Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol ist, wie alle chemischen Reaktionen, eine Gleichgewichtsreaktion. Im Endprodukt sind, je nach Reaktionsführung neben dem Hauptprodukt FAME auch die Zwischenschritte der Reaktion (Mono- und Diglyceride) sowie nicht umgesetztes Pflanzenöl (Triglyceride) enthalten. Da die Umsetzung der Monoglyceride zu Fettsäuremethylestern der langsamste Teilschritt ist, liegen üblicherweise folgende Konzentrationsverhältnisse vor: Monoglyceride > Diglyceride > Triglyceride. Der Glyceridgehalt kann bei angemessenem Aufwand nur bis zu einem bestimmten Grad durch die Reaktionsführung beeinflusst werden, da sich in jedem Fall ein chemisches Gleichgewicht einstellt. Eine weitergehende Entfernung der Nebenprodukte ist nur durch Destillation möglich. Freies Glycerin wird bei der Umesterung aus den Ölen und Fetten freigesetzt. Da Glycerin

in FAME praktisch unlöslich, in Wasser aber gut löslich ist, kann es nahezu vollständig durch Dekantieren und nachfolgende Wasserwäsche abgetrennt werden. Glyceride und Glycerin werden gaschromatographisch nach DIN EN 14105 bestimmt.

### Monoglyceride

Ein hoher Anteil an Monoglyceriden kann zu Verkokung und Ablagerungen im Injektorsystem führen. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte stehen insbesondere gesättigte Monoglyceride (SMG) im Verdacht, durch Ausfällung bereits bei höheren Temperaturen eine der Hauptursachen für schlechte Kälteeigenschaften und Filterverstopfungen zu sein. Der Grenzwert für Monoglyceride in der DIN EN 14214 liegt bei 0,70 % (m/m).

### Gesättigte Monoglyceride

- » **Prüfmethode: DIN EN 17057**
- » **Anwendungsbereich: 200 mg/kg – 1500 mg/kg**

Gesättigte Monoglyceride (SMG) stehen im Verdacht, insbesondere in Diesel/FAME-Blends zu Filterverstopfungen und ähnlichen Problemen zu führen. Der SMG-Gehalt des Biodiesels kann aber mit der GC-Prüfmethode (DIN EN 14105) nicht direkt bestimmt werden. Daher wurde er bisher hilfsweise rechnerisch aus dem Monoglyceridgehalt und dem Cloudpoint ermittelt (DIN EN 14214 Anhang C). Diese Methode war aufgrund der jeweiligen Präzision der Methode und durch die Fehlerfortpflanzung relativ ungenau. Mittlerweile gibt es mit der DIN EN 17057 eine GC-FID Methode zur direkten Bestimmung der SMG. Derzeit ist kein Grenzwert für gesättigte Monoglyceride festgelegt. Die AGQM empfiehlt in ihren Richtlinien für FAME als Blendkomponente einen maximalen Gehalt von 1200 mg/kg.

### Di- und Triglyceride, freies Glycerin

Hohe Siedepunkte und unvollständige Verbrennung dieser Nebenprodukte können zu Verkokungen im Einspritzsystem und im Zylinder führen. Der Höchstgehalt an Di- und Triglyceriden ist daher auf 0,20 % (m/m) begrenzt, der Gehalt an freiem Glycerin auf 0,02 % (m/m). Triglyceride können auch über die Logistikkette in das Endprodukt gelangen: dies ist im Allgemeinen an einer untypischen Verteilung der Mono-, Di- und Triglyceride zu erkennen.

### Na-/K-Gehalt (Alkalimetalle)

- » **Prüfmethode: DIN EN 14538 (ICP-OES);  
DIN EN 14108/EN 14109 (AAS)**
- » **Grenzwert: Na + K max. 5 mg/kg**

Natrium- und Kaliumhydroxide sowie -methylate werden als Katalysatoren bei der basischen Biodieselherstellung verwendet. Reste davon liegen meist in Form von Seifen vor, die in der Wäsche nicht vollständig entfernt wurden. Seifen können zu Filterverstopfungen und Verklebungen von Einspritzpumpen und Düsenadeln führen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Aschebildung: besonders Natrium lagert sich auf der Oberfläche von Partikelfiltern und Oxidationskatalysatoren ab und verringert Wirksamkeit und Lebensdauer der Systeme. Durch geeignete Prozessführung lassen sich die Alkalimetallgehalte so weit reduzieren, dass sie unterhalb der Bestimmungsgrenze des vorgeschriebenen Messverfahrens liegen.

## Ca-/Mg-Gehalt (Erdalkalimetalle)

- » **Prüfmethode:** DIN EN 14538 (ICP-OES)
- » **Grenzwert:** Ca + Mg max. 5 mg/kg

Erdalkalimetalle gelangen bei Verwendung von Leitungswasser zur Wasserwäsche in den Biodiesel. Durch Reaktion mit freien Fettsäuren bilden sich Calcium- und Magnesiumseifen. Diese sind voluminöser als Alkalimetallseifen und können zu Filterverstopfung und zum Verkleben von Einspritzpumpen führen. Durch Verwendung von enthärtetem Wasser kann der Eintrag von Erdalkalimetallen in FAME verhindert werden.

## Phosphorgehalt

- » **Prüfmethode:** DIN EN 14107 (ICP-OES)
- » **Grenzwert:** max. 4 mg/kg

Phosphor findet sich sowohl in Pflanzenölen als auch in tierischen Fetten in Form von Phospholipiden. Phosphor ist ein typisches Katalysatorgift, das die Wirkung von Abgasnachbehandlungssystemen irreversibel stören kann. Im Dauerbetrieb können bereits geringe Phosphorgehalte zu Langzeiteffekten führen. In der Pflanzenölherstellung wird der Phosphorgehalt durch Entschleimung reduziert, während bei der Herstellung von Biodiesel aus tierischen Fetten eine Destillation erfolgen muss. Wenn Phosphorsäure eingesetzt wird, um den Katalysator auszuwaschen, können Reste auch aus diesem Prozess stammen. In der Regel lässt sich die Phosphorsäure jedoch sehr gut mit Wasser aus dem Biodiesel entfernen. Eine weitere Verschärfung des Grenzwertes lässt die Präzision der Methode zurzeit nicht zu.

## CFPP

- » **Prüfmethode:** DIN EN 116
- » **Grenzwerte nach DIN EN 14214 für Biodiesel als Blendkomponente in Dieselkraftstoff:**
  - **Sommer:** max. 0 °C vom 15.04. bis 30.09.
  - **Übergang:** max. -5 °C vom 01.10. bis 15.11.  
max. -5 °C vom 01.03. bis 14.04.
  - **Winter:** max. -10 °C vom 16.11. bis 28./29.02.

Der Cold Filter Plugging Point (CFPP) ist ein Maß für die Filtrierbarkeit bei tiefen Temperaturen. Eine Probe wird in 1 °C-Schritten abgekühlt und durch einen Filter gesaugt. Ist die Probe nicht mehr innerhalb von 60 Sekunden filtrierbar, ist der Grenzwert der Filtrierbarkeit erreicht. Die Anforderungen an den CFPP werden national je nach den klimatischen Bedingungen festgelegt. In Deutschland wird zwischen den Grenzwerten für Sommer-, Übergangs- und Winterware unterschieden. Unzureichende Kälteeigenschaften des Kraftstoffs können zu verstopften Filtern und motorischen Problemen bis zum Ausfall der Einspritzpumpe führen. Die Kälteeigenschaften des Biodiesels hängen von der Verteilung der Fettsäuremethylester und damit von der verwendeten Rohstoffquelle ab: die Gefrierpunkte gesättigter Fettsäuremethylester liegen deutlich über denen der ungesättigten Verbindungen, die auch bei Temperaturen weit unterhalb von 0 °C noch filtrierbar sind. Durch Zusatz von Fließverbesserern lassen sich die Kälteeigenschaften des Biodiesels verbessern. Da Biodiesel heute überwiegend als Blendkomponente für Dieselkraftstoff verwendet wird, findet üblicherweise keine Additivierung zur Verbesserung der Kälteeigenschaften statt. Für Biodiesel ist in Deutschland zwischen dem 16.11. und dem 28./29.02. ein CFPP-Wert von -10 °C vorgeschrieben. Gleichzeitig wird die Bedingung gestellt, dass durch den Einsatz geeigneter Additive die in der DIN EN 14214

geforderten -20 °C erreichbar sein müssen. Die Erfüllung dieser Anforderung ist Voraussetzung für die Verkehrsfähigkeit des Biodiesels gemäß 36. BImSchV (§ 5).

## Cloudpoint

- » **Prüfmethode: DIN EN 23015**
- » **Grenzwerte nach DIN EN 14214 für Biodiesel als Blendkomponente in Dieselkraftstoff:**
  - Sommer: max. 5 °C vom 15.04. bis 30.09.
  - Übergang: max. 0 °C vom 01.10 bis 15.11.  
max. 0 °C vom 01.03. bis 14.04.
  - Winter: max. -3 °C vom 16.11.  
bis 28./29.02.

Der Cloudpoint ist die Temperatur, bei der sich in einem klaren, flüssigen Produkt beim Abkühlen unter festgelegten Prüfbedingungen die ersten temperaturbedingten Ausfällungen („Wolken“) bilden. Seit November 2012, ist der Cloudpoint in Deutschland Bestandteil der Anforderung für Biodiesel als Blendkomponente. Die Anforderungen an den Cloudpoint werden national je nach klimatischen Bedingungen festgelegt. In Deutschland wird auch hier zwischen den Grenzwerten für Sommer-, Übergang- und Winterware unterschieden.



# BIODIESEL – TANK UND LAGERUNG

Dieses Merkblatt soll Ihnen Hinweise zu gesetzlichen Regelungen und dem Umgang mit Biodiesel, Blendkraftstoffen aus Diesel und Biodiesel sowie Bioheizöl bei der Lagerung geben.

Der Einsatz von Biodiesel als flüssiger Energieträger in Natur- oder Abwasserschutzgebieten wird empfohlen, da Biodiesel keine Gefahrstoffeigenschaften und die niedrigste Wassergefährdungsklasse (WGK I) besitzt.

Biodiesel oder FAME (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*) ist aus Fettsäuremethylestern unterschiedlicher Kettenlänge zusammengesetzt. Aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften von FAME (Polarität, funktionelle Gruppen, Oxidationsstabilität) müssen konsequente Qualitätssicherungsmaßnahmen eingehalten werden. Die richtige Lagerung hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität von Biodiesel.

## Grundlagen

Tank- und Lageranlagen, in denen entzündliche, leicht entzündliche oder hoch entzündliche Stoffe oder Gemische gelagert oder umgeschlagen werden, gelten als überwachungsbedürftige Anlagen und unterliegen der BetrSichV<sup>1</sup>, die unter anderem wiederkehrende Prüfungen und einen Erlaubnisvorbehalt durch die zuständigen Überwachungsbehörden für die meisten Anlagen vorsieht. Obwohl reiner Biodiesel (B100) nicht als Gefahrstoff eingestuft ist, sind diese und folgende Vorschriften für Gemische aus Diesel und Biodiesel oder Bioheizöl maßgeblich.

Für die Beurteilung zur Inbetriebnahme und Aufstellung eines Lagerbehälters sind das WHG<sup>2</sup> zum Umgang mit wassergefährdenden

Stoffen und die AwSV<sup>3</sup> ausschlaggebend. Die AwSV sieht die generelle Fachbetriebspflicht für Anlagen ab 1000 l Gesamtvolumen vor. Alle technischen Regeln (TRWS<sup>4</sup>, Bauregelliste und Normen) sind als allgemein anerkannte Regeln der Technik definiert. Es bestehen außerdem je nach Standort und Volumen des Tanks Anzeige- und Prüfpflichten. Denn bei der Lagerung von Kraftstoffen gilt der Grundsatz, dass im Falle einer erlaubten Mischung die Anforderungen an die Lagerung der in der höheren WGK eingeordneten Kraftstoffkomponente, hier also des Dieselkraftstoffs, zu beachten sind. Die Anlagenkennzeichnung ist ein wichtiger Bestandteil der Sicherheitskennzeichnung von Gefahrstoffen und am Lagertank (oder exponierten Ort) gesetzlich vorgeschrieben.

## Oberirdische und unterirdische Lagerbehälter

Grundsätzlich dürfen nur Lagerbehälter mit Bauartzulassung oder nach einer Norm aus der Bauregelliste (bzw. VV TB<sup>5</sup>) betrieben werden (§33 des BImSchG<sup>6</sup>). Die entsprechenden Nachweise müssen den Behältern eindeutig zuzuordnen sein. Sicherheitseinrichtungen wie Überfüllsicherungen (Grenzwertgeber), Leckanzeigergeräte, Flüssigkeitsmelder in Auffangwannen und alle verbauten Komponenten müssen über einen bauordnungsrechtlichen Verwendbarkeitsnachweis verfügen.

Oberirdische Lagerbehälter müssen unabhängig von ihrem Lagervolumen entweder doppelwandig ausgeführt und mit einem Leckanzeigergerät ausgerüstet sein oder in einem ausreichend dimensionierten, dichten und beständigen Auffangraum aufgestellt sein. Bei oberirdischen Tanks (Inhalt < 1250 l) kann auf eine Überfüllsicherung bzw. einen

Grenzwertgeber verzichtet werden, wenn sie mit einer selbstschließenden Zapfpistole befüllt werden.

Unterirdische Lagerbehälter müssen stets doppelwandig ausgeführt sein und über ein Leckanzeigegerät sowie einen Peilstab verfügen. Unterirdische Lagerbehälter jeder Größe müssen bei Inbetriebnahme, bei Stilllegung, bei wesentlichen Änderungen und wiederkehrend geprüft werden. Als unterirdisch werden alle Anlagen oder Anlagenteile bezeichnet, die teilweise oder vollständig im Erdreich eingebettet sind. Alle übrigen Anlagen (auch in begehbaren unterirdischen Räumen) gelten als oberirdisch.

### Tankmaterial

Generell ist darauf zu achten, dass alle eingesetzten Materialien für Lagerbehälter, Dichtungen sowie Bauprodukte (Bauprodukteverordnung, Bauregelliste), für den Einsatz von Biodiesel bzw. Biodieselblends geeignet sind.

Das DIN-Taschenbuch 183 *Lagerbehälter für wassergefährdende, brennbare und nichtbrennbare Flüssigkeiten*, führt diverse Normen für Lagerbehälter auf. Der DIN 6601, die die Positiv-Flüssigkeitsliste für Lagerbehälter aus Stahl enthält, kann entnommen werden, dass alle Stähle für die Lagerung von Biodiesel (Pos. 292) geeignet sind. Auch verschiedene polymere Tankwerkstoffe wie Polyamid (PA) Polyetheretherketon (PEEK)<sup>7</sup>, und Glasfaser verstärkter Kunststoff (GFK)<sup>8</sup> eignen sich zur Lagerung von Biodiesel. Kupfer und andere Buntmetalle bzw. deren Legierungen sind im gesamten System des Lagerbehälters und Leitungssystems nur bedingt geeignet und zu ersetzen.<sup>9</sup> Diese Maßnahme dient zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen, Bildung von Metallseifen und der Beeinträchtigung der Langzeitstabilität, die die Brenn- und Kraftstoffqualität verschlechtern

können. Auch verzinkte Tanks bzw. Behälter sind nach heutigem Stand der Technik ungeeignet. Opferanoden müssen vor der Befüllung mit Biodiesel entfernt werden.

### Rohrleitungen

Im Lagertankbereich sind in der Regel die Rohrleitungen aus C-Stahl gefertigt. Ange- oder verbaute Teile aus Buntmetall (Kupfer, Messing, Bronze) bzw. verzinkte Materialien sind durch äquivalente Teile aus Stahl oder Aluminium zu ersetzen oder ggf. auszubauen, falls funktionell möglich und zulässig. Im Heizölbereich sind häufig noch Kupferrohre als Saugleitung verbaut. Die Verwendung im Einstrangsystem ist dabei als weniger kritisch anzusehen.<sup>10</sup> Trotzdem sollten Kupferleitungen nach Möglichkeit durch Stahlrohre ersetzt werden. Von der Nutzung von Biodiesel in einem Zweistrangsystem mit Kupferleitungen, bei dem nicht verbrannter Brennstoff zurück in den Tank gelangt, wird abgeraten. Ein solches System ist nach anerkannten Regeln der Technik auf Einstrangbetrieb umzustellen.

### Dichtungen

Bereits zu Beginn der Verwendung von Biodiesel wurden Kompatibilitätsprobleme bei der Verwendung von herkömmlichen EPDM- und NBR-Dichtungen festgestellt. Aufgrund des polaren Charakters lagern sich Biodieselmoleküle in diese Kunststoffe ein und verursachen Quellungen, die zu Undichtheiten führen. Als geeignete Kunststoffe für Dicht- und Membranwerkstoffe konnten fluorierte Kautschuke wie FKM und FFKM sowie PTFE identifiziert werden<sup>7,8</sup>.

## Dichtflächen und Ableit-Einrichtungen

Für eine sichere Lagerung ist die Funktionsfähigkeit der Dichtflächen (Steine/ Dichtungsfugen) essentiell. Diese ist visuell zu überprüfen, wobei eventuelle Defekte unverzüglich fachgerecht ausgebessert werden sollten.

Prüfen Sie anhand der Dokumentation, ob die Materialien von Dichtfugen (Primer und Dichtungsband) und für Betonsteine für Dichtflächen für den Einsatz von Biodiesel geeignet sind. Dies gilt auch für Dieselkraftstoffe mit höheren Biodieselanteilen. Manche Primer für Dichtfugen sind gegen Biodiesel unbeständig bzw. werden hinterlöst. Steine mit separat aufgetragener Feinmörtelschicht haben sich im Langzeitbetrieb als ungeeignet erwiesen.

Außerdem müssen der eingebaute Leichtflüssigkeitsabscheider und die übrigen Ableit-Einrichtungen aufgrund der Bauart/-größe und der verwendeten Materialien für die Verwendung von Biodiesel geprüft werden. Die Einstellung ist auf eine scheinbare Produktdichte von  $0,95 \text{ g/cm}^3$  vorzunehmen, damit die automatische Absperreinrichtung korrekt anspricht und der Abscheider als zusätzliches Rückhaltevolumen genutzt werden kann. Die DIN 1999-101 über Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten mit Anteilen von Biodiesel ist anzuwenden. Generell sind bei Neuanlagen und Änderungen die Hersteller der Bauprodukte oder ein Fachbetrieb zu Rate zu ziehen.

## Tankreinigung, Tankrevision

Obwohl aufgrund gesetzlicher Gegebenheiten Tankrevisionen im Allgemeinen erst nach 5 Jahren erforderlich sind (und diese auch nicht zwingend mit einer vorhergehenden Tankreinigung verbunden sein müssen), sollte im Interesse der Einhaltung einer guten Biodiesel-Qualität zur Vermeidung von Produkt- haftungsfällen ein Tankreinigungsintervall von

2 Jahren eingehalten werden. Eine möglicherweise vorhandene Prüfpflicht ist über die AwSV geregelt. Bei einer Tankreinigung und Tankprüfung ist insbesondere eine Überprüfung auf Lochfraß sowie Deformation der Tankwände oder Veränderungen des Tankmaterials notwendig. Bei Verwendung einer Beschichtung ist zu prüfen, ob deren Biodieselbeständigkeit gewährleistet ist.

## Biodiesel-Lagerung

Bei der Lagerung von Brenn- und Kraftstoffen und damit auch von Biodiesel sind die allgemeinen Regeln zum „good house-keeping“ aus dem Leitfaden für gute Systemwartung – DIN CEN/TR 15367-112 zu beachten.

Bei der Lagerung von Biodiesel ist es zusätzlich unerlässlich, auf eine hohe Ausgangsqualität des Biodiesels zu achten. Zu den wichtigsten Qualitätsparametern bei der Lagerung von Biodiesel zählen die Oxidationsstabilität, die Säurezahl und der Wassergehalt.

### **Oxidationsstabilität gewährleisten**

Eine Additivierung von Biodiesel mit geeigneten Stabilisatoren wird üblicherweise schon beim Produktionsprozess vorgenommen und ist für eine sichere Lagerung unerlässlich, um die geforderte Oxidationsstabilität von 8 h zu erreichen. Wenn über einen längeren Zeitraum gelagert werden soll, ist eine Erhöhung über das geforderte Maß von 8 h sinnvoll. Die Additivierung von gealtertem Biodiesel ist möglich, die stabilisierende Wirkung der Additive kann jedoch verringert sein.

### **Säurezahl beachten**

Der korrosive Einfluss freier Fettsäuren ist gering. Durch Alterungsprozesse kann die Säurezahl von FAME während der Lagerung jedoch ansteigen, wodurch ein Einfluss auf metallische Bauteile nicht komplett ausgeschlossen werden kann. Unter Buntmetall

freien Lagerbedingungen ist dieser Effekt allerdings kaum zu beobachten.

### Niedriger Wassergehalt

Die hygroskopischen Eigenschaften von Biodiesel führen dazu, dass während der Lagerung Wasser aus der Luftfeuchtigkeit aufgenommen werden kann. Reiner Biodiesel kann bis zu 1500 mg/kg Wasser (DIN EN 14214: max. 500 mg/kg) physikalisch lösen. Bei niedrigeren Temperaturen kann vor allem in Mischungen mit sehr unpolaren Kraftstoffen eine freie Wasserphase ausgebildet werden. Freies Wasser verursacht Korrosion und dient als Nährboden für Mikroorganismen, die wiederum Biofilme bilden.<sup>11</sup> Um eine freie Wasserphase zu vermeiden, sollten Lagertanks stets so gefüllt werden, dass nur eine geringe Menge an Luftvolumen darübersteht. Vor der Befüllung mit Biodiesel sollten die Lagertanks möglichst sauber und trocken sein. Die Verwendung eines Wasserabscheiders ist überdies in Erwägung zu ziehen. Es ist praktisch unmöglich Biodiesel so zu lagern, dass dieser nicht mit Wasser (Luftfeuchtigkeit) in Berührung kommt. Die AGQM stellt aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften schärfere Anforderungen an ihre Mitglieder (Hersteller: max. 220 mg/kg; Lagerbetreiber: max. 300 mg/kg). Generell ist bei der Lagerung darauf zu achten, dass die Kontamination mit anderen Kraftstoffen und insbesondere der Eintrag von Wasser in das Produkt durch geeignete Maßnahmen ausgeschlossen werden.

Alle genannten Parameter sind über die DIN EN 14214 geregelt. Weitere Informationen über diese und andere wichtige Qualitätsparameter können Sie dem Merkblatt *Analytik von Biodiesel* (Seite 4) entnehmen.

### Kühl und Dunkel

Generell sollten alle Brenn- und Kraftstoffe kühl und dunkel gelagert werden. Alle Reaktionen die zu einer Verschlechterung der Qualität

der flüssigen Energieträger führen, laufen bei höheren Temperaturen beschleunigt ab. Dies gilt es durch eine kühle Lagerung zu vermeiden. Die Licht induzierte Degradation führt zu einer schnelleren Alterung von Brenn- und Kraftstoffen und sollte deshalb ausgeschlossen werden.

Forschungsprojekte haben gezeigt, dass die Langzeitstabilität bei guten Lagerungsbedingungen und ausreichender Additivierung/Stabilisierung von B100 mehr als sechs Monate und von B20-Blends mehrere Jahre betragen kann.<sup>12,13</sup> Wenn eine Lagerung über das übliche Maß hinaus (z. B. in Notstromaggregaten, Netzersatzanlagen) vorgesehen ist, wird allerdings von der Verwendung von Biodiesel oder Biodiesel-Blends abgeraten.<sup>14</sup>

<sup>1</sup> BetrSichV – Betriebssicherheitsverordnung – Deutsche Umsetzung der Richtlinie 2009/104/EG.

<sup>2</sup> WHG – Wasserhaushaltsgesetz

<sup>3</sup> AwSV – Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen

<sup>4</sup> TRwS – Technische Regeln wassergefährdender Stoffe; TRwS 791 für Heizölverbraucheranlagen

<sup>5</sup> VV TB – Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen

<sup>6</sup> BImSchG – Bundesimmissionsschutzgesetz

<sup>7</sup> Bürkert Fluid Control Systems – Beständigkeitstabelle

<sup>8</sup> Institut für Wärme und Öltechnik e. V., Projekt Werkstoffbeständigkeit, 2009

<sup>9</sup> Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V. – Projekt 729

<sup>10</sup> Institut für Wärme und Öltechnik e. V. – Bauteile der Ölheizung

<sup>11</sup> Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V. – Projekt 770

<sup>12</sup> R. L. McCormick, E. Christensen, Fuel Processing Technology, 128, 2014, 339 – 348.

<sup>13</sup> Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e. V. – Projekt 714

<sup>14</sup> Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe – Notstromversorgung in Unternehmen und Behörden



# EMPFEHLUNG FÜR ZUSATZ- ANFORDERUNGEN AN FAME ALS BLENDKOMPONENTE

## Präambel

Der Einsatz von Biodiesel (FAME) trägt einen wichtigen Teil dazu bei, die gesetzlichen Zielvorgaben in Bezug auf die Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Straßenverkehr zu erreichen. Weltweit wird Biodiesel als Reinkraftstoff oder Beimischkomponente für konventionellen Dieselmotor eingesetzt.

Die Dieselmotornorm EN 590 legt heute einheitliche Anforderungen in ganz Europa fest und gestattet eine Beimischung von bis zu 7 % (V/V) FAME. Jeder Mitgliedsstaat setzt die Norm in nationale Anforderungen um – in Deutschland DIN EN 590:2017 und in Österreich ÖNORM EN 590:2017.

Alle genannten Festlegungen für Biodiesel beruhen auf der Anwendung der Norm EN 14214 zur Definition der Anforderungen an FAME als Reinkraftstoff oder Blendkomponente. Für die Absicherung der Endproduktqualität des Dieselmotors werden inzwischen vielfältige ergänzende Qualitätsanforderungen an den Biodiesel gestellt, die über die der EN 14214 hinausgehen. Hierzu zählt auch der Nachweis qualitätssichernder Maßnahmen sowohl bei der Produktion als auch beim Zukauf von Biodiesel. Dieser soll im Wesentlichen auf betriebsinternen Dokumentationspflichten beruhen und gegenüber dem Kunden bzgl. der Umsetzung und externen Überprüfung (z. B. durch Audits) bestätigt bzw. dokumentiert werden.

Folgende Punkte müssen dabei beachtet bzw. nachgewiesen werden:

- » Erstellung und Beachtung eines aussagekräftigen Qualitätsmanagement Handbuchs,
- » Regelmäßige interne und externe Überprüfung der Qualitätsparameter des Produktes,
- » Maßnahmen, die ungünstige Einflüsse von Lagerung und Transport verhindern,
- » Maßnahmen, die sicherstellen, dass keine fehlerhaften Produkte in den Vertrieb gelangen,
- » Nachweis einer qualifizierten Produktkontrolle, z. B. durch Teilnahme an Ringversuchen.

## Zielsetzung

Mit dieser Empfehlung sollen Produkteigenschaften von FAME zur Verwendung als Blendkomponente definiert werden, die über die Anforderungen der DIN EN 14214:2014 hinausgehen. Die Empfehlung basiert auf der Bewertung von technischen Untersuchungen und der Analyse des Risikos, dass ein hergestellter Blendkraftstoff nicht einsatzfähig sein könnte. Eingeflossen sind die Ergebnisse umfangreicher Studien und des Monitorings der Produkteigenschaften von FAME. Außerdem wurden Rückschlüsse aus Feldbeobachtungen und Erkenntnisse von Fachleuten integriert. Die hier vorgeschlagenen Zusatzanforderungen werden im Zuge der Weiterentwicklung der EN 14214 periodisch überprüft. Eine Anwendung dieser soll es ermöglichen, Daten zu Parametern zu sammeln, die möglicherweise zukünftig in die EN 14214 aufgenommen werden.

**Hinweis:**

Nicht alle wünschenswerten Begrenzungen bei Prüfparametern (z. B. niedrigere Grenzwerte für Metallgehalte) sind beim gegenwärtigen Stand der Prüfverfahren umsetzbar oder können sicher erfüllt werden. Außerdem sind keine mit einem Grenzwert belegten Anforderungen

enthalten, für die keine genormten bzw. ausreichend validierten Prüfverfahren vorliegen. Solche Anforderungen würden eher zu neuen Unsicherheiten statt zur Verbesserung der Situation beim Einsatz und Vertrieb von FAME führen.

**Anforderungen**

Biodiesel, der als Blendkomponente eingesetzt wird, sollte über die Erfüllung der Anforderungen der DIN EN 14214 hinaus folgende zusätzliche Bedingungen erfüllen:

Parameter	Prüfverfahren/Kriterium	Wert/Bedingung	
<b>Allgemeines</b>			
Clear & bright	Aussehen: „Bei mindestens 15 °C klar und frei von ungelöstem Wasser und sichtbaren Verunreinigungen“	Bedingung muss eingehalten sein	(1)
Wassergehalt	DIN EN ISO 12937	max. 300 mg/kg für Händler max. 220 mg/kg für Hersteller	(2)
<b>Kältefestigkeit und Filtrierbarkeit</b>			
Pourpoint (PP)	DIN EN ISO 3016	16.11. bis 28./29.02. max. - 6 °C und min. - 18 °C	(3)
Gesamtverschmutzung	DIN EN 12662:1998	max. 20 mg/kg	(4)
<b>Optional</b>			
Gehalt an Sterylglycosiden (SG)	DIN EN 16934:2017	Messwert ist anzugeben (kein Grenzwert)	(5)
Gehalt an gesättigten Monoglyceriden (SMG)	DIN EN 17057:2018	Messwert ist anzugeben (empfohlener Grenzwert max. 1200 mg/kg)	(6)

Fortsetzung auf Seite 16

Fortsetzung von Seite 15

Parameter	Prüfverfahren/Kriterium	Wert/Bedingung	
<b>Oxidationsstabilität und Stabilisatoren</b>			
Oxidationsstabilität	DIN EN 14112	min. 9 h	(7)
Oxidationsstabilisatoren	Empfehlungen der No-Harm Kriterien und Bestimmung der relativen Wirksamkeit gemäß der Beschreibung der Methodik zur No-Harm Prüfung (Weitere Informationen zum No-Harm Test unter <a href="http://www.agqm-biodiesel.de">www.agqm-biodiesel.de</a> )	Nachweis der Einhaltung der No-Harm Kriterien und sachgerechte Dosierung (min./max.). Bedingungen müssen eingehalten sein. Auf Anfrage legt der Anbieter die zugrundeliegenden Daten offen.	(8)

### Erläuterungen der Anforderungen

(1) Bei „clear & bright“ handelt sich um einen einfach zu bestimmenden Parameter, der zur Charakterisierung von Mineralölprodukten seit langer Zeit erfolgreich eingesetzt wird. Durch seine Betrachtung kann verhindert werden, dass offenkundig mangelhafte Produkte angenommen werden und z. B. Eingangstanklager kontaminieren.

(2) FAME ist hygroskopisch und kann bis zu 1500 mg Wasser/kg Biodiesel physikalisch lösen. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen ist bekannt, dass die Ausschöpfung des festgelegten maximalen Wassergehalts von 500 mg/kg zu verschiedenen negativen Folgen bei Blendkraftstoffen führen kann. Dazu zählt z. B. das Ausfallen des Wassers beim Mischen mit sehr unpolaren fossilen Dieselkraftstoffen, wodurch es zu Korrosionen und mikrobiellem Wachstum kommen kann. Die vorgeschlagenen Grenzwerte für Hersteller von 220 mg/kg bzw. 300 mg/kg für Lagerbetreiber sollen diese Risiken minimieren.

(3) Der Pourpoint (PP) sichert die Handhabung des FAME bis zum Zeitpunkt der Beimischung. Er ist nur im Winterzeitraum relevant. Die

untere Grenze soll den Einsatz von Additiven einschränken, die potentiell zu Unverträglichkeiten führen können.

(4) Durch den gegenüber der DIN EN 14214 verminderten Grenzwert der Gesamtverschmutzung ist eine Reserve gegeben, die die Anwendungssicherheit des Produkts sicherstellt. Auf europäischer Ebene wird in der CEN TC19 WG31 an einer neuen Methode zur Messung der Gesamtverschmutzung in reinem FAME gearbeitet. Die EN 12662:2008 wird derzeit als Methode empfohlen. In der Vergangenheit konnte jedoch gezeigt werden, dass die EN 12662:1998 exzellente Ergebnisse bei niedrigem Aufwand und Probenvolumen liefert. Im nationalen Vorwort der DIN EN 12662:2008 wird ebenfalls die Verwendung der 1998er Version empfohlen.

(5) In einer Vielzahl von Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass Sterylglycoside einer der Hauptverursacher für eine schlechte Filtrierbarkeit von FAME bzw. der daraus hergestellten Blendkraftstoffe sein können. Neben dem Zusammenhang zwischen der Filtrierbarkeit und dem Gehalt an Sterylglycosiden sind allerdings noch weitere Einflüsse zu berücksichtigen. Außerdem kann aus einer

ungünstigen Filtrierbarkeit des FAME nicht abgeleitet werden, dass der daraus hergestellte Blendkraftstoff auch schlecht filtrierbar ist. Eine vollständige Raffination des Rohöls führt üblicherweise dazu, dass keine signifikanten Mengen an Sterylglycosiden im resultierende FAME enthalten sind. In 2017 konnte ein Prüfverfahren zur Bestimmung der Sterylglycoside (DIN EN 16934) validiert werden. Ein valider Grenzwert existiert derzeit jedoch nicht.

(6) Gesättigte Monoglyceride sind aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften in Mineralöldiesel schwer löslich, lagern sich in der Kälte zusammen und können so zu Ausfällungen führen. Höhere Konzentrationen an gesättigten Monoglyceriden können deshalb zu einer Verschlechterung der Filtrierbarkeit von Blendkraftstoffen bis hin zum Risiko der Filterverblockung in Fahrzeugen führen. Im Jahr 2018 wurde die DIN EN 17057 veröffentlicht, eine Methode um den Gehalt an gesättigten Monoglyceride direkt zu bestimmen. Ersatzweise wurde der Anteil über den Gehalt an Monoglyceriden und den Cloudpoint (CP) berechnet. Bisher konnte noch kein Grenzwert für den Gehalt an gesättigten Monoglyceriden festgelegt werden, da eine direkte Korrelation und die tatsächlichen Gehalte bisher nicht bestimmt wurden. Die AGQM empfiehlt auf Basis von unabhängig durchgeführten FAME-Überprüfungen einen Gehalt von 1200 mg/kg für gesättigte Monoglyceride nicht zu überschreiten.

(7) Durch den erhöhten Grenzwert der Oxidationsstabilität gegenüber der DIN EN 14214 ist eine Reserve gegeben, die die Anwendungssicherheit des Produkts sicherstellt.

(8) Die Anwendung von Stabilisatoren für FAME ist in der DIN EN 590 als dringende Empfehlung formuliert. Dabei wird davon ausgegangen, dass sachgerechte Dosierungen verwendet

werden, da sowohl Über- als auch Unterdosierungen nachteilige Wirkungen haben können. Vor diesem Hintergrund ist eine Vorschrift zur No-Harm Prüfung von Oxidationsstabilisatoren für FAME entwickelt worden, die es gleichzeitig gestattet, die relative Wirksamkeit von Stabilisatoren einzuschätzen und somit eine sachgerechte Dosierung durch den Anwender zu ermöglichen. Die No-Harm Liste mit allen erfolgreich getesteten Additiven kann auf der Homepage der AGQM eingesehen werden. [www.agqm-biodiesel.de](http://www.agqm-biodiesel.de)

### Nicht als zusätzliche Anforderung empfohlen

Es wird nicht empfohlen, die Farbzahl des FAME zu begrenzen, da es sich hierbei um kein echtes Qualitätsmerkmal handelt. Potentiell kritische Produkte werden durch die Kombination von „clear & bright“ mit den anderen Merkmalen der DIN EN 14214 sicher ausgeschlossen.

Anforderungen zur weiteren Einschränkung von Na-, K-, Ca-, Mg- und P-Gehalten unter die in der DIN EN 14214 angegebenen Grenzwerte oder die Aufnahme von Gehalten anderer Metalle sollten nicht erfolgen, da solche Festlegungen mit den Präzisionsdaten der existierenden Prüfverfahren nicht rechtssicher überwacht werden können. Es ist allerdings anzumerken, dass die im Feld gemessenen Werte die Grenzwerte der DIN EN 14214 deutlich unterschreiten.

Es wird nicht empfohlen einen Grenzwert für die Filter Blocking Tendency (FBT) anzugeben. Die Methode (IP 387) weist eine sehr schlechte Präzision auf. Es konnte bisher weder eine Korrelation zwischen FBT und Vorkommnissen im Feld (z. B. Filterverblockung), noch zwischen FBT und anderen Parametern wie Sterylglycosiden oder gesättigten Monoglyceriden hergestellt werden. Außerdem gibt es eine Vielzahl von Faktoren (z. B. Lagerung, Transport), die den FBT-Wert beeinflussen.



# ENTNAHME VON RÜCKSTELLMUSTERN

Das Ziel der Entnahme von Rückstellmustern ist die Dokumentation des aktuellen Qualitätszustandes des Produktes. Im Regelfall können bestimmte Ursachen für Probleme mit dem Produkt ermittelt sowie Reklamationen auf ihre Richtigkeit überprüft werden. Die Aussagekraft einer Rückstellprobe hängt maßgeblich von den Umständen bei der Probenahme ab. Das vorliegende Merkblatt beschreibt die wichtigsten Punkte zur Organisation und den Anforderungen an eine Probenahme.

## Anforderungen an die Probenahme

Grundsätzlich sind für die Probenahme an flüssigen Kraftstoffen die Anforderungen der **DIN EN ISO 3170 – Flüssige Mineralölerzeugnisse – Manuelle Probenahme** einzuhalten.

Entnahme einer **repräsentativen Probe** (Vorlaufmenge abhängig von der Probenahmestelle ziehen, damit sichergestellt ist, dass tatsächlich Kraftstoff aus dem Tank frisch entnommen wird). Bei Direktentnahme aus Tanks die vorgeschriebene Durchzugsmethode verwenden bzw. eine Mischprobe aus dem Anfang, der Mitte und dem Ende der Entladung herstellen (z.B. bei Fahrzeugen mit ausschließlicher Bottom-Befüllung).

**Die Probengefäße** müssen geeignet, sauber und trocken sein. Keinesfalls Probegefäße benutzen, die für die Verwendung für Lebensmittel vorgesehen sind oder waren. Die Gefäße möglichst vollständig und mit so geringem Lufteinschluss wie möglich füllen. Bewährt haben sich für Biodiesel und mineralischen Dieselkraftstoff Weißblechkanister mit Einpressdeckel. **Ausreichend Probemenge** entnehmen (mind. 1 L), um sicherzustellen, dass alle Prüfungen normgerecht durchgeführt werden können.

## Organisation der Probenahme

Die Probenahme sollte stets in einem **Probenahmeprotokoll** festgehalten werden. Eine besondere Form ist hierfür nicht festgelegt. Trotzdem sollten die folgenden Mindestangaben enthalten sein:

- » Anlass der Probenahme
- » Ort der Probenahme
- » Datum der Probenahme
- » Art der Probenahme (Auslaufprobe, Durchzugprobe, Bodenprobe, u. a.)
- » Name des Probenehmers
- » Entnommene Probemenge (auch Aufteilung auf mehrere Gefäße)
- » Besondere Umstände bei der Probenahme (Witterung, Aussagen von weiteren Personen, usw.)
- » gegenseitige Vereinbarungen zur Anerkennung einer Probe als „repräsentativ“
- » Unterschrift des Probenehmers und mindestens eines Zeugen auf dem Probenahmeprotokoll

Ein Beispiel für ein solches Probenahmeprotokoll finden Sie am Ende dieses Merkblattes.

**Die Probengefäße** müssen eindeutig und lesbar etikettiert (Zuordnung zum Probenahmeprotokoll gewährleisten) und so verschlossen werden, dass nachträgliche Veränderungen der Probe eindeutig sichtbar sind, ggf. versiegeln. Es sollten jeweils **drei gleichartige Proben** erstellt werden (1 Probe für das eigene Unternehmen, 1 Probe für den Handelspartner, 1 Schiedsprobe). Proben an einem trockenen Ort bei Temperaturen zwischen 8 – 15 °C lagern. Die Aufbewahrungszeit sollte mindestens 3 Monate betragen. Eine Probenlagerung über 6 Monate hinaus ist nicht sinnvoll.

# Entnahme von Rückstellmustern

## Probenahmeprotokoll - Beispiel

		ID:
Unternehmen		
Straße		
PLZ, Ort		

### Angaben zur Probenahme

Der Hersteller nimmt die Ausnahmeregelung gemäß Kapitel 2.2.1.2 des QM - Systems der AGQM bei geringer Produktion in Anspruch.	Ja	<input type="checkbox"/>	Nein	<input type="checkbox"/>
Aufgrund der Ausnahmeregelung hat der Probenehmer zwei Rückstellproben der letzten produzierten Charge der letzten drei Monate entnommen (Eine dritte Probe der beprobten Charge verbleibt als Rückstellprobe im Unternehmen).	Ja	<input type="checkbox"/>	Nein	<input type="checkbox"/>

Bezeichnung der Probenahmestelle	Probenehmer	Probenahmedatum	Uhrzeit
Betriebliche Bezeichnung der Charge	Verantwortlicher des Unternehmens		

### Weitere Angaben

Verwendungszweck	<input type="checkbox"/> B100 <input type="checkbox"/> Blendkomponente für Dieselkraftstoff <input type="checkbox"/> Blendkomponente für Biodiesel
Rohstoff	
Bei der Probenahmestelle handelt es sich um die der AGQM gemeldete.	Ja <input type="checkbox"/> Nein <sup>1</sup> <input type="checkbox"/>
Der Zustand der Probenahmestelle ist zur Durchführung der Probenahme geeignet (frei von Verschmutzungen und anhaftendem Wasser, korrekte Bedienbarkeit, Arbeitsschutz).	Ja <input type="checkbox"/> Nein <sup>1</sup> <input type="checkbox"/> Rückstellmuster <input type="checkbox"/>
An dieser Stelle werden auch die Proben für die betriebliche Qualitätssicherung entnommen.	Ja <input type="checkbox"/> Nein <sup>1</sup> <input type="checkbox"/>
Rückstellprobe wurde an das Unternehmen übergeben. <sup>2</sup>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <sup>1</sup> <input type="checkbox"/>
Das Werks- bzw. Analysenzertifikat der beprobten Charge ist beigelegt	Ja <input type="checkbox"/> Nein <sup>3</sup> <input type="checkbox"/>

<sup>1</sup>Bitte nachfolgend kurze Erläuterung. <sup>2</sup> Volumen je Rückstellmuster mind. 1 l

<sup>3</sup>wird innerhalb von 5 Werktagen nachgereicht

Sonstige Bemerkungen / Besonderheiten:

Die Probenahme wurde im Beisein eines Beauftragten des Unternehmens durchgeführt. Alle Umstände, die für die Probenahme (einschl. Bezeichnung der Probe) relevant sind, sind im Protokoll aufgenommen.

\_\_\_\_\_  
Unterschrift Probenehmer

\_\_\_\_\_  
Unterschrift des Beauftragten des Unternehmens





# KÄLTEEIGENSCHAFTEN VON BIODIESEL

Die Kälteeigenschaften von Kraftstoffen sind seit jeher ein wichtiges Qualitätskriterium. Bei Kraftstoffen mit nicht ausreichenden Kälteeigenschaften kann es bei tiefen Temperaturen zu partieller oder vollständiger Kristallisation kommen. Dadurch können Leitungen und Filter im Fahrzeug blockiert werden und zu Liegenbleibern führen. Die Anforderungen an die Kälteeigenschaften von Kraftstoffen variieren länderspezifisch je nach vorherrschenden klimatischen Bedingungen und Jahreszeit. Dieses Merkblatt soll einen Überblick über die nationalen Anforderungen und die Kälteeigenschaften von Biodiesel (Fettsäuremethylester – FAME) geben.

## Normative Grundlage – Parameter

Sowohl in der Dieselkraftstoffnorm DIN EN 590 als auch in der Biodieselnorm DIN EN 14214 sind klimatisch abhängige Anforderungen an den Kraftstoff definiert. Die klimatischen Anforderungen werden im nationalen Anhang auf Basis meteorologischer Daten festgelegt und sehen die Anforderungen für eine Sommer- und eine Winter-Klasse sowie zwei Übergangs-Klassen vor.

Der Cold Filter Plugging Point (CFPP, DIN EN 116) ist für Dieselkraftstoff, Biodiesel als Reinkraftstoff (B100) und als Blendkomponente für Dieselkraftstoff als Anforderung definiert. Der CFPP gilt als Maß für die Kältefiltrierbarkeit. Eine Probe wird in 1 °C-Schritten abgekühlt und durch einen Filter gesaugt. Ist die Probe nicht mehr innerhalb von 60 Sekunden filtrierbar, ist der Grenzwert der Filtrierbarkeit erreicht.

Für Biodiesel als Blendkomponente für Dieselkraftstoff ist zusätzlich der Cloudpoint (CP, DIN EN 23015) definiert. Der Cloudpoint

gibt die Temperatur an, bei der sich in einem klaren, flüssigen Produkt beim Abkühlen unter festgelegten Prüfbedingungen die ersten Ausfällungen („Wolken“) bilden. (Detaillierte Informationen zu den beiden Parametern finden Sie auch im Merkblatt Biodiesel-Analytik (Seite 4).)

Die folgende Tabelle führt die in Deutschland je nach Zeitraum gültigen Grenzwerte für CFPP und CP für B100 und Biodiesel als Blendkomponente auf:

Zeitraum	B100 (CFPP)	FAME als Blendkomponente (CFPP/CP)
15.04. – 30.09.	0 °C	0 °C / 5 °C
01.10. – 15.11. und 01.03. – 14.04.	- 10 °C	- 5°C / 0 °C
16.11. – 28./29.02	- 20 °C	- 10 °C / - 3 °C

Der von April bis September eingesetzte FAME wird auch als FAME-Null bezeichnet.

## Einfluss unterschiedlicher FAME-Typen/Fettsäuremuster

Biodiesel oder FAME (Fatty Acid Methyl Ester) besteht aus Fettsäuremethylestern, die sich in Kettenlänge und Sättigungsgrad unterscheiden und deren Zusammensetzung je nach eingesetztem Rohstoff variiert. Methylester der gesättigten Fettsäuren haben deutlich höhere Schmelzpunkte als die der ungesättigten Fettsäuren. Die Schmelzpunkte der Fettsäuren und deren Anteil lassen Rückschlüsse auf die Kälteeigenschaften der entsprechenden Biodiesel

Fettsäure-methylester	Schmelzpunkt	Anteil Palm-methylester (PME)	Anteil Raps-methylester (RME)	Anteil Soja-methylester (SME)
C12:0	+ 5 °C	0,5 %	-	-
C14:0	+ 19 °C	1 – 2 %	-	-
C16:0	+ 31 °C	40 – 48 %	3 – 5 %	11 – 12 %
C18:0	+ 39 °C	4 – 5 %	1 – 2 %	3 – 5 %
C18:1	- 20 °C	37 – 46 %	55 – 65 %	23 – 25 %
C18:2	- 35 °C	9 – 11 %	20 – 26 %	52 – 56 %
C18:3	- 46 °C	0,3 %	8 – 10 %	6 – 8 %
Resultierender CFPP:		PME etwa + 13 °C	RME etwa -14 °C	SME etwa - 2 °C

zu. In Palmöl oder tierischen Fetten ist der Anteil gesättigter Fettsäuren sehr hoch. Biodiesel aus diesen Rohstoffen hat entsprechend schlechtere Kälteeigenschaften, als Biodiesel aus z. B. Rapsöl, das einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren aufweist (s. Tabelle)<sup>1</sup>.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass der Einsatz eines reinen Palmmethylesters auch in den Sommermonaten nicht möglich ist, da die klimatischen Anforderungen nicht erfüllt werden können. Ein Blend aus unterschiedlichen FAME-Typen ist deshalb üblich. Im Winter kommen aufgrund der hohen Anforderungen an den CFPP vorwiegend FAME-Blends mit Rapsmethylester als Hauptkomponente zum Einsatz.

## Additive

Durch den Einsatz von Additiven können die Kälteeigenschaften von Kraftstoffen verbessert werden. In mineralölstämmigem Diesel werden typischerweise Fließverbesserer (Middle Distillate Flow Improver, MDFI) und Antiabsetzmittel (Wax Anti Settling Agents, WASA) eingesetzt. In Biodiesel werden ebenfalls Fließverbesserer (Biodiesel Flow Improver, BDFI) eingesetzt.

Alle Fließverbesserer (MDFI und BDFI) wirken auf dieselbe Weise. Wenn Mitteldestillate auf Temperaturen unterhalb des Cloudpoints abgesenkt werden, entstehen typischerweise Plättchen-Kristalle in rhombischer Form. Diese können aufgrund ihrer Größe und Form die Filter verstopfen oder sich zu einer größeren Wachsstruktur zusammenlagern. Fließverbesserer modifizieren die Kristalle zu Nadeln geringerer Größe, sodass die gebildeten Kristalle sich nicht zusammenlagern und die Filter verstopfen können. Fließverbesserer haben dabei nur Einfluss auf den CFPP, der Cloudpoint des Kraftstoffes bleibt unberührt. Es sind Additive bekannt, die Cloudpoint und Pourpoint (siehe Zusätzliche Parameter) herabsetzen können. Allerdings stehen diese im Verdacht, die sonstigen Eigenschaften des Kraftstoffes negativ zu beeinflussen.

Die AGQM entwickelt zurzeit in Zusammenarbeit mit der Mineralölindustrie einen No-Harm Test für BDFI, der die Additive auf einen störungsfreien Einsatz und mögliche negative Wechselwirkungen prüfen soll.

### Zusätzliche Parameter

**Der Pourpoint** (PP, DIN EN ISO 3016) wird in der DIN EN 590 und DIN EN 14214 nicht gefordert, er liefert aber zusätzliche Informationen über die Kälteeigenschaften des Kraftstoffs. Er gibt die Temperatur an, auf die die Probe abgekühlt werden kann, ohne ihre Fließfähigkeit zu verlieren.

**Sterylglycoside** (SG, DIN EN 16934) können ein Hauptverursacher für eine schlechte Filtrierbarkeit von FAME sein. Ende 2017 wurde die DIN EN 16934 zur Bestimmung des Gehaltes an SG veröffentlicht. Eine vollständige Raffination des Rohöls führt üblicherweise dazu, dass keine signifikanten Mengen an Sterylglycosiden im resultierende FAME enthalten sind, weshalb derzeit kaum Probleme im Zusammenhang mit Sterylglycosiden berichtet werden.

**Gesättigte Monoglyceride** (SMG, DIN EN 17057) sind aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften in Mineralöldiesel schwer löslich, lagern sich in der Kälte zusammen und können so zu Ausfällungen führen. Seit 2018 existiert eine Methode um den Gehalt an gesättigten Monoglyceriden direkt zu bestimmen. Eine Implementierung in die EN 14214 ist geplant, bisher konnte jedoch noch kein Grenzwert für den Gehalt an gesättigten Monoglyceriden festgelegt werden.

Die AGQM empfiehlt auf Basis von unabhängig durchgeführten FAME-Überprüfungen einen Gehalt von 1200 mg/kg für gesättigte Monoglyceride nicht zu überschreiten.

Die **Filter Blocking Tendency** (FBT, IP 387<sup>2</sup>) wurde als Performancetest in Hinblick auf die Filtrierbarkeit von Kraftstoffen in der Kälte entwickelt. Die AGQM rät von der Festsetzung eines Grenzwertes für den FBT ab, da die Methode eine nicht ausreichende Präzision besitzt. Bisher konnte auch keine Korrelation zwischen FBT und Vorkommnissen im Feld (z. B. Filterverblockung) hergestellt werden. Auch zwischen FBT und anderen Parametern wie Sterylglycosiden oder gesättigten Monoglyceriden konnte bisher kein Zusammenhang gefunden werden, obwohl letztere einen signifikanten Einfluss auf den Cloudpoint des FAME und dessen Filtrierbarkeit besitzen. Zusammenfassend bleibt zu sagen, dass es eine Vielzahl von Faktoren gibt (z. B. Lagerung, Transport), die den FBT-Wert beeinflussen.

Aktuell wird an den aus dem FBT abgeleiteten Methoden Cold FBT und Cold Soak FBT gearbeitet. Die Probleme des ursprünglichen FBT bleiben allerdings bestehen.

<sup>1</sup> Biodiesel the comprehensive handbook, Martin Mittelbach, Claudia Remschmidt

<sup>2</sup> <https://publishing.energyinst.org/topics/fuel-quality-and-control/ip-test-methods/ip-387-determination-of-filter-blocking-tendency>





# TRANSPORT VON BIODIESEL

Biodiesel oder FAME (engl. *Fatty Acid Methyl Esters*) besteht aus Fettsäuremethylestern unterschiedlicher Kettenlänge. Neben der Lagerung hat auch der Transport von Biodiesel einen entscheidenden Einfluss auf dessen Qualität.

Aufgrund der chemisch-physikalischen Eigenschaften von FAME (Polarität, funktionelle Gruppen, Sättigung) sollte eine konsequente Einhaltung von einfachen Qualitätssicherungsmaßnahmen gewährleistet sein, damit die Biodieselqualität durch den Transport nicht negativ beeinflusst wird.

Das vorliegende Merkblatt soll Ihnen Hinweise zu gesetzlichen Regelungen, Transportvorschriften und dem Umgang mit Biodiesel auf dem Transportweg geben.

## Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung CLP<sup>1</sup>-Verordnung

Die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen ist über die Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung) seit dem Ende der Übergangsfristen am 1. Juni 2015 europaweit einheitlich geregelt. Aus der CLP-Verordnung ergibt sich keine Klassifizierung und damit keine besondere Kennzeichnung für Biodiesel. Biodiesel ist in die Wassergefährdungsklasse 1 (WGK 1), eingestuft.

Entsprechend der REACH<sup>2</sup>-Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 sind Fettsäuremethylester ebenfalls nicht als Gefahrstoff eingestuft. Daraus ergibt sich, dass die Stoffinformationen nicht zwingend in Form eines Sicherheitsdatenblattes (SDB) zur Verfügung gestellt werden müssen. Trotzdem stellen die Hersteller Ihren Kunden die Stoffinformationen über chemisch-physikalische Eigenschaften, Toxizität, Abbau-

barkeit und Wassergefährdung üblicherweise über freiwillige Sicherheitsdatenblätter zur Verfügung.

## Transportwege und Benennung

Unabhängig vom Transportweg ist in jedem Fall eine Kennzeichnung von Biodiesel mit der offiziellen Benennung erforderlich. Für den Landtransport (ADR/ RID)<sup>3,4</sup>, den Binnen- (ADN/ ADNR)<sup>5,6</sup> und Seeschiffahrttransport (IMDG)<sup>7</sup> sowie den Lufttransport (IATA DGR)<sup>8</sup> gilt für die Beförderung von Biodiesel die offizielle Benennung: **FAME (Biodiesel)**. Aufgrund des hohen Flammpunktes von mindestens 101 °C (DIN EN 14214) ist Biodiesel unter Berücksichtigung weiterer sicherheitsrelevanter Merkmale weder als Gefahrstoff noch als Gefahrgut für den Landtransport oder durch die Schifffahrt (Pollution Category Y) klassifiziert.

Für den Transport von Biodiesel auf dem Landweg können Tankfahrzeuge (TKW), Trägerfahrzeuge für Aufsatztanks und Batterietanks < 1000 l sowie Fahrzeuge zur Beförderung von Tankcontainern und Eisenbahnkesselwagen eingesetzt werden.

Als Mindeststandard sollten die Fahrzeuge zusätzlich über eine gültige Bauartzulassung, eine Zulassung gemäß ADR/RID und eine Prüfung gemäß §29 der StVZO verfügen. Materialien, die für den Transport von Biodiesel geeignet sind, entnehmen Sie bitte dem Merkblatt Tank und Lagerung (Seite 10).

## Achtung

Bereits geringe Verunreinigungen oder die Vermischung mit Produkten mit niedrigem Flammpunkt wie zum Beispiel Benzin, Diesel oder Methanol können den Flammpunkt deutlich

unter 100 °C absenken, wodurch sich eine Einstufung als Gefahrstoff bzw. Gefahrgut ergibt.

Die Maßnahmen für die Qualitätssicherung beim Transport von Biodiesel sind darauf ausgerichtet, dass möglichst keine Systemreste und vor allem keine Produktreste früherer Beladungen zu einer Vermischung und damit Verschlechterung der Biodieselqualität oder Veränderung der sicherheitstechnisch relevanten Eigenschaften führen. Das unbeabsichtigte Befüllen von Tanks mit anderen Kraftstoffen kann durch geeignete Kennzeichnungen vermieden werden.

### Umgang mit Biodiesel beim Transport

Beim Transport können Probleme durch Verunreinigungen mit anderen Kraftstoffen oder durch Eintrag von Wasser entstehen. Besonderes Augenmerk ist deshalb auf Transportfahrzeuge und -behälter zu legen. Die folgenden Maßnahmen und Punkte sind besonders zu beachten:

- » Der Eintrag von Wasser in das Produkt muss an jedem Punkt der Transportkette durch geeignete Maßnahmen (z. B. überdachte Abfüllplätze) ausgeschlossen werden. Bei Abgabe der Ware an die Tankstelle muss der Domschacht frei von Wasser sein. Unnötige Umfüllvorgänge gilt es zu vermeiden.
- » Buntmetalle bzw. deren Legierungen sind im gesamten System des Transportmittels zu vermeiden. Auch verzinkte Tanks bzw. Behälter sind ungeeignet.
- » Eine Vermischung von Biodiesel mit mineralischen Brenn- oder Kraftstoffen muss ausgeschlossen sein.
- » Bei Tankfahrzeugen mit Vollschauchsystem ist das System einschließlich der Messstrecke vor der Beladung mit einer ausreichenden

Menge Biodiesel zu spülen. Die Kontrolle dieser Maßnahme erfolgt über den Bondruck, der im Falle einer Beanstandung zum Nachweis des richtigen Vorgehens dienen kann.

- » Transportbehälter bzw. -fahrzeuge, in denen zuvor Säuren oder Laugen (auch als Gemische), Chemikalien, oxidierende Stoffe, Glycerin, Pflanzenöle oder Produkte mit einem Flammpunkt <60 °C (entzündbare Flüssigkeiten Kat. 1 – 3) transportiert wurden, müssen vor der Beladung mit Biodiesel gründlich gereinigt werden. Ist eine Reinigung nicht möglich ist eine Beladung aus Sicherheitsgründen grundsätzlich abzulehnen.
- » Bei Schiffstransporten ist insbesondere darauf zu achten, dass keine Reste von Vorladungen, Wasser oder feste Verunreinigungen in den Tanks vorhanden sind. Gegebenenfalls sollte hier ein unabhängiger Inspektor hinzugezogen werden.
- » Die Kammern/Tanks des Transportmittels dürfen kein Wasser und keinerlei Verunreinigungen enthalten. Dies gilt auch für die Kammern/Tanks, die nicht befüllt werden sollen.

Für die Entnahme von Rückstellproben bei der Verladung von Biodiesel beachten Sie bitte das Merkblatt Entnahme von Rückstellmustern (Seite 18).

<sup>1</sup> CLP: Classification, Labelling, Packaging

<sup>2</sup> REACH: Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals

<sup>3</sup> ADR: Europäisches Übereinkommen über die internat. Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße

<sup>4</sup> RID: Regelung zur Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter

<sup>5</sup> ADN: Europäisches Übereinkommen über die internat. Beförderung von gefährlichen Gütern auf Binnenwasserstraßen

<sup>6</sup> ADN: Europäisches Übereinkommen über die internat. Beförderung von gefährlichen Gütern auf dem Rhein

<sup>7</sup> IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

<sup>8</sup> ATA DGR: Dangerous Goods Regulations der International Air Transport Association









Alle vorgestellten Normen sind im Beuth-Verlag erschienen und können dort bezogen werden ([www.beuth.de](http://www.beuth.de)).

### Hinweis

Die Merkblattbroschüre ist eine Zusammenfassung der bisher gesammelten Erfahrungen der AGQM und ihrer Mitglieder und wurde mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt. Trotzdem kann keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit und Aktualität der bereitgestellten Inhalte übernommen werden. Aus diesem Grund schließen wir jede Haftung im Zusammenhang mit der Nutzung der Merkblattbroschüre aus.

Stand: 10/2018

Titelbild: zffoto/Shutterstock.com

### Herausgeber

**Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V.**

Claire-Waldoff-Str. 7

10117 Berlin

Tel.: 030/31904433

E-Mail: [info@agqm-biodiesel.de](mailto:info@agqm-biodiesel.de)

Internet: [www.agqm-biodiesel.de](http://www.agqm-biodiesel.de)