

## Metrohm – massgeschneiderte Analytik für die Biokraftstoffindustrie

### Starkes Interesse an biogenen Treibstoffen

Biokraftstoffe aus erneuerbaren Quellen stossen auf grosses Interesse. Neben einer neutralen CO<sub>2</sub>-Bilanz zeichnen sich biogene Kraftstoffe im Allgemeinen durch eine sehr gute mikrobiologische Abbaubarkeit aus, weshalb sie sich zum Einsatz in ökologisch empfindlichen Bereichen eignen. Da alternative Brennstoffe meist lokal hergestellt werden, verringert sich die Abhängigkeit von importierten Rohstoffen.

### Biodiesel- und Bioethanolherstellung

Zur Herstellung von Biodiesel werden meist Pflanzenöl oder auch Fette tierischen Ursprungs verwendet. In einer säure-, base- oder enzymkatalysierten Reaktion werden die Triglyceride des Öls oder Fettes mit Methanol zu Fettsäuremethylestern (fatty acid methyl ester, FAME), die auch als Biodiesel bezeichnet werden, umgeestert.

Bioethanol wird aus Biomasse hergestellt, die Zucker oder Stärke enthält. Die Prozessschritte beinhalten mikrobielle Fermentation des in der Biomasse enthaltenen Zuckers mit Hilfe von Hefekulturen, Gewinnung des Rohalkohols mittels Destillation und dessen Reinigung mittels Rektifikation sowie Dehydrierung mittels Molekularsieb. Als grosser Hoffnungsträger gilt der bisher nur in Pilotanlagen aus lignocellulosehaltigen Reststoffen hergestellte Cellulose-Ethanol, der sich durch eine besonders günstige Treibhausgasbilanz auszeichnet.

### Hohe Qualitätsstandards beugen Schäden vor

Zu hohe Gehalte an Wasser, Alkali- oder Erdalkali- sowie Sulfat- und Chloridionen wirken sich negativ auf die Kraftstoffqualität aus und können zu Schäden im Kraftstoffsystem des Fahrzeugs führen. Bei Biokraftstoffen auf Fettsäurebasis besteht bei höheren Temperaturen, bei Abwesenheit von Antioxidantien oder bei Anwesenheit von Buntmetallen ein erhöhtes Polymerisationsrisiko.

Mit dem Ziel, diese Probleme zu vermeiden, produzieren Biokraftstoff- und Fahrzeughersteller nach verbindlichen Qualitätsstandards. Für Biokraftstoffprodukte und deren Mischungen mit fossilen Kraftstoffen legen internationale Normen Mindestanforderungen in Form von Grenzwerten für Fremdstoffe und anzuwendende Prüfverfahren fest. Zahlreiche dieser Prüfverfahren lassen sich mit den zuverlässigen und präzisen Metrohm-Geräten und -Applikationsme-

thoden durchführen — sowohl im Labor oder auch in der atline- und online-Prozessumgebung. Die Tabellen auf Seite 27 für Biodiesel und Bioethanol zeigen Ihnen, wofür Sie Ihre Metrohm-Geräte einsetzen können. Ist für die Überwachung der Grenzwerte ein alternatives Prüfverfahren angegeben, so ist dies durch das Symbol «√» gekennzeichnet.

### Anforderungen und Prüfverfahren für Biodiesel

Biodiesel kommt als Reinkraftstoff und Beimischung zu fossilen Kraftstoffen in den Handel. Die Mindestanforderungen sind in den Spezifikationen EN 14214 (Reinkraftstoff und Beimischung) und ASTM D 6751 (nur Beimischung) festgelegt. Die EN 14213 beschreibt die Mindestanforderungen für als Heizöl eingesetzten Biodiesel. EN 590 gilt für Dieselmotoren, die bis zu 7% Biodiesel, die ASTM D 7467 für solche, die zwischen 6 und 20% Biodiesel enthalten.

### Anforderungen und Prüfverfahren für Bioethanol

Die Mindestanforderungen für Bioethanol als Blendkomponente in Ottokraftstoffen sind in den Spezifikationen EN 15376 und ASTM D 4806 dokumentiert. Die ASTM D 5798 bezieht sich auf die Ethanol-Benzin-Gemische E75-E85.

### Wasserbestimmung nach Karl Fischer

In unserer Broschüre «Biokraftstoffanalytik» (Dokumentenummer: 8.000.5013DE, zu beziehen von Ihrer Metrohm-Vertretung oder herunterladbar unter [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)) werden die Analyseverfahren aus den beiden Tabellen näher vorgestellt. Exemplarisch stellen wir in diesem Artikel die Wasserbestimmung nach Karl Fischer vor. Die Präsenz von Wasser in Biokraftstoffen reduziert deren Heizwert und erhöht die Korrosionsrate. Selbstverständlich können Sie auch unseren neuen 915 KF Ti-Touch zur Wasserbestimmung einsetzen.



Anforderungen und Prüfverfahren für Biodiesel				
Prüfverfahren	Methode	EN 14214	ASTM D 6751	EN 590
		EN 14213	ASTM D 7467	
Säurezahl	Titration	EN 14104	ASTM D 664	–
Iodzahl	Titration	EN 14111	–	–
Wassergehalt	KFT <sub>coulometrisch</sub>	EN ISO 12937	√	EN ISO 12937
Oxidationsstabilität	Oxidationsstabilität	EN 15751 (EN 14112)	EN 15751 (EN 14112)	EN 15751 <sup>a</sup>
Freier und gesamter Glycerolgehalt	Ionenchromatographie	√	ASTM D XXXX <sup>b</sup>	–
Alkalimetall- und Erdalkalimetallgehalt	Ionenchromatographie	√	√	–
Gehalt an Antioxidantien	Ionenchromatographie	empfohlen	empfohlen	empfohlen
Schwefelgehalt	CIC	√	√	√

KFT = Karl-Fischer-Titration, CIC = Combustion-Ionenchromatographie

<sup>a</sup>Gilt für reinen Biodiesel und Beimischungen, die mindestens 2% (v/v) Biodiesel enthalten.

<sup>b</sup>Prüfverfahren wird aktuell in Ringversuchen validiert und nur in der ASTM D 6751 referenziert.

Anforderungen und Prüfverfahren für Bioethanol			
Prüfverfahren	Methode	EN 15376	ASTM D 4806 ASTM D 5798
		pH <sub>e</sub> -Wert	pH <sub>e</sub> -Wert
Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	DIN 51627-4	–
Gesamtsäurezahl und Acidität	Titration	EN 15491	ASTM D 1613
Anorganischer Chloridgehalt	Titration	EN 15484	ASTM D 512
Gesamter anorganischer Sulfatgehalt	Titration	–	ASTM D 7318
Wassergehalt	KFT <sub>coulometrisch</sub>	EN 15489	ASTM E 1064
	KFT <sub>volumetrisch</sub>	–	ASTM E 203
Anorganischer Chlorgehalt	Ionenchromatographie	EN 15492	ASTM D 7319 ASTM D 7328
Gesamter und potentieller anorganischer Sulfatgehalt	Ionenchromatographie	EN 15492	ASTM D 7319 ASTM D 7328
Schwefelgehalt	CIC	√	√
Kupfergehalt	Voltammetrie	√	√

KFT = Karl-Fischer-Titration, CIC = Combustion-Ionenchromatographie



## Biodiesel

### Wasser als Verunreinigung

Wasser hydrolysiert die Esterbindungen der Fettsäuremethylester und führt zur Bildung von Fettsäuren. Letztere bilden unter zusätzlichem NaOH-Verbrauch Seifen, welche die spätere Abtrennung des Glycerols erschweren. Biodiesel mit hohem Wassergehalt hat eine klar geringere Oxidationsstabilität. Je geringer letztere ist, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass bei längerer Lagerung Oxidationsprodukte entstehen. Diese können im Motorenbereich, insbesondere bei der Einspritzung, zu Störungen durch Ablagerungen führen.

### Maximal zulässiger Wassergehalt

Um diese Beeinträchtigungen zu vermeiden, begrenzt die EN 14214 den Wassergehalt in Biodiesel auf 500 ppm. Das in der EN 14214 vorgeschriebene Prüfverfahren EN ISO 12937 «Mineral-ölerzeugnisse – Bestimmung des Wassergehaltes – Coulometrische Titration nach Karl Fischer» beschreibt ein schnelle und präzise Methode zur Bestimmung des Wassergehalts.

### Coulometer und Titrande

Das 756 und 831 KF Coulometer sowie der 851 und 852 Titrande von Metrohm erfüllen spielend alle von der Norm geforderten Spezifikationen und eignen sich hervorragend für diese Applikation. In den meisten Fällen kann die Probe direkt in die Reaktionslösung injiziert werden. Um die Löslichkeit der Proben zu verbessern, wird das KF-Reagenz mit Xylol (Dimethylbenzol) versetzt.

### Karl-Fischer-Ofenmethode

Einige Biodieselskraftstoffe enthalten Additive, welche im Verlauf der coulometrischen Karl-Fischer-Direkttitration Nebenreaktionen eingehen können. In diesen Fällen empfiehlt Metrohm, die Biodieselprobe nicht direkt in die Reaktionslösung zu injizieren. Stattdessen sollte das im Biodiesel enthaltene Wasser in einem Karl-Fischer-Ofen ausgetrieben werden. Dazu eignet sich der 860 KF Thermoprep. Das Wasser wird bei 120 °C ausgetrieben und mittels Trägergasstrom (trockene Luft oder Inertgas) in die Titrierzelle eingeleitet. Mit dem 874 USB Oven Sample Processor oder 885 Compact Oven Sample Changer lässt sich dieser Prozess vollständig automatisieren.



Der 874 USB Oven Sample Processor mit 851 Titrande für die automatische Bestimmung des Wassergehaltes in ölhaltigen Proben. Nebenreaktionen in der KF-Coulometerzelle und Verunreinigungen derselben treten nicht mehr auf.



852 Titrande mit coulometrischer und volumetrischer Titrierzelle für Wassergehaltsbestimmungen im Spurenbereich.



901 Titrando mit 900 Touch Control und 803 Ti Stand

## Bioethanol

### Benzin-Alkohol-Gemische

Bioethanol wird in unterschiedlichen Anteilen mit Ottokraftstoff gemischt, um sowohl den Benzinbedarf als auch die Umweltbelastung zu reduzieren. Das Benzin-Alkohol-Gemisch wird in den USA als Gasohol und in Brasilien als Gasolina Tipo C bezeichnet. In den USA sind die Mischungen E10 und E85, die jeweils 10 beziehungsweise 85% Bioethanol enthalten, verbreitet. In Brasilien liegt der Bioethanolanteil der meisten Mischungen zwischen 21 und 23%.

### Prüfverfahren

Die Normen ASTM E 1064 «Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration» und EN 15489 beschreiben die coulometrische Titration nach Karl Fischer zur Bestimmung des Wassergehalts. Für Wassergehalte > 2% wird die volumetrische Titration als Prüfverfahren nach der Norm ASTM E 203 empfohlen. Die volumetrischen KF-Titratoren von Metrohm erfüllen alle von der Norm geforderten Spezifikationen und eignen sich daher hervorragend für diese Applikation.