

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 ≥ 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 SO_2 -Emissionen im Straßenverkehr zu senken und die empfindlichen Abgasnachbehandlungssysteme gegen Vergiftung zu schützen, ist der Schwefelgehalt von Dieselmotorkraftstoffen 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.

Biodiesel-Analytik

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.

Biodiesel-Analytik

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-, Übergangs- und Winterware unterschieden.

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

Hinweis

Das Merkblatt 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 des Merkblattes aus.

Herausgeber:

Arbeitsgemeinschaft
Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
Claire-Waldoff-Str. 7
10117 Berlin
Tel.: 030/31904433
E-Mail: info@agqm-biodiesel.de
Internet: www.agqm-biodiesel.de

Stand: 05/2018

