ELEMENTBELASTUNGEN VON ABGASNACHBEHANDLUNGSSYSTEMEN DURCH BIODIESEL

Gerade für den Landtechnikbereich ist Biodiesel als Kraftstoff attraktiv. Mit der Einführung neuer Emissionsstufen ist der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen auch bei diesen Anwendungen unumgänglich. Der Betrieb mit Biodiesel ist dann allerdings problematisch, weil Biodiesel Spuren anorganischer Elemente enthält. Sie bilden bei der Verbrennung im Motor Rückstände, welche die Komponenten für die Abgasnachbehandlung dauerhaft schädigen können. Deutz und ASG haben die Auswirkungen aktueller Biodieselqualitäten auf die Systeme im realen Betrieb untersucht.

AUTOREN

DR.-ING. HANS-WALTER KNUTH
ist ehemaliger Teamleiter Abgas
und Betriebsstoffe bei der Deutz AG
in Köln.

DR. RER. NAT. HENDRIK STEIN
ist Leiter der Prozessentwicklung
und stellvertretender Laborleiter
bei der ASG Analytik-Service
Gesellschaft mbH in Neusäß.

DR. RER. NAT. THOMAS WILHARM
ist Geschäftsführer der ASG Analytik-
Service Gesellschaft mbH in Neusäß.

DIPL.-ING. MARKUS WINKLER
ist verantwortlich für
die Betriebsstoffanalytik
und Betriebsstofffreigaben
bei der Deutz AG in Köln.

MOTIVATION

Die Substitution mineralölbasierter Kraftstoffe durch Biokraftstoffe ist eine Maßnahme zur Realisierung der politischen Ziele, die CO₂-Emissionen deutlich zu reduzieren und fossile Ressourcen zu schonen. Gestützt durch das Europäische Gemeinschaftsrecht der Kraftstoffqualitätsrichtlinie (2003/30/EG) und der Erneuerbare-Energien-Richtlinie (2009/28/EG) verfolgt die EU-Kommission mit ihrem Aktionsplan zur Förderung der Verwendung von erneuerbaren Energien im Verkehrssektor das spezifische Ziel, bis zum Jahr 2020 mindestens 10 % der europaweit eingesetzten konventionellen Kraftstoffe durch Kraftstoffe aus regenerativen Quellen zu ersetzen. Diese Richtlinien sind Teil des europäischen Klima- und Energiepakets, das der Europäische Rat im Dezember 2008 beschlossen hatte. Die EU-Mitgliedsstaaten haben anerkannt, dass dieses Ziel vorrangig nur mit Biokraftstoffen erreicht werden kann, indem sie ihre nationalen Aktionspläne der Kommission übermittelt haben [1].

Aus Sicht des Motorherstellers Deutz besitzt Biodiesel einige Kraftstoffeigenschaften, welche mit potenziell negativen Auswirkungen auf das Einspritz- und das Schmierölsystem des Motors verbunden sind. Bei Beachtung von Vorichtsmaßnahmen können Motoren aber trotzdem zuverlässig mit reinem Biodiesel betrieben werden. So hat Deutz eine Vielzahl von Motorbaureihen für den Biodieseinsatz freigegeben [2]. Gerade für den Landtechnikbereich können Biodieselfreigaben aufgrund steuerlicher Vorteile attraktiv sein.

Mit sich verschärfenden Abgasgrenzwerten für Heavy-Duty-Dieselmotoren können diese Anforderungen nur noch mit dem Einsatz von Abgasnachbehandlungsmaßnahmen (beispielsweise Dieselpartikelfilter und/oder selektive katalytische Reduktion (SCR)) erfüllt werden. Der Einsatz von Biodiesel in Kombination mit diesen Nachbehandlungstechniken ist insofern mit zusätzlichen Problemen behaftet, als Biodiesel in Spuren anorganische Elemente wie Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium enthält. Anorganische Elemente bilden bei der Verbrennung im Motor Aschen (zum Beispiel Oxide), welche zum Teil in die Komponenten der Nachbehandlung eingetragen werden und ihre Wirksamkeit dauerhaft schädigen können. Die in der europäischen Norm

① Jahresmittelwerte und präzisierte Jahresmittelwerte für die Summengehalte an Alkalimetallen in Biodiesel

② Jahresmittelwerte und präzisierte Jahresmittelwerte für die Summengehalte an Erdalkalimetallen in Biodiesel

für Biodiesel DIN EN 14214 [3] vorgegebenen Grenzwerte für anorganische Elemente (in Summe maximal 5 mg/kg für Na+K, maximal 5 mg/kg für Ca+Mg) liegen dabei in einem Bereich, der nach dem bisherigen Stand der Technik zu einer irreversiblen Schädigung der Nachbehandlungskomponenten führen würde, sollten diese Grenzwerte tatsächlich die heute im Feld zu beobachtende Biodieselqualität widerspiegeln.

Um Entwicklern von Motoren und Abgasnachbehandlungssystemen reali-

tätsnahe Daten zur Abschätzung der potenziellen Frachten von Aschebildnern und Katalysatorgiften bereitstellen zu können, wurden im Rahmen einer von der Union zur Förderung der Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) geförderten Studie [4] Analyseergebnisse marktrelevanter Biodieselmuster aus den Jahren 2000 bis 2011 ausgewertet. Als Datenbasis dienten die Datenbanken der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) und der Analytik-Service GmbH (ASG).

STAND DER AKTUELLEN MOTOR- UND ABGAS-NACHBEHANDLUNGSTECHNIK

Durch die drastischen Verschärfungen der Abgasgesetzgebung in Europa wurden in den letzten 20 Jahren die Grenzwerte für Stickoxide (NO_x) um circa 97 % und für die Partikelmasse um circa 98,5 % reduziert. Bei schweren Nutzfahrzeugen hat sich schon mit Einführung der Abgasstufe Euro IV SCR als die führende Abgasnachbehandlungstechnik durchgesetzt. Die Definition eines Grenzwerts für die Partikelanzahl ab Euro VI wird eine Kombination aus SCR-System und Partikelfilter erforderlich machen.

Während bei mobilen Arbeitsmaschinen die seit Januar 2006 geltende Emissionsstufe IIIA mit rein innermotorischen Maßnahmen erfüllt werden konnte, zum Beispiel durch Ladeluftkühlung, Abgasrückführung und Steigerung des Einspritzdrucks, ist mit der Abgasstufe IIIB seit 2011 zusätzlich der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen unumgänglich. Deutlich hat sich hierbei für die folgenden Technikpfade entschieden:

- : Partikelfilter in Kombination mit Abgasrückführung für Baumaschinen und andere Industrieanwendungen
- : SCR (Vanadium-Wolfram-Titandioxid, VWT) ohne Abgasrückführung für Landtechnikanwendungen.

Für Landtechnikanwendungen wurde die SCR-Technik ausgewählt, weil in diesem Markt Anforderungen hinsichtlich eines besonders niedrigen Kraftstoffverbrauchs bestehen. Da die Stickoxide mit der SCR-Technik effektiv abgesenkt werden, kann der Motor durch die Applikation eines früheren Einspritzzeitpunkts verbrauchsoptimal eingestellt werden.

BIODIESELUNTERSUCHUNG

In den vergangenen elf Jahren wurden von der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel (AGQM) durch unangekündigte Kontrollen bei Biodieselherstellern mehr als 8000 Analysedaten von Phosphor-, und Metallgehalten in Biodiesel gesammelt. Die Elementgehalte werden dabei mit dem Verfahren der ICP OES (optische Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma) bestimmt. Alkali- und Erdalkalimetalle werden mit der Prüfmethode DIN EN 14538 [5] gemessen, der Phosphorgehalt mit dem Verfahren DIN EN 14107 [6].

③ Motoren, Abgasnachbehandlungssysteme und Schmieröle aus den beiden Biodieselfeldtests als Basis für die Berechnungen

BIODIESEL-FELDTTEST 2008/2009 (UFOP-PROJEKT 540/80)					
MOTOR	LEISTUNG / DREHMOMENT	HUBRAUM	ABGASSTUFE	ÖLQUALITÄT	
TDC2013 L04 4V	158 kW bei 2300/min / MDmax: 800 Nm	4,8 l	Euro IV/V mit VWT-SCR	ACEA E7 DQC III-10 Elementgehalte für Vergiftungs- berechnung: Ca: 3350 mg/kg Mg: 10 mg/kg P: 1300 mg/kg Zn: 1400 mg/kg	
TDC2013 L06 4V	235 kW bei 2300/min / MDmax: 1200 Nm	7,2 l			
BIODIESEL-FELDTTEST 2010/2011 (UFOP-PROJEKT 540/103)					
MOTOR	LEISTUNG / DREHMOMENT	HUBRAUM	ABGASSTUFE		
TDC 7.8 L6	238 kW bei 2200/min / MDmax: 1500 Nm, CR mit 2000 bar	7,8 l	Stufe COM IIIB mit VWT-SCR		
TDC 6.1 L6	203 kW bei 2100/min / MDmax: 1200 Nm, CR mit 2000 bar	6,1 l			
TDC 6.1 L6	174 kW bei 2100/min / MDmax: 1070 Nm, CR mit 1600 bar	6,1 l			

In einem ersten Schritt wurden Jahresmittelwerte berechnet, die alle Prüfergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenzen (zum Beispiel <0,5 mg/kg) unberücksichtigt ließen. In einem zweiten Schritt wurden auch diese Daten integriert. Dies erfolgte auf der Basis von Nachauswertungen der Rohdaten und sorgte somit für eine Präzisierung der Jahresmittelwerte.

① und ② zeigen die errechneten Ergebnisse für die Summengehalte an Alkali- und Erdalkalielelementen für die Jahre 2000 bis 2011. Am oberen Ende der Skala ist der gemäß DIN EN 14214 zulässige Höchstwert von 5 mg/kg für die Summengehalte an Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallgehalten abgebildet.

Alkalimetalle wie Natrium und Kalium werden durch die Umesterungskatalysatoren während des Biodieselherstellungsprozesses in den Kraftstoff eingetragen. Demgegenüber stammen die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium im Wesentlichen aus dem zur Herstellung verwendeten Pflanzenöl, beziehungsweise können bei der Biodieselwäsche durch das Waschwasser eingetragen werden. Grundsätzlich bewegen sich die errechneten Jahresmittelwerte deutlich unterhalb der jeweiligen Normgrenzwerte. Tendenziell finden sich mehr Alkali- als Erdalkalimetalle im Biodiesel. Die präzisierten Mittelwerte unterschreiten immer die zugehörigen Jahresmittelwerte.

AUSWIRKUNG VON ASCHEAKKUMULATION AUF DIE ABGAS-NACHBEHANDLUNGSSYSTEME

In der Literatur wird die Vergiftung von SCR-Katalysatoren durch Metalle umfangreich beschrieben, und gerade

basische Elemente wie Kalium und Natrium zeigen einen besonders hohen Vergiftungseffekt [7-10]. Die Vergiftung beruht darauf, dass die sauren Reaktionszentren des SCR-Katalysators neutralisiert werden und somit für die Aufnahme des ebenfalls basischen Ammoniaks nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Folge ist eine Wirkungsgradverschlechterung bis hin zu einer völligen Deaktivierung. Bereits 0,1 Massen-% Kalium im Washcoat eines Vanadium-SCR-Katalysators führen entsprechend den Untersuchungsergebnissen eines FVV-Projekts [7] zu einer Wirkungsgradverschlechterung von circa 20 %. Natrium ist ein ähnlich starkes Gift, die Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium haben meist eine geringere, aber immer noch erhebliche Vergiftungswirkung.

Auf Basis der in der Literatur verfügbaren Vergiftungsdaten wurde eine rechnerische Methode zur Abschätzung der Vergiftung eines VWT-SCR-Katalysators, wie sie bei Verbrennung von Biodiesel mit definierten Elementgehalten zu erwarten ist, entwickelt. Zusätzlich wurde auch die Vergiftung durch Elemente betrachtet, die aus dem Schmieröl aufgrund des Ölverbrauchs resultieren. Der Ölverbrauch beträgt zwar nur circa 0,05 % des Kraftstoffverbrauchs, da aber im Schmieröl wesentlich höhere Elementkonzentrationen vorliegen, ist auch die Vergiftungsgefahr durch Schmierölbestandteile nicht zu vernachlässigen. Hier eine kurze Beschreibung der Berechnungsmethode für die SCR-Vergiftung:

: Berechnung der Elementemission aus Kraftstoffverbrauch und Ölverbrauch sowie den Elementgehalten in Biodiesel und Schmieröl (Daten aus ③ bei

WTZ Roßlau

Wissenschaftlich-Technisches Zentrum für Motoren- und Maschinenforschung Roßlau gGmbH

Ankündigung und Aufruf zur Vortragseinreichung

8. Dessauer Gasmotoren-Konferenz

Dessau-Roßlau, 21. und 22. März 2013

Wir möchten Ihnen die 8. Dessauer-Gasmotoren-Konferenz mit dem Aufruf zur Einreichung von Vortragsthemen ankündigen.

Themenschwerpunkte

- ▶ zukünftige Gasmotorenkonzepte
- ▶ alle Arten von Gasmotoren für den Transport- und Industriesektor
- ▶ Aspekte der Konstruktion und Entwicklung von Gasmotoren und Gasmotorenzubehör
- ▶ Zündsysteme, zentrale und zylinderselektive Gemischbildung, Motorauslegung, -steuerung, -überwachung, -simulation und -diagnose
- ▶ alternative gasförmige Kraftstoffe z. B. Wasserstoff, DME LPG
- ▶ Zuverlässigkeit, Betreibererfahrungen.

In einer konferenzbegleitenden Ausstellung haben Sie die Möglichkeit, Ihr Unternehmen sowie Produkte und Leistungen vorzustellen.

Termine

15. August 2012

Termin für die Einreichung der Kurzfassung

30. September 2012

Bestätigung der Vortragsannahme

31. Dezember 2012

Abgabetermin der druckfähigen Vortragsfassung

21. - 22. März 2013

Konferenz

Weitere Informationen über die Kontaktadresse

Mühlenreihe 2a
D-06862 Dessau-Roßlau
Frau Constanze Jackowski
Tel.: +49 34901 883-124
Fax: +49 34901 883-120
E-Mail: Jackowski@wtz.de

www.wtz.de

4 Abschätzung der Vergiftungseffekte eines VWT-SCR-Beschichtungskatalysators bei 250 °C durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (3000 Betriebsstunden)

einer Annahme von 30 % des Ölverbrauchs durch Verdampfung, das heißt ohne Elementemission)

- : Berechnung der Elementkonzentrationen im Washcoat als Funktion der Laufzeit bei Annahme einer definierten Depositionsrate (2,5 %, ermittelt auf Basis von Washcoat-Analysen aus dem Feldtestprojekt)
- : Berechnung der Vergiftung durch Verwendung von elementspezifischen Vergiftungsraten aus dem FVV-Projekt [7] und Summation über alle Elemente.

4 zeigt die berechneten VWT-SCR-Wirkungsgradminderungen für verschiedene Biodieselqualitäten hinsichtlich Elementverschmutzungen (100 % entsprechen Dieselkraftstoff ohne Biodiesel).

Würden die Biodieselproduzenten tatsächlich grenzwertigen Biodiesel nach DIN EN 14214 herstellen, würde ein neunfach erhöhter und somit wesentlich zu hoher Vergiftungseffekt eintreten, der einen Einsatz von Biodiesel in Motoren mit SCR-Abgasnachbehandlung unmöglich machen würde. Auf Basis der AGQM-Daten aus dem Jahr 2010 sowie der Deutz-Feldtestdaten im Rahmen des UFOP-Projekts 540/103 von 2010 bis 2011 hingegen ergibt sich eine Vergiftung durch Biodiesel, die nur leicht über der Vergiftung durch Schmieröl liegt. Bei der Nachvermessung des Wirkungsgrads der SCR-Katalysatoren aus den beiden Feldtests wurde eine im Vergleich zu den Rechnungen geringere Wirkungsgradminderung

ermittelt [11, 12]. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse hat sich Deutz entschlossen, Motoren der Stufe IIIB mit SCR-Abgasnachbehandlungssystem für den Betrieb mit B100 freizugeben. Dies erfolgt allerdings unter der Voraussetzung, dass der SCR-Katalysator bei Biodieseltankbetrieb alle 3000 h getauscht wird.

Ein ähnliches Berechnungsverfahren wurde für die Akkumulation von Aschen in Partikelfiltern angewendet. Hierbei wurde von einer Retentionsrate von 100 % ausgegangen. Die Ergebnisse dieser Berechnung für den gleichen Einsatzfall wie oben zeigt 5. Auch hier entsprechen 100 % einem Dieselkraftstoff ohne Biodiesel. Die Relation der schädigenden Effekte der verschiedenen Kraftstoffqua-

5 Abschätzung der Aschebelastung in einem Dieselpartikelfilter durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (3000 Betriebsstunden)

litäten ist bei einer Aschebelastung sehr ähnlich wie bei einer SCR-Vergiftung. Ein (hypothetischer) grenzwertiger Biodiesel nach DIN EN 14214 hätte eine elffach höhere Ascheakkumulation wie ein biodieselfreier Dieselmotorkraftstoff und würde den Filter in weniger als 500 n verstopfen. Dies wird mit der Einführung von Euro VI ab 2014 relevant sein, weil dann Partikelfilter und SCR-Katalysatoren eingesetzt werden – auch im Landtechnikbereich. Auch bezüglich der Ascheakkumulation ist zu konstatieren, dass die realen Biodieselqualitäten ein wesentlich besseres Bild abgeben als eine Worst-Case-Qualität, welche die Spezifikationsgrenzen ausschöpft.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Auswertung der AQGM- und Feldtestdaten zeigt, dass die Biodieselqualität im Feld deutlich besser ist als es die Normgrenzwerte zulassen. Ähnliche Ergebnisse liefern zwei Studien aus den USA [13, 14]. In diesem Zusammenhang ist es sehr zu begrüßen, dass die AGQM die Ergebnisse ihrer unangemeldeten Qualitätsüberwachung nunmehr jährlich publiziert. Die niedrigen Elementkonzentrationen sind ein wichtiger Baustein für die Freigabe der Deutz-Landtechnikmotoren der EU-Stufe IIIB.

Bei zukünftigen Euro-IV-Motorkonzepten und der damit verbundenen Anwendung anderer Abgasnachbehandlungstechniken (Fe-Zeolith-SCR-Substrate, DOC) ist eine grundlegende Neubewertung der Biodieselfreigaben erforderlich. Wegen der Vergiftungsproblematik besteht aus Sicht der Motorhersteller dringender Handlungsbedarf, die Grenzwerte der EN 14214 erheblich abzusenken und entsprechende Analysenmethoden zu entwickeln. Bereits umgesetzt wurden Maßnahmen zur Absenkung der Elementgehalte im Schmieröl. Auch die Maßnahmen der Motorhersteller zur generellen Absenkung des Schmierölverbrauchs sind weitestgehend ausgereizt.

LITERATURHINWEISE

- [1] http://ec.europa.eu/energy/renewables/transparency_platform/doc/national_renewable_energy_action_plan_germany_de.pdf
- [2] Technisches Rundschreiben Kraftstoffe. TR 0199-99-1218, Deutz AG, Köln
- [3] DIN EN 14214: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren. Beuth: Berlin, April 2010

DANKE

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind mit freundlicher Unterstützung der Union zur Förderung der Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) entstanden. Der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AQGM) wird für die Überlassung der Analysedaten gedankt.

- [4] Wilharm, T.; Stein, H.: Kurzstudie zur Evaluierung der Metall-, Phosphor- und Schwefelgehalte in Biodiesel. UFOP-Projekt Nr. 540/104, Neusäß, 2011
- [5] DIN EN 14538: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung des Ca-, K-, Mg- und Na-Gehaltes durch optische Emissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP). Beuth: Berlin, September 2006
- [6] DIN EN 14107: Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung des Phosphorgehaltes durch Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP). Beuth: Berlin, Oktober 2003
- [7] Kern, P.; Klimczak, M.; Lucas, M.: Dieselmotorkatalysatordeaktivierung I + II. FVV-Abschlussbericht Nr. 878, Frankfurt, 2009
- [8] Klimczak, M. et al: High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH3-SCR catalysts, Part I: V2O5-WO3/TiO2 catalysts. In: Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010), S. 39-47
- [9] Kern, P. et al: High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH3-SCR catalysts, Part II: Fe-Zeolite catalysts. In: Applied Catalysis B: Environmental 95 (2010), S. 48-56
- [10] Guo, X.: Poisoning and sulfation on vanadia SCR catalyst. Brigham Young University, August 2006
- [11] Winkler, M.; Knuth, H.W.: Durchführung eines Prüfstandsdauerlaufs über 500 Stunden sowie Feldtesterprobung zur Freigabe von Deutz-Common-Rail-Motoren in Nutzfahrzeugen Euro IV für Biodiesel. UFOP-Projekt Nr. 540/080, Abschlussbericht, 2009
- [12] Winkler, M.: Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen an Deutz-Agripower-Motoren der Emissionsstufe IIIB mit SCR-Systemen zur Freigabe von Biodiesel. UFOP-Projekt Nr. 540/103, UFOP-Fachkommission Biokraftstoffe, Berlin, 2011
- [13] McCormick, R. L.; Alleman, T. L.; Ratcliff, M.; Moens, L.; Lawrence, R.: Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004. Technical Report NREL/TP-540-38836, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, 2005
- [14] Alleman, T. L.; Fouts, L.; McCormick, R. L.: Analysis of Biodiesel Blend Samples Collected in the United States in 2008. Technical Report NREL/TP-540-46592, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA, 2010

DOWNLOAD DES BEITRAGS
www.MTZonline.de

READ THE ENGLISH E-MAGAZINE
order your test issue now:
springervieweg-service@springer.com

Lieferant mit Leidenschaft

Ihre Aufgaben
sind unsere Herausforderungen.
Nutzen Sie unser
Know-How in der
Auslegung und
langjährigen Projekterfahrung.

Winkelmann
Powertrain Components
GmbH + Co. KG

www.winkelmannpowertrain.de