

# Ionenchromatographie in der Biokraftstoffanalytik

Alfred Steinbach\*, Andrea Wille\* und N. Haribara Subramanian\*\*

Die vier Hauptgründe für das zunehmende Interesse an Biokraftstoffen sind der weltweit steigende Erdölverbrauch (80 Mio. Barrel/Tag), der Rückgang der fossilen Brennstoffvorräte, die globale Erwärmung und das Streben vieler Staaten nach Unabhängigkeit von Kraftstoffimporten. Zudem sind die Herstellungsverfahren für die meisten Biokraftstoffe relativ unkompliziert, die Kraftstoffe sind leicht biologisch abbaubar und nicht toxisch, emittieren weniger Schadstoffe und können entweder in Reinform oder als Beimischung zu konventionellen Kraftstoffen verwendet werden. Derzeit sind Biodiesel und Bioethanol die führenden Kraftstoffalternativen, deren Förderung und Verwendung von Verordnungen wie dem Federal

1913) den ersten mit Pflanzenöl betriebenen Motor entwickelte. Die damaligen Motoren mit ihren grossen Einspritzdüsen bewältigten problemlos die dickflüssigen Pflanzenöle. Auf Grund der niedrigen Benzinpreise wurde die Motorentechnologie jedoch zunehmend auf den Einsatz dünnflüssiger konventioneller Kraftstoffe zugeschnitten. In der Folge waren Pflanzenöle nur noch in Zeiten hoher Ölpreise von Interesse.

Erst die Derivatisierung von Pflanzenölen ermöglichte die Herstellung dünnflüssiger Biokraftstoffe. In einer durch eine Base, Säure oder Enzym katalysierten Reaktion werden die Triglyceride eines Pflanzenöls oder tierischen Fettes mit Methanol zu Fettsäuremethylestern (fatty acid methyl ester, FAME; Biodiesel) umgeestert, wobei Glycerin als wertvolles Nebenprodukt für die Kosmetik- und Pharmaindustrie sowie als erneuerbarer

Nach Abschluss der Umesterungsreaktion wird die Biodieselphase von der dichteren Glycerinphase durch Gravitation oder Zentrifugieren abgetrennt. In der Folge werden die Methylester, die weiterhin grosse Mengen von Restalkohol, Spuren gelösten Glycerins und nicht umgewandeltes Natriumhydroxid oder Seifen enthalten, durch Wasserwäsche gereinigt. Restliches Wasser und weniger wasserlösliche Verunreinigungen wie nicht oder nur teilweise umgewandelte Rohstoffe (Tri-, Di- oder Monoglyceride) lassen sich durch Destillation oder Strippen entfernen.

Im Jahr 1908, einige Jahre nach der Entwicklung des Dieselmotors, entwarf Henry Ford (1863-1947) das mit Ethanol betriebene Ford Modell T (umgangssprachlich auch als Tin Lizzie bezeichnet). Allerdings verdrängten die niedrigen Benzinpreise und die vermeintlich unerschöpflichen fossilen Brennstoffreserven auch das Ethanol. Erst infolge der weltweiten Ölkrise im Jahr 1973 initiierten Brasilien und die USA ihre ersten Ethanolprogramme und ebneten somit den Weg für ihre gegenwärtige Führungsposition bezüglich Herstellung und Nutzung regenerativer Kraftstoffe. Bioethanol wird aus Produkten hergestellt, die Zucker, Stärke oder Lignocellulose enthalten. Die mikrobielle Fermentation der in der Biomasse enthaltenen Zucker mit Hilfe von Hefekulturen ist eine seit langem etablierte und kommerziell auf breiter Basis eingesetzte Technologie. Im Gegensatz dazu ist stärkehaltige Biomasse mit ihren länger-kettigen Kohlenhydraten nicht direkt fermentierbar. Vor der Fermentation müssen die stärkehaltigen Rohstoffe zunächst in Zucker umgewandelt werden. Die Fermentation ergibt relativ verdünnte wässrige Lösungen von Ethanol, die für ihren

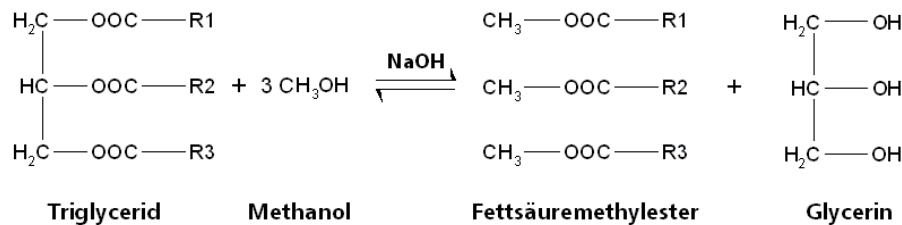


Abb. 1: Basenkatalysierte Umesterung eines Triglycerids mit Methanol.

Biobased Products Preferred Procurement Program (FB4P) des US Department of Energy (Energieministerium) oder der EU-Richtlinie 2003/30/EG geregelt werden. Die Idee zur Verwendung flüssiger Biokraftstoffe geht auf das Jahr 1895 zurück, als der deutsche Ingenieur Rudolf Diesel (1858–

Rohstoff für die weitere Kraftstoffproduktion anfällt. Bisher gilt die basenkatalysierte Umesterung als der vielversprechendste Herstellungsprozess [1] (Abb. 1). Auf Grund des reversiblen Charakters der Reaktion verschiebt ein grosser Methanolüberschuss die Gleichgewichtslage zur Produktseite hin.

BIODIESEL Eigenschaft	EN 14214/14213	EN 14214	EN 14213	ASTM D 6751	
	Testmethode	Grenzwerte		Testmethode	Grenzwerte
Alkalimetalle (Na + K) [mg/kg]	EN 14108/EN 14109	< 5,0	-	EN 14538	< 5,0
Erdalkalimetalle (Ca + Mg) [mg/kg]	EN 14538	< 5,0	-	EN 14538	< 5,0
Gesamtglycerin [% Masse]	EN 14105	< 0,25	-	ASTM D 6584	< 0,24

Tab. 1a: Auswahl einiger europäischer und US-Biodieselnormen.

späteren Einsatz als Kraftstoff durch Destillation zu 95%igem Ethanol aufkonzentriert werden. Das 99%ige «wasserfreie» Ethanol wird hauptsächlich durch die physikalische Entwässerung mittels Molekularsieben hergestellt.

Trotz aller zu Beginn dieser Arbeit erwähnten Vorteile mussten Biokraftstoffe von Anfang an um Akzeptanz kämpfen. Zahlreiche Berichte über Motorprobleme auf Grund von minderwertigem Biokraftstoff schaden dem Ruf der vielversprechenden biogenen Treibstoffe. Minderwertiger Biodiesel, häufig aus Rohmaterialien mangelhafter Qualität in nicht zertifizierten Produktionsstätten hergestellt, enthielt schädliche Verunreinigungen, die Ablagerungen im Einspritzsystem, vermehrte Korrosion und Verstopfungen in den kraftstoffführenden Komponenten zur Folge hatten. Erst nach der Festlegung zuverlässiger Qualitätsstandards nahm die Qualität der Biokraftstoffe und somit das Vertrauen der Kunden und der Automobilindustrie zu. Die wichtigsten Biodieselnormen, die allgemein als Referenz für andere Normen dienen, sind die ASTM D 6751 der American Society for Testing and Materials und die europäische Norm EN 14214 (Tabelle 1a). Zusätzlich existiert die Norm EN 14213, welche die Mindestanforderungen für als Heizöl oder als Mischkomponente für Heizöl verwendeten Biodiesel festlegt (Tab. 1a).

Einerseits schliessen diese Normen kraftstoffimmanente Eigenschaften wie die Oxidationsstabilität oder die Iodzahl ein. Ursprünglich dienen diese so genannten strukturellen Indizes dem Ausschluss bestimmter Pflanzenöle oder tierischer Fette<sup>2]</sup>. Andererseits gibt es die auf den Produktionsprozess be-

zogenen Eigenschaften. Diese Parameter, die auch als qualitative Indizes bezeichnet werden, dienen als Kenngrösse für den Verunreinigungsgrad des Biodiesels mit Ausgangsstoffen. Prozessbezogene Parameter umfassen die Säurezahl sowie den Glycerin-, Methanol-, Wasser- und Natriumhydroxidgehalt.

Während die Qualitätsanforderungen für Biodiesel in Europa seit 2003 durch die EN 14214 definiert sind, wurde die europäische Bioethanolnorm DIN EN 15376 erst vor ein paar Monaten verabschiedet. Dagegen orientieren sich die USA und Brasilien als führende Ethanolproduzenten schon seit langem an der ASTM D 4806 (1988) für denaturiertes, als Kraftstoffzusatz verwendetes Ethanol und der ASTM D 5798 (1996) für Bioethanol-Benzin-Mischungen (Ed75-Ed85) (Tab. 1b).

Dieser Artikel beschreibt ionenchromatographische Methoden für die einfache und zuverlässige Bestimmung von Alkali- und Erdalkalimetallen, Antioxidanzien sowie Chlorid und Sulfat in Biokraftstoffen. Die Beschreibung des ionenchromatographischen Nachweises von freiem und totem Glycerin in Biodiesel würde den Rahmen dieses Artikels sprengen und wird daher zu einem späteren Zeitpunkt behandelt.

### Geräte und Chemikalien

**Geräte:** Die eingesetzten Trennsäulen und die wichtigsten instrumentellen Parameter sind in den entsprechenden Chromatogrammen angegeben. Die Steuerung der Ionenchromatographen sowie die Datenaufzeichnung und -verarbeitung erfolgten mit den Metrohm-Softwareprodukten IC Net und

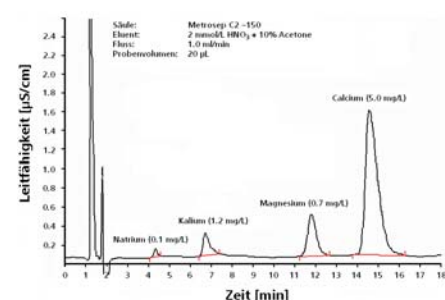


Abb. 2: Trennung und Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle.

MagIC Net. Zum Einsatz kamen die im Folgenden aufgelisteten Geräte:

(a) Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle:

- Advanced Compact IC 861
- Advanced IC Dilution Sample Processor 838
- Advanced IC Liquid Handling Dialysis Unit 833

(b) Bestimmung der Antioxidanzien:

- UV/VIS Compact IC 844
- Advanced IC Sample Processor 838

(c) Bestimmung von Chlorid und Sulfat:

- Professional IC 850 Anion -MCS
- Professional Sample Processor 858-Pumpe

**Standardlösungen und Eluenten:** Mit Ausnahme von Baynox<sup>®</sup>, das von der Firma Lanxess (Leverkusen, Deutschland) zur Verfügung gestellt wurde, stammen alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien von der Firma Sigma-Aldrich (Buchs, Schweiz). Für die Herstellung aller eingesetzten Lösungen und Eluenten wurde deionisiertes Wasser (18,2 MΩ · cm) benutzt.

BIOETHANOL Eigenschaft	ASTM D 4806/ASTM D 5798		DIN EN 15376	
	Testmethode	Grenzwerte	Testmethode	Grenzwerte
Anorganisches Chlorid [mg/L]	ASTM D 512	< 40/< 1	EN 15484 <sub>pot</sub> /EN 15492 <sub>IC</sub>	< 20
Anorganisches Sulfat [mg/L]	ASTM D 7318 <sub>pot</sub> ASTM D 7319 <sub>IC</sub> <sup>a</sup> ASTM D 7328 <sub>IC</sub> <sup>b</sup>	< 4	EN 15492 <sub>IC</sub>	- <sup>c</sup>

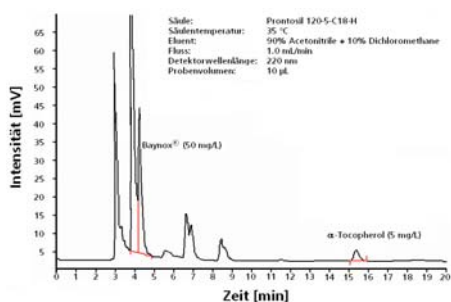
<sup>a</sup>Direkt-Injektion der denaturierten Ethanolprobe

<sup>b</sup>Injektion der Probe nach vollständiger Verdampfung der Ethanolprobe und Wiederaufnahme in - Wasser (Gesamtsulfat) oder in

- 1 %iger wässriger Wasserstoffperoxidlösung (sog. potenzielles Sulfat)

<sup>c</sup>Der Grenzwert für den höchst zulässigen Sulfatgehalt wird im Rahmen der Überarbeitung der EN 15492 neu festgesetzt.

Tab. 1b: Auswahl einiger US- und europäischer Bioethanolnormen.



## (a) Alkalimetalle und Erdalkalimetalle in Biodiesel

Nach erfolgter Umesterung und Reinigung können Alkalimetalle und Erdalkalimetalle als unerwünschte Rückstände im Biodiesel präsent sein. Während Natrium- und Kaliumverunreinigungen von den entsprechenden Hydroxiden in der Umesterungsreaktion stammen, sind Calcium- und Magnesiumverunreinigungen auf die Verwendung harten Wassers zur Extraktion von Fremdstoffen oder auf den Einsatz bestimmter Adsorptionsmittel zu deren Entfernung zurückzuführen. Der Standard DIN EN 14 214 lässt sowohl für die Alkalimetalle Natrium und Kalium als auch für die Erdalkalimetalle Magnesium und Calcium eine Summenkonzentration von 5 mg/kg zu. Beide Kationen-Gruppen können rasch und genau in einem einzigen ionenchromatographischen Durchgang bestimmt werden (Abb. 2).

**Experimenteller Teil:** Die Proben werden mit verdünnter Salpetersäure extrahiert, dialysiert und danach direkt in das IC-System eingespritzt<sup>[3]</sup>. Die komplette Probenvorbereitung und die Analyse verlaufen vollautomatisch. Die verwendete Gerätekombination umfasst den Advanced Compact IC 861 und die Metrohm-Inline-Extraktion und -Dialyse.

## (b) Antioxidanzien in Biodiesel

Die Oxidationsstabilität von Biodiesel kann durch den Zusatz von Antioxidanzien merk-

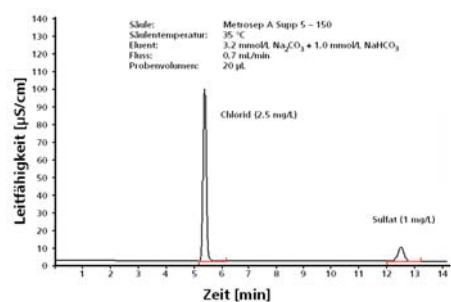


Abb. 3: Chromatogramm einer mit 50 mg/L Baynox<sup>®</sup> und 5 mg/L  $\alpha$ -Tocopherol aufgestockten Biodieselprobe.

lich verbessert werden. Der Zusatz von Baynox<sup>®</sup> zur Biodieselprobe hemmt sowohl die Oxidation zu korrosiven Säuren als auch die Bildung unlöslicher Polymere. Wenn gleich nicht von Normen reguliert, werden Antioxidanzien im Rahmen der Qualitätsüberprüfung und zur Bestimmung der Mengen der hinzuzufügenden Additive bestimmt.

**Experimenteller Teil:** Auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeiten lassen sich  $\alpha$ -Tocopherol (Vitamin E) und Baynox<sup>®</sup> gemeinsam in einer Analyse bestimmen (Abb. 3). Zur besseren Löslichkeit wird dem Eluenten und den Analytlösungen Dichlormethan zugesetzt. Die Biodieselproben werden 1:1000 verdünnt, bei 35 °C chromatographisch getrennt und mittels UV-Detektion quantitativ erfasst. Die Methode kann durch Kombination mit dem Advanced IC Sample Processor 838 vollständig automatisiert werden.

## (c) Chlorid und Sulfat in Ethanol

Die Verunreinigung von Ethanol mit anorganischen Anionen wie Chlorid und Sulfat kann die Motorenleistung erheblich beeinträchtigen, da auskristallisierende Salze Filter und Einspritzdüsen verstopfen. Ferner führen diese Salze zu Korrosion in den kraftstoffführenden Fahrzeugteilen. Vor diesem Hintergrund beschränkt die Ethanolspezifikation ASTM D 4806 den Sulfat- und Chloridgehalt auf 4 bzw. 40 ppm.

Gemäss ASTM D 7319 werden die beiden Anionen nach direkter Injektion der denaturierten Ethanolprobe auf einer Anionenaustauschersäule getrennt und anschliessend mittels sequenzieller Leitfähigkeitsdetektion quantitativ bestimmt. Die erzielten Nachweisgrenzen für das Chlorid- und Sulfatanion liegen bei 0,6 und 0,2 mg/L.

Selbst nach 1500 Direktinjektionen von denaturierten und wasserstoffperoxidhaltigen Ethanolproben sind die konduktometrisch bestimmten Ergebnisse wie Peakflächen, Retentionszeiten und ermittelte Konzentrationen innerhalb der Fehlergrenzen kon-

Abb. 4: Chromatogramm einer denaturierten Ethanolprobe, aufgestockt mit 2,5 mg/l Chlorid und 1 mg/l Sulfat.

stant<sup>[4]</sup>. Dieses Ergebnis wurde durch massenspektrometrische Vergleichsmessungen, welche parallel zur Leitfähigkeitsdetektion mittels IC-MS-Kopplung durchgeführt wurden, bestätigt. Dies unterstreicht die ausserordentliche Robustheit der verwendeten Säule und des MSM-II-Suppressors («Packed Bed»-Suppressor mit drei gleichartigen Suppressoreinheiten) über einen langen Benutzungszeitraum.

**Experimenteller Teil:** Für die Bestimmung des potenziellen Sulfatgehaltes wurden 9,5 ml einer denaturierten Bioethanolprobe mit 0,5 ml einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Das Injektionsvolumen beträgt 20 µl. Mittels des Professional Sample Processors 858 können die Analysen komplett automatisiert werden.

## Fazit

Dieser Artikel beschreibt verschiedene präzise und leistungsfähige chromatographische Methoden zur Bestimmung von Alkali und Erdalkalimetallkationen, Antioxidanzien sowie Chlorid- und Sulfatanionen in Biokraftstoffen. Neben dem Einsatz von Hochleistungstrennsäulen verleihen der Ionenchromatographie nicht zuletzt die verschiedenartigen Kopplungsmöglichkeiten mit unterschiedlichen Detektortypen ihre ausserordentliche Leistungsfähigkeit. Während die Antioxidanzien mittels UV/VIS-Detektion bestimmt werden, setzt man für die Quantifizierung der Metallkationen und Anionen die Leitfähigkeitsdetektion ein, wobei Chlorid und Sulfatanionen sowohl mittels chemischer als auch sequenzieller Suppression detektiert werden können.

## Literatur

- [1] A.M. Blume and A.K. Hearn, The evolution of biodiesel, *Biofuels - Plant and Technology*, 20-23 (2007)
- [2] G. Knothe, Analyzing biodiesel: Standards and other methods, *JAOCS*, 83 (10), 823- 833 (2006)
- [3] G. Bogenschütz and T. Kolb, Ion chromatographic determination of anions, cations and organic acids in biofuels, *Pittcon 2008*, <http://products.metrohm.com> (search for 8.000.6011)
- [4] J. Gandhi, Determination of sulfate in denatured ethyl alcohol by direct-injection ion chromatography and sequential suppressed conductivity, *American Laboratory* 39(7), 20-21 (March 2007)

Metrohm AG, Dr. Alfred Steinbach  
Tel. 071 3538610, Fax 071 3538901  
ast@metrohm.com, www.metrohm.com