



Biodiesel-Analytik

Die wichtigsten Qualitätsparameter und ihre Bedeutung

Stand 05.09.2011



Gehalt an Fettsäuremethylestern („Estergehalt“)

Prüfmethode: EN 14103 (GC)

Grenzwert: 96,5 % (m/m) min.

Der Gehalt an Fettsäuremethylestern, meist kurz als Estergehalt bezeichnet, ist ein Maß für die Reinheit des FAME. Fettsäuremethylester, durch die Reaktion von Fetten und Ölen bzw. Fettsäuren mit Methanol hergestellt, unterscheiden sich in Bezug auf die Kettenlänge der Fettsäurereste und die Anzahl der Doppelbindungen; die Verteilung der unterschiedlichen Methylester ist dabei typisch für den jeweils verwendeten Rohstoff. Der Estergehalt wird als Summe der Fettsäuremethylester von C14:0 bis C24:1 bestimmt und in Massenprozent (% m/m) angegeben. Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch gemäß EN 14103.

Die Biodieselnorm EN 14214 fordert einen Mindestgehalt an Methylestern von 96,5 % (m/m), um nur den Einsatz vollständig umgeesterter Produkte zuzulassen und um die Beimischung anderer Produkte zu verhindern.

Aufgrund der unzureichenden Präzision der Prüfmethode lassen die Normungsregeln keinen höheren Grenzwert zu, so dass der Schutz gegen unerwünschte bzw. ungeeignete Komponenten durch diesen Parameter nur eine eingeschränkte Wirkung besitzt.

Schwefelgehalt

Prüfmethode: EN ISO 20846 / EN ISO 20884 (UVF / XRF-WLD)

Grenzwert: 10 mg/kg max.

Schwefelverbindungen können von Pflanzen während des Wachstums aufgenommen werden, während tierische Fette Schwefel in Form von Eiweißverbindungen enthalten können. In FAME aus pflanzlichen Rohstoffen findet man üblicherweise Schwefelgehalte zwischen 2 und 7 mg/kg. Tierische Fette mit bis zu 30 mg/kg müssen durch geeignete Verfahren (z. B. Destillation) von Schwefelverbindungen befreit werden.

Der Schwefelgehalt von Dieseldieselkraftstoffen ist aus Emissionsgründen in Europa seit dem Jahre 2003 auf 10 mg Schwefel/kg begrenzt; diese Maßnahme führt zu einer Verringerung der SO₂- und Partikelemissionen des Straßenverkehrs. Die gleiche Anforderung wurde be-

reits zu Beginn der Normungsarbeiten in die EN 14214 aufgenommen.

Wassergehalt

Prüfmethode: EN 12937

(Karl-Fischer-Titration)

Grenzwert: 500 mg/kg max. (EN 14214),

AGQM: 300 mg/kg max. für alle Mitglieder, 220 mg/kg max. für Hersteller ab Werk

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.

Wegen der großen Affinität zu Wasser kann FAME auch unter dem Einfluss hoher Luftfeuchtigkeit Wasser aufnehmen; die Lagerbedingungen müssen daher so gewählt werden, dass dies weitgehend verhindert wird.

Unter Normalbedingungen liegt die Sättigungskonzentration von FAME bei ca. 1.500 mg Wasser/kg; darüber hinaus bildet sich freies Wasser. Änderungen der Temperatur können dazu führen, dass auch bei geringeren Wassergehalten Wasser ausfällt. Freies Wasser kann bei niedrigen Temperaturen gefrieren und Leitungssysteme blockieren, aber auch Korrosion verursachen und Mikrobewachstum begünstigen. Der Wassergehalt ist in der EN 14214 auf 500 mg/kg begrenzt, da bei dieser Konzentration keine Probleme zu erwarten sind. Die AGQM-Anforderungen sind hier deutlich schärfer mit max. 300 mg/kg und max. 220 mg/kg für Produktionsbetriebe, um die Einhaltung des Grenzwerts von 300 mg/kg beim Endverbraucher mit dem Ziel einer Qualitätsvorhaltung zu sichern.

Dieseldienststoffe können wesentlich weniger Wasser aufnehmen, so dass die Vermutung nahe liegt, dass das in FAME gelöste Wasser bei der Mischung mit Dieseldienststoffen ausfallen könnte. Obwohl bisher keine eindeutigen Hinweise dafür vorliegen, wird auch für die Blendkomponente FAME ein maximaler Wassergehalt von 300 mg/kg empfohlen.

Gesamtverschmutzung

Prüfmethode: EN 12662
Grenzwert: 24 mg/kg max.
AGQM: 20 mg/kg max.

Die Gesamtverschmutzung ist ein Maß für den Gehalt an filterbaren festen Partikeln in Diesel oder Biodiesel; sie wird gravimetrisch durch Filtration und Auswiegen der Filter ermittelt. Häufig findet man z. B. Rost und Staub, in FAME aber auch organische Feststoffe wie Sterylglycoside, polymere Partikel oder Seifen.

Hohe Anteile an unlöslichen Partikeln können zu Filterverstopfungen, Verschleiß am Einspritzsystem und Undichtigkeiten von Ventilen führen.

Oxidationsstabilität

Prüfmethode: EN 14112 („Rancimat“)
Grenzwert: 6 h min.

Die Oxidationsstabilität ist ein Maß für die Resistenz gegen oxidative Prozesse; bedingt können auch Rückschlüsse auf die Lagerstabilität des Produkts gezogen werden. Als Prüfmethode dient die EN 14112 (alternativ: EN 15751), der sogenannte Rancimat: bei hoher Temperatur wird Luft durch eine Probe geleitet,

und die nach dem Verbrauch der vorhandenen Antioxidantien gebildeten flüchtigen Oxidationsprodukte erhöhen die Leitfähigkeit in der Messzelle - die sogenannte Induktionszeit ist erreicht. In der Norm ist eine minimale Oxidationsstabilität von 6 Stunden gefordert, die im Rahmen der anstehenden Revision auf 8 Stunden erhöht wird.

Fettsäuremethylester sind, bedingt durch ihre chemische Struktur, 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. Mögliche Folgen dieser Alterungsprozesse sind verstopfte Kraftstofffilter, Korrosion und Ablagerungen an kraftstoffführenden Teilen bis hin zum Einspritzsystem von Dieselmotoren.

Natürliche Antioxidantien wie Tocopherole, die zu erheblichen Anteilen in pflanzlichen Ölen enthalten sind, verlangsamen den Alterungsprozess; zusätzlich werden auf breiter Basis synthetische Stabilisatoren eingesetzt, die z. T. wesentlich wirksamer sind und die natürliche Stabilität deutlich erhöhen können.

Säurezahl

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

Die Säurezahl ist ein Maß für den Säuregehalt und damit für potenziell korrosive Eigenschaften von Biodiesel.

Durch Reaktion von freien Fettsäuren aus den Rohstoffen mit dem Katalysator und durch Verseifung der Fette selbst entstehen in einer Nebenreaktion der Umesterung Alkalimetallseifen, die durch physikalische Abtrennung aus dem Produkt entfernt werden. Durch Wäsche mit anorganischen Säuren werden die verbleibenden geringen Restgehalte an Seife gespalten, und die resultierenden freien Fettsäuren verbleiben als fettlösliche Komponente im Biodiesel.

Freie Fettsäuren sind sehr schwache Säuren und damit nur wenig korrosiv; ein Einfluss auf metallische Bauteile kann dennoch nicht ausgeschlossen werden. Außerdem kam es in der Vergangenheit zu Pumpen- und Filterausfällen durch die Reaktion der Fettsäuren mit basischen Additiven, z. B. aus dem Motorenöl.

Die Begrenzung der Säurezahl auf 0,5 g KOH/100 g, entsprechend einem Fettsäure-

gehalt 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

Prüfmethode:
EN 14111 (Titration)
(EN 14214, Anhang B)
Grenzwert: 120 g Iod/100g max.

Die Iodzahl ist ein Maß für den Anteil an ungesättigten Fettsäuren in Fetten und Ölen und damit auch in Biodiesel und variiert mit der Art des eingesetzten Rohstoffs. Die Bestimmung erfolgt titrimetrisch oder rechnerisch aus dem gaschromatisch nach EN 14103 bestimmten Fettsäureprofil; das Ergebnis wird in g Iod/100 g Biodiesel angegeben.

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

Mono-, Di- und Triglyceride, freies Glycerin

Prüfmethode: EN 14105 (GC)
Grenzwerte:
Monoglyceride 0,8 % (m/m) max.
Diglyceride 0,2 % (m/m) max.
Triglyceride 0,2 % (m/m) max.
Freies Glycerin 0,02 % (m/m) max.
Gesamtglycerin 0,25 % (m/m) max.

Die Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol ist, wie alle chemischen Reaktionen, eine Gleichgewichtsreaktion. Im Endprodukt findet man, je nach Reaktionsführung, neben dem Hauptprodukt Methylester auch die Zwischenschritte der Reaktion (Mono- und Diglyceride) sowie nicht umgesetztes Pflanzenöl (Triglyceride). Da die Umsetzung der Monoglyceride zu Fettsäuremethylestern der langsamste Teilschritt ist, findet man üblicherweise

folgende Konzentrationsverhältnisse:
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. 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 praktisch vollständig durch Dekantieren und nachfolgende Wasserwäsche abgetrennt werden.

Die Glyceride werden gaschromatographisch nach EN 14105 bestimmt.

Monoglyceride

Ein hoher Anteil an Monoglyceriden kann zu Verkokung und Ablagerungen im Injektorsystem führen. Wegen ihrer hohen Schmelzpunkte stehen Monoglyceride, insbesondere gesättigte, auch im Verdacht, durch Ausflocken bereits bei höheren Temperaturen eine der Hauptursachen für schlechte Kälteeigenschaften und Filterverstopfungen zu sein.

Der Grenzwert für Monoglyceride in der EN 14214 liegt bei 0,8 % (m/m).

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 0,2 % (m/m) begrenzt, der Gehalt an freiem Glycerin auf 0,02 % (m/m). Triglyceride können dabei auch über die Logistikkette in das Endprodukt gelangen: dies ist im Allgemeinen an einer untypischen Verteilung der Mono-, Di- und Triglyceride zu erkennen.

Gesättigte Monoglyceride

Gesättigte Monoglyceride (SMG) sind Monoglyceride von gesättigten Fettsäuren. Sie sind nicht Bestandteil der Normanforderungen bzw. der überprüften Parameter, sollen hier aber erwähnt werden, da es in letzter

Zeit in Normungsgremien intensive Versuche gab, sie bei der anstehenden Revision der EN 14214 mit einem Grenzwert in die Biodieselnorm aufzunehmen. Hintergrund ist, dass sie in dem Verdacht stehen, insbesondere in Diesel/FAME-Blends zu Filterverstopfungen und ähnlichen Problemen zu führen.

Der SMG-Gehalt des Biodiesels kann aber mit der hier angeführten GC-Prüfmethode nicht direkt bestimmt werden. Daher wird er teilweise rechnerisch aus dem Monoglyceridgehalt und dem Anteil der gesättigten Fettsäuren aus der Fettsäurezusammensetzung ermittelt. Das Ergebnis wird also aus zwei verschiedenen Messwerten berechnet; die Messwerte werden unabhängig voneinander mit der jeweiligen methodenbedingten Genauigkeit bestimmt. Die Berechnung des SMG-Gehaltes aus den beiden Werten wird jedoch durch die Fehlerfortpflanzung aus beiden Messmethoden bei Werten < 1.000 mg/kg zu ungenau. Ein Grenzwert kann daher wegen mangelnder Präzision dieses Verfahrens nicht eingeführt werden. Die AGQM empfiehlt in ihren Richtlinien für FAME als Blendkomponente einen maximalen Anteil von 1.200 mg/kg.

Na-/K-Gehalt (Alkalimetalle)

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

Natrium- und Kaliumhydroxide bzw. -methyllate werden als Katalysator für die Biodieselherstellung verwendet. Alkalimetalle im Biodiesel stammen aus dem für die Biodieselherstellung verwendeten Katalysator. Natrium und Kalium liegen meist als 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: EN 14538 (ICP-OES)
Grenzwert: Ca + Mg 5 mg/kg max.

Erdalkalimetalle gelangen bei Verwendung von Leitungswasser zur Wasserwäsche in den Biodiesel; durch Reaktion mit freien Fettsäuren bilden sich Calcium- und Magnesiumseifen.

Seifen von Erdalkalimetallen sind voluminöser als Alkalimetallseifen und können zu Filterverstopfung und zur Verklebung von Einspritzpumpen führen. Durch Verwendung enthärteten Wassers (Kondensat, VE-Wasser) kann der Eintrag von Erdalkalimetallen in FAME verhindert werden.

Phosphorgehalt

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

Phosphor findet sich sowohl in Pflanzenölen (Phospholipide) als auch in tierischen Fetten.

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 P-Gehalt 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 zur Zeit nicht zu.



CFPP

Prüfmethode: EN 116

Grenzwerte nach DIN EN 14214:

- 0°C max. vom 15.04. bis 30.09.**
- 10°C max. vom 01.10 bis 15.11.**
- 20°C max. vom 16.11. bis 28./29.02.**
- 10°C max. 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 Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoff bei tiefen Temperaturen und wird auch für Biodiesel als Prüfkriterium herangezogen. Eine Probe wird in 1-Grad-Schritten abgekühlt und durch einen Filter gesaugt; ist die Probe nicht mehr filtrierbar, ist der Grenzwert der Filtrierbarkeit (CFPP) erreicht. Die Anforderungen an den CFPP werden national je nach den klimatischen Bedingungen festgelegt. In Deutschland wird zwischen den Grenzwerten für Sommer, Übergangszeit (Frühjahr/Herbst) und Winter 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 flüssig sind. Durch Zusatz von Fließverbesserern lassen sich die Kälteeigenschaften des Biodiesels verbessern.

Da Biodiesel heute überwiegend als Beimischkomponente zu Dieseldieselkraftstoff verwendet wird, findet häufig keine Additivierung statt. In Deutschland gilt dabei die Regelung, dass zwischen dem 16.11. und dem 28./29.02. nur ein CFPP-Wert von -10°C eingehalten werden muss, die ausgelieferte Ware durch Einsatz geeigneter Additive aber den in der DIN EN 14214 geforderten -20°C erreichen können muss. Die Erfüllung dieser Anforderung ist Voraussetzung für die Verkehrsfähigkeit des Biodiesels gemäß 36. BImSchV (§ 5).

Fettsäureprofil

Prüfmethode: EN 14103 (GC)

Grenzwert: Gehalt an Linolensäure (C18:3) 12 % (m/m) max.

Das Fettsäureprofil gibt die Verteilung der Fettsäuren in Ölen und Fetten und den daraus resultierenden Produkten an. Es wird zur Bestimmung des Estergehaltes, der Berechnung der Iodzahl, zur Bestimmung des ebenfalls limitierten Gehalts an Linolensäuremethylester und zur indikativen Ermittlung der gesättigten Monoglyceride verwendet und gibt Hinweise auf den verwendeten Rohstoff.

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 in Gew. % (% m/m), bezogen auf die Gesamtmenge an Fettsäuremethylester, angegeben.

Der Grenzwert soll einen Beitrag zur Stabilität des Biodiesels leisten, da gerade dreifach ungesättigte Fettsäuren extrem anfällig gegenüber oxidativen Angriffen sind.

Herausgeber:

Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM)
Claire-Waldoff-Straße 7
10117 Berlin

Tel.: 030/31904433
Fax.: 030/31904435

E-Mail: info@agqm-biodiesel.de
Internet: www.agqm-biodiesel.de

Bilder:

AGQM, UFOP e. V.