

Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen an DEUTZ AGRI POWER-Motoren der Emissionsstufe EU COM III B mit SCR-System zur Freigabe von Biodiesel

Abschlussbericht zum
UFOP-Förderprojekt-Nr. 540/103



erstellt von
Dipl.-Ing. (FH) Markus Winkler
Dr. rer.nat. Meike Wittrock
Dr.-Ing. Hans-Walter Knuth

DEUTZ AG
Forschung und Entwicklung
Ottostraße 1
51149 Köln

Köln, Juni 2013

Danksagung:

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind mit freundlicher Unterstützung der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) entstanden.

Der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) und der ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH werden für die Überlassung von Analysedaten bzw. für die Aufbereitung dieser Daten gedankt.

Dipl.-Ing. (FH) Markus Winkler:

Diplom-Chemieingenieur, verantwortlich für die Betriebsstoffanalytik und Betriebsstofffreigaben innerhalb der DEUTZ AG in Köln und Mitglied in der Fachkommission „Biokraftstoffe und nachwachsende Rohstoffe“ der UFOP.

Dr. rer. nat. Meike Wittrock:

Diplom-Chemikerin, Fachgebiet Katalytische Abgasnachbehandlung im Bereich F&E – Vorentwicklung der DEUTZ AG in Köln.

Dr.-Ing. Hans-Walter Knuth:

Diplom-Chemiker, vormals Teamleiter „Abgas und Betriebsstoffe“ der DEUTZ AG in Köln.

Kontakt:

DEUTZ AG
Markus Winkler
Ottostraße 1
D-51149 Köln
winkler.m@deutz.com

Inhaltsverzeichnis

1. Allgemein	4
2. Aktuelle DEUTZ- Motorfreigaben für Biodiesel	5
3. Projektdarstellung	6
4. Die AGRI POWER Motoren TCD 7.8 L6, TCD 6.1 L6 und TCD 4.1 L4	8
5. Ergebnisse der Feldtesterprobungen	10
5.1. Elementbestimmungen im Biodiesel	12
5.2. Gebrauchtoölanalysen der Feldtestmotoren	13
5.3. Befundung des Einspritzsystems	15
5.4. Post-Mortem Analyse des Abgasnachbehandlungssystems	16
5.5. Gesamtbewertung der Motoren	19
6. Berechnungsverfahren zur Abschätzung der Vergiftung des SCR-Katalysators durch verschiedene Vergiftungselemente	19
6.1. Berechnung der Elementkonzentration im Washcoat	22
6.2. Ergebnisse der Vergiftungs-Berechnungen	22
6.3. Berechnung der Asche-Akkumulation Ansammlung im Partikelfilter	24
7. Zusammenfassung und Ausblick	25
8. Literatur	28

1. Allgemein

Die Deutz AG ist ein weltweit agierendes, unabhängiges Unternehmen zur Entwicklung und Herstellung von Dieselmotoren für On- und Offroad-Anwendungen im Bereich 20 bis 520 kW.

Ein wesentlicher Schwerpunkt bei der DEUTZ AG ist schon seit Jahren die Entwicklung von Dieselmotoren, die mit biogenen Kraftstoffen betrieben werden können. So erfolgte auf der AGRITECHNIKA 2007 die Vorstellung der DEUTZ Natural Fuel Engine[®] als erstem Industrieseriendieselmotor der Abgasstufe EU COM Stufe IIIA, der ausschließlich mit 100% Rapsöl nach DIN 51605 [1] betrieben werden kann.

Gerade für Landtechnikapplikationen kann Biodiesel als Kraftstoff attraktiv sein, da auf der einen Seite steuerliche Vorteile eine Rolle spielen können, auf der anderen Seite die Landwirtschaft direkt an der Wertschöpfungskette partizipiert.



Mit der Einführung der neuen Emissionsstufen EU COM Stufe IIIB für mobile Arbeitsmaschinen und Traktoren wird auch für diese Anwendungen die Einführung von Abgasnachbehandlungssystemen unumgänglich. Entsprechende DEUTZ-Motoren werden mit einem SCR-Katalysator ausgerüstet, über dem Stickoxide mit Ammoniak aus der Hydrolyse von zuvor in den Abgasstrang eidosierter wässriger Harnstofflösung (AdBlue[®]) zu unschädlichem Stickstoff umgewandelt werden können.

Werden diese Motoren mit Biodiesel betrieben, so ist – neben den motorischen Einflussgrößen – besonders die Betrachtung der im Kraftstoff enthaltenen anorganischen Spurenelemente Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphor von Bedeutung, da sie als potentielle Katalysatorgifte zu einer Deaktivierung des SCR-Systems beitragen können, was dann einen maßgeblichen Einfluss auf die resultierenden Emissionen hätte.

AdBlue[®] ist eine eingetragene Marke des Verbandes der Automobilindustrie e. V. (VDA).

2. Aktuelle DEUTZ-Motorfreigaben für Biodiesel

Grundsätzlich sind alle DEUTZ Motoren für die in Europa und den USA zulässigen Dieselkraftstoff/Biodiesel-Blends nach EN 590 (max. B7) [2] bzw. ASTM D 975 (max. B5) [3] freigegeben.

Die Verwendung von 100 % Biodiesel (FAME) gemäß Spezifikation EN 14214 [4] ist aktuell für folgende DEUTZ Motorbaureihen in mobilen Arbeitsmaschinen und landwirtschaftlichen Applikationen freigegeben:

ab Baujahr 1993 und in den Emissionsstufen EU COM Stufe I bis EU COM Stufe IIIA:

- 912, 913, 914, 413, 513
- 1011, 2011, 1012, 2012, 1013, 2013
- TCD 2012 2V/4V und TCD 2013 2V/4V

ab Baujahr 2010 und in der Emissionsstufe EU COM Stufe IIIA:

- TCD 2015

Darüber hinaus gibt es eine Freigabe für den Nutzfahrzeugmotor TCD 2013 in der EURO III-, EURO IV- und EURO V-Ausführung für eine Zumischung von bis zu 30 % (V/V) Biodiesel nach EN 14214. Diese Freigabe war das Ergebnis des von der UFOP geförderten Projekts 540/080 [5].

Im Rahmen eines weiteren UFOP-Projekts (Nr. 530/057) wurden die genannten Industrievarianten TCD 2012 und TCD 2013 ohne Abgasnachbehandlungssystemen für den Betrieb mit 100 % (V/V) Biodiesel freigegeben [6].

Im Technischen Rundschreiben TR 0199-99-1218 wird umfangreich auf sämtliche Motorfreigaben für Biodieselapplikationen und die besonderen Randbedingungen für den Biodieseleinsatz eingegangen [7].

3. Projektdarstellung

Aus der Literatur ist bekannt, dass Alkalienelemente wie Kalium und Natrium SCR-Katalysatoren vergiften können. Die schädliche Wirkung beruht darauf, dass die sauren Reaktionszentren im SCR-Katalysator durch die alkalische Wirkung dieser Elemente neutralisiert werden können, für die SCR-Reaktion dadurch nicht mehr uneingeschränkt verfügbar sind und sich somit der Wirkungsgrad verschlechtert [8, 9, 10].

In dem UFOP-Projekt 540/080 wurde bereits gezeigt, dass eine gewisse Anreicherung von Natrium und Kalium im SCR-Katalysator nach 70 000 km Busbetrieb auftrat. Allerdings war diese noch nicht mit einer messbaren Katalysatordeaktivierung verbunden. Auch aus der Tatsache, dass bisher keine konkreten Vergiftungen von SCR-Katalysatoren in Nutzfahrzeugen mit Biodieselbetrieb publik geworden sind, lässt sich ableiten, dass Katalysatorvergiftungen in der Praxis nicht in dem Maße vorkommen, wie es Literatur und Laboruntersuchungen nahelegen.

Ziel dieses Vorhabens war es, als Ergebnis der Untersuchungen genauere Erkenntnisse über das mögliche Ausmaß der Vergiftung von SCR-Katalysatoren durch Biodiesel in AGRI POWER-Motoren zu erhalten:

- Fahrzyklen und Lastkollektive unterscheiden sich erheblich von Nfz-Applikationen,
- wesentlich höherer Kraftstoffverbrauch,
- erheblicher Mehrverbrauch an Adblue,
- Common-Rail-Einspritzsysteme bis zu 2000 bar (DCR: DEUTZ Common-Rail),
- Aufbau der SCR-Systeme im Fahrzeug (Traktor).

Ziel des beantragten Projekts war weiterhin die Freigabe von Motoren mit dem Hubraumbereich 4 bis 8 Liter für die europäische Emissionsstufe EU COM IIIB für den Betrieb mit 100 % (V/V) Biodiesel nach EN 14214 für, um den landwirtschaftlichen Kunden die Nutzung der steuerlichen Vorteile zu ermöglichen. Im Einzelnen sind das folgende Motoren:

- TCD 7.8 L6 und TCD 6.1 L6 mit einem 2000 bar DEUTZ Common-Rail-Einspritzsystem
- TCD 6.1 L6 und TCD 4.1 L4 mit einem 1600 bar DEUTZ Common-Rail-Einspritzsystem

Als Erprobungsumfang wurden Feldtestuntersuchungen an drei Traktoren der Fa. AGCO FENDT über ca. 1500 Betriebsstunden mit FAME nach EN 14214 (Four Seasons) definiert:

- TCD 7.8 L6 im FENDT X 911 (2000 bar DCR)
- TCD 6.1 L6 im FENDT X 850 (2000 bar DCR)
- TCD 6.1 L6 im FENDT X 711 (1600 bar DCR)

Die Freigabe der Basismotoren ohne Abgasnachbehandlungssystem kann grundsätzlich aus den positiven Erfahrungen im UFOP-Projekt 540/080 abgeleitet werden.

Da allerdings andere Common-Rail-Einspritzsysteme mit einem Einspritzdruck von 2000 bzw. 1600 bar eingesetzt werden, wurde eine neue Befundung der Einspritzkomponenten durch DEUTZ und BOSCH durchgeführt.

Während der Feldtests wurden Motordaten (z.B. Kraftstoffverbräuche) und Einsatzarten aufgezeichnet, um möglichst umfassende Informationen über den Motor, das Lastkollektiv und die Betriebszustände des SCR-Katalysators zu erhalten.

Zusätzlich sind umfangreiche Kraftstoff- und Schmierölanalysen Teil des Projekts. Die Kraftstoffproben wurden insbesondere auf Alkalimetalle (Kalium, Natrium), Erdalkalielemente (Calcium, Magnesium) und Phosphor analysiert, durch welche SCR-Katalysatoren vergiftet werden können. Bei den Schmierölanalysen liegt der besondere Fokus auf dem Verschleiß und dem Biodieseleintrag in das Motorenöl.

Der Einsatz von grenzwertigem Biodiesel hinsichtlich der Elementgehalte wurde für den Feldversuch angestrebt. Es hat sich aber gezeigt, dass im Markt eine derartige Qualität nicht verfügbar ist und auch eine künstliche Anreicherung mit den genannten Elementen im Tank nicht realisiert werden kann.

Eine abschließende Post-Mortem-Analyse der eingesetzten SCR-Katalysatoren wurde durch den Lieferanten (Umicore AG & Co. KG) durchgeführt.

Zusätzliche Literaturrecherchen und Daten aus Feldtestuntersuchungen (z.B. Daten der AGQM und ASG Analytik Service Gesellschaft GmbH) sollten die Ergebnisse weitergehend absichern.

Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen war bei positiver Beurteilung die Freigabe der genannten AGRI POWER Motoren TCD 7.8 L6, TCD 6.1 L6 und TCD 4.1 L4 für den AGRI POWER-Einsatz und die Veröffentlichung im aktualisierten Technischen Rundschreiben TR 0199-99-01218 „Kraftstoffe“.

4. Die AGRI POWER Motoren TCD 7.8 L6, TCD 6.1 L6 und TCD 4.1 L4

Während bei mobilen Arbeitsmaschinen die seit Januar 2006 geltende Emissionsstufe EU COM Stufe IIIA mit rein innermotorischen Maßnahmen, z.B. durch Ladeluftkühlung, Abgasrückführung und Steigerung des Einspritzdrucks, erfüllt werden konnte, ist mit Einführung der Abgasstufe EU COM Stufe IIIB im Jahr 2011 zusätzlich der Einsatz von Abgasnachbehandlungssystemen erfolgt. Für die AGRI POWER Motoren im Hubraum-Bereich 4-8 Liter hat DEUTZ sich für die SCR-Technik ohne Abgasrückführung als Technologiepfad entschieden.

Für Landtechnikanwendungen ist die SCR-Technik von Vorteil, da für diesen Markt Anforderungen für einen besonders niedrigen Kraftstoffverbrauch bestehen. Da durch die SCR-Technologie der Stickoxidgehalt des Abgases effektiv vermindert werden kann, kann der Motor durch die Wahl eines früheren Einspritzzeitpunktes verbrauchsoptimal eingestellt werden.

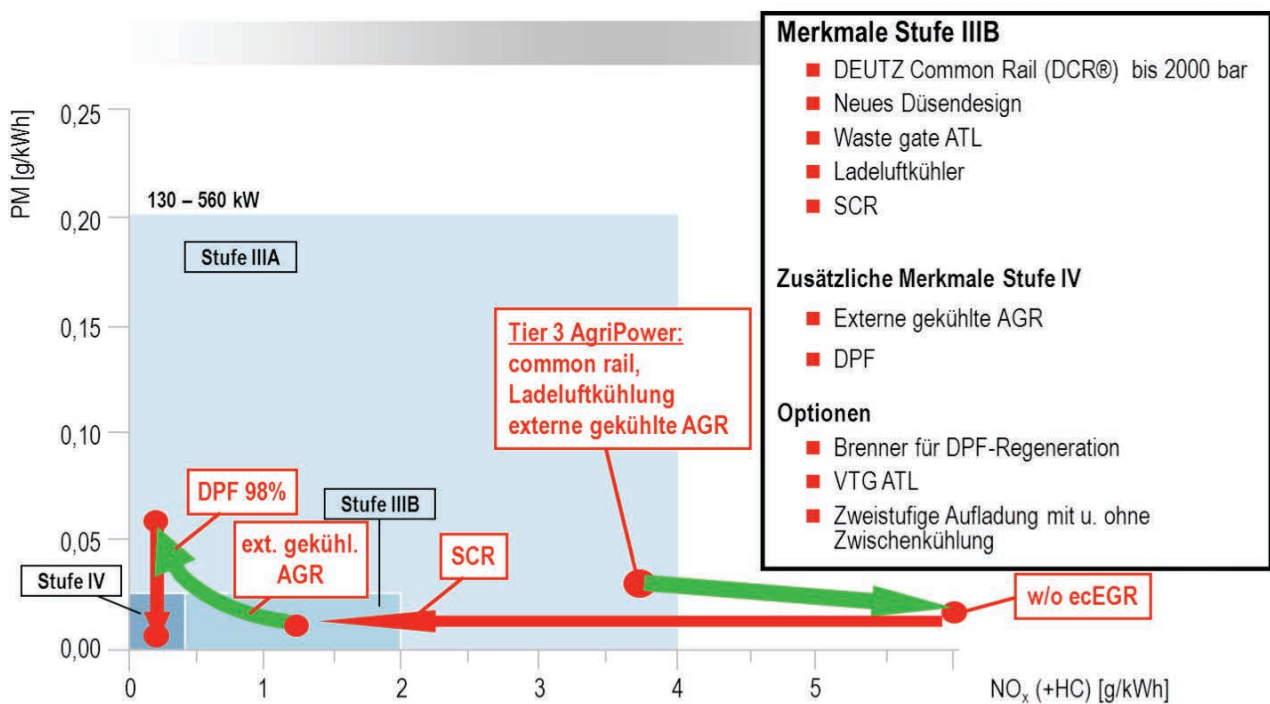
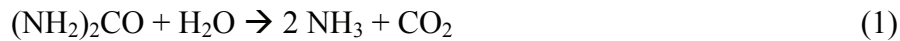


Abbildung 1: Emissionsminderungsstrategie Stufe EU COM Stufe III B/Tier 4 interim mit SCR

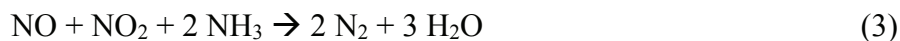
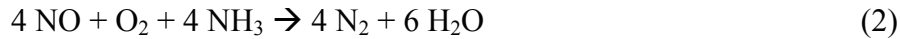
Die hier beschriebenen Traktormotoren Stufe EU COM Stufe IIIB sind mit einem SCR-Abgasnachbehandlungssystem auf Basis von Vanadium-Wolfram-Titandioxid-(VWT)-Katalysatoren ausgerüstet. Das SCR-System arbeitet mit der Einspritzung einer wässrigen 32,5%iger Harnstofflösung vor dem Katalysator. Der Harnstoff wandelt sich im Abgas in Ammoniak um (Schritt 1), welches am Katalysator mit den Stickoxiden zu unschädlichem Stickstoff umgesetzt wird (Schritt 2).

Der Einsatz eines Partikelfilters ist trotz des sehr niedrigen Partikelgrenzwerts von 25 mg/kWh nicht notwendig, denn die geforderte Verminderung der Partikelemissionen wird durch eine optimale Motortechnik und Motoreinstellung sichergestellt [11].

Schritt 1: Bildung von Ammoniak (NH₃) aus Harnstoff ((NH₂)₂CO)



Schritt 2: Umsetzung der Stickoxide (NO und NO₂) mit Ammoniak (NH₃)



Die bei der Feldtesterprobung eingesetzten AGRI POWER-Motoren haben folgende technische Daten:

Motortyp	TCD 7.8 L6	TCD 6.1 L6	TCD 6.1 L6
Motornummer	10904092	10929831	11068456
Leistung/Drehzahl	238 kW @ 2200 1/min	203 kW @ 2100 1/min	174 kW @ 2100 1/min
Max. Drehmoment	1449 Nm	1171 Nm	1072 Nm
Motortechnologie	Wassergekühlter 4-Ventil-Reihenmotor ohne Abgasrückführung	Wassergekühlter 4-Ventil-Reihenmotor ohne Abgasrückführung	Wassergekühlter 4-Ventil-Reihenmotor ohne Abgasrückführung
Einspritzsystem	DEUTZ Common-Rail Einspritzung (2000 bar)	DEUTZ Common-Rail Einspritzung (2000 bar)	DEUTZ Common-Rail Einspritzung (1600 bar)
Abgasnachbehandlung	Konen-SCR-Katalysator)	Hauben-SCR-Katalysator)	Hauben-SCR-Katalysator
Kraftstoffverbrauch im Nennleistungsbestpunkt	215 g/kWh	215 g/kWh	215 g/kWh
Abgasstufe	EU COM Stufe IIIB	EU COM Stufe IIIB	EU COM Stufe IIIB
Erprobungsträger	Traktor FENDT X 911 Fendt-Nr. 944.23.0101	Traktor FENDT X 850 Fendt-Nr. 836.21.1016	Traktor FENDT X 711 Fendt-Nr. 737.21.1003

Tabelle 1: Technische Daten der Erprobungsträger

Als gegenüber dem Einsatz von Biodiesel besonders sensibel könnten sich die 2000 bar Einspritzsysteme erweisen, daher wurde der Fokus bei zwei der drei Feldtesttraktoren auf diese Einspritzsysteme gelegt. Dagegen sind die Ergebnisse des TCD 6.1 L6 mit 1600 bar CR-Einspritzsystem auf die Baureihe TCD 4.1 L4 übertragbar.

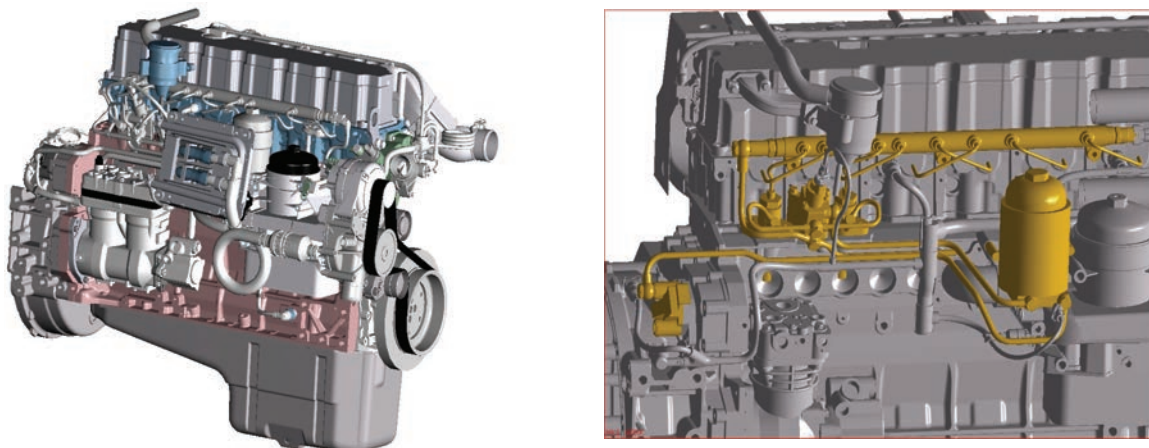


Abbildung 2: Motor-Schnittbild mit DEUTZ-Common-Rail-Einspritzsystem (DCR[®])

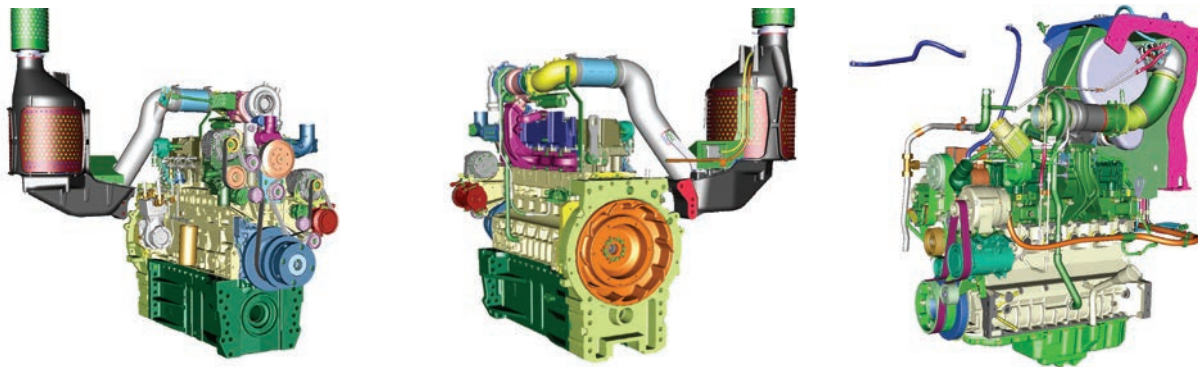


Abbildung 3: Design TCD 7.8 L6 (Fendt X 911) mit Konen-SCR-Katalysator (links/Mitte) bzw. TCD 6.1 L6 (Fendt X 850/X 711) mit Hauben-SCR-Katalysator (rechts)

5. Ergebnisse der Feldtesterprobungen

Insgesamt wurden drei verschiedene Motorvarianten an den in Abbildung 3 gezeigten Traktortypen erprobt. Die Feldtests erstreckten sich über den Zeitraum 07/2010 bis 08/2012, da die Prototypen der kleineren Traktorvariante FENDT X711 erst mit Verspätung zur Verfügung gestanden haben. Die nachfolgende Übersicht gibt einen Überblick über die Einsatzprofile der Erprobungsträger:

Motorotyp	TCD 7.8 L6	TCD 6.1 L6	TCD 6.1 L6
Motornummer	10904092	10929831	11068457
Erprobungsträger	Traktor FENDT X 911 Fendt-Nr. 944.23.0101	Traktor FENDT X 850 Fendt-Nr. 944.23.0101	Traktor FENDT X 711 Fendt-Nr. 737.21.1003
Erprobungsstandort	Josef Koller, Gersthofen	Sauerkrautkonserven Gillmeier, Reisbach	Josef Koller, Gersthofen Alfred Luderschmidt, Wolfenstadt
Einsatzprofil	ca. 60 Bh/Woche	ca. 70 Bh/Woche	ca. 37 Bh/Woche
Mittlerer Verbrauch / Auslastung	ca. 21,4 Liter/h; ca. 37 %	ca. 21,4 Liter/h; ca. 40%	ca. 18 Liter/h ca. 44 %
Kraftstoff	FAME gemäß EN 14214		
Biodiesel-Lieferant	ADM / Carl Buttner	ADM / Carl Buttner TECOSOL, Ochsenfurt	TECOSOL, Ochsenfurt
Bevorratung / Tankanlage	1000 Liter IBC	1000 Liter IBC	1000 Liter IBC
Einsatzarten	Zapfwelle, Hydraulik, Transport, Leerfahrt, Stillstand, Zugarbeit (Anhänger, Frontlader, Häcksler, Grubber, Mähwerk, Ladewagen, Pflug, Miststreuer, Mulcher,)	Zapfwelle, Hydraulik, Transport, Leerfahrt, Stillstand, Zugarbeit (Anhänger, Häcksler, Grubber, Walze, Pflug, Säge, Scheinenegge, Mulcher, Steinbrecher)	Frontladerarbeiten (58 %) Transport (16 %) Pflügen (10 %) Grubbern (16 %)
Zeitraum Feldtestversuch	09/2010 – 02/2011	08/2010 – 03/2011	07/2011 – 08/2012
Gesamtlaufzeit	1688 Bh	1543 Bh	1250 Bh

Tabelle 2: Einsatzprofile der Erprobungsträger

Die nachfolgenden Abbildungen geben einen realitätsnahen Eindruck von den Einsatzbedingungen der Feldtesttraktoren (verschiedene Klimabedingungen, Umgebungsbedingungen, Einsatzarten).



Abbildung 4: Erprobungsträger im Härtetest



Abbildung 5: Biodiesel-Zapfanlage (1000 Liter IBC), Josef Koller – Gersthofen

Von entscheidender Bedeutung war die Begleitung der Feldteste durch Mitarbeiter des DEUTZ-Außenversuchs. Somit wurde gewährleistet, dass eventuelle Probleme kurzfristig erkannt und behoben werden konnten.

Während der Feldtests wurden umfangreiche Öl- und Biodieselanalysen durchgeführt.

Dabei sollten u.a. die für eine Deaktivierung der SCR-Abgasnachbehandlungssysteme relevanten Konzentrationen der Alkali-/Erdalkalielemente Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium sowie Phosphor untersucht und mit der inzwischen veröffentlichten UFOP-Studie abgeglichen werden [12]. Der in den Feldversuchen eingesetzte Biodiesel wurde von den Firmen ADM/Carl Büttner und TECOSOL geliefert. Diese Firmen sind Mitglieder der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM). Die DEUTZ AG empfiehlt in seinen Technischen Rundschreiben „Kraftstoffe“ ausdrücklich, die Qualität durch Kauf von Biodiesel mit AGQM-Zertifikat abzusichern.

5.1 Elementbestimmungen im Biodiesel

Die Methode der Wahl zur Bestimmung der Elementgehalte im Biodiesel ist das Verfahren der ICP OES (optische Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma).

Die Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle erfolgte mit internem Standard in Anlehnung an die Prüfmethode DIN EN 14538 [13], der Phosphorgehalt wurde mit dem Verfahren nach DIN EN 14107 [14] ermittelt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Mittelwerte der insgesamt 50 Analysen aus den DEUTZ-Feldtests sowie die Ergebnisse aus der Studie *von Wilharm und Stein* [12] für die Jahre 2010 und 2011.

Es zeigt sich, dass die in Feldtests vorliegende Qualität des Biodiesels hinsichtlich der Elementkonzentrationen gut mit den Ergebnissen der genannten Studie [12] übereinstimmt.

Auch andere Qualitätsmerkmale wie Dichte, Oxidationsstabilität (≥ 6 h) und Wassergehalt liegen im Rahmen der Anforderungsnorm EN 14214.

	Natrium	Kalium	Calcium	Magnesium	Phosphor
	in mg/kg				
DEUTZ Feldtest 2010/2011	0,26	0,41	0,06	0,01	0,25
AGQM-Studie 2010 <i>Wilharm und Stein</i>	0,19	0,12	0,03	0,02	0,11
AQGM-Studie 2011 <i>Wilharm und Stein</i>	0,30	0,18	0,03	0,02	1,94
DEUTZ Feldtest 2012	0,17	0,23	0,22	0,07	0,39

Tabelle 3: Spurenelemente im FAME

5.2 Gebrauchtolanalysen der Feldtestmotoren

In regelmäßigen Abständen wurden bei allen Motoren Schmierölanalysen genommen und alle typischen Gebrauchtolparameter im chemischen Labor der DEUTZ AG analysiert. Die Analysen wurden nach den aktuell anerkannten DIN-Prüfnormen durchgeführt.

Die Analysenwerte sind für die drei Erprobungsträger in den Tabellen 4 bis 6 aufgeführt.

In den Feldtestmotoren wurde als Motoröl das SWD Rheinol Komparol MF 10W40 mit der Ölqualität DEUTZ DQC III-10 eingesetzt.

Rechts in der Tabelle sind die DEUTZ-Gebrauchtolgrenzwerte angegeben [15]. Messwerte, die diese Grenzwerte überschreiten, sind farblich hervorgehoben.

Hauptsächlich im ersten Ölwechsel nach ca. 500 Betriebsstunden sind bei zwei der drei Motoren erhöhte Siliziumanteile auffällig (Deutz-Grenzwert: 25 mg/kg). Diese Werte sind ein bekanntes Phänomen bei Neumotoren und durch den sogenannten Urschmutz (Gussrückstände, Rückstände aus der mechanischen Bearbeitung) zu erklären. Die erhöhten Siliziumwerte lagen nur bis zum ersten Ölwechsel vor.

Für den Biodieselbetrieb relevant ist der erhöhte Eintrag an FAME in das Motorenöl. Der DEUTZ-Grenzwert von 5 % (V/V) Biodieseleintrag wurde teilweise überschritten. Dieser Grenzwert ist allerdings möglicherweise zu niedrig gewählt und wird voraussichtlich aufgrund weiterer Erkenntnisse künftig etwas erhöht [16].

Hoher Biodieseleintrag kann chemische Reaktionen und Polymerisationen im Motoröl mit resultierenden Motorschäden zur Folge haben.

Aus diesem Grund wird für den Biodieselbetrieb eine Halbierung der Ölwechselintervalle vorgeschrieben. Im Falle der hier beschriebenen AGRI POWER-Motoren wird das Standardintervall von 500 Betriebsstunden auf 250 Betriebsstunden halbiert.

TCD 7.8 L6	Run time Engine, h	265	330	386	552	552	800	1255	1465	1688		DEUTZ
SN. 10904092	Run time oil, h	265	330	386	552	0.1	248	455	210	433		limit
FAME content	% mass	Infrared method	0,7	0,9	1,0	1,4	< 0,1	0,6	2,5	0,8	2,6	5,0
Viscosity 100°C	mm ² /s	EN ISO 3104	12,9	12,9	12,9	13,0	13,5	12,7	13,1	12,8	13,2	9,3 – 21,9
Soot content	% mass	DIN 51452	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	3,0
Silicon	mg/kg	DIN 51399-1	10,2	11,4	11,6	12,6	4,7	6,5	14,5	7,2	15,5	25
Iron	mg/kg	DIN 51399-1	5,3	6,8	9,2	19,1	2,4	7,3	7,5	7,1	10,5	100
Lead	mg/kg	DIN 51399-1	0,6	0,8	0,7	3,2	2,3	3,5	3,2	1,5	2,5	20
Copper	mg/kg	DIN 51399-1	1,6	2,0	2,1	3,6	1,3	2,4	0,7	1,0	1,5	25
Chromium	mg/kg	DIN 51399-1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,3	0,5	0,5	0,1	0,2	0,5	15
Aluminium	mg/kg	DIN 51399-1	0,8	1,1	1,1	1,7	0,7	1,5	0,4	0,5	1,9	20
Sodium	mg/kg	DIN 51399-1	4,8	4,1	4,3	5,6	3,5	3,9	5,9	4,5	7,0	35

Engine Oil: SWD Rheinol Komparol MF 10W40; kinematic viscosity of fresh oil: 14,6 mm²/s; oil quality DQC III-10

Tabelle 4: Ölanalysen TCD 7.8 L6, Motornummer 10904092

TCD 6.1 L6	Run time Engine, h	281	500	620	700	800	900	950	1000	1433	1543	DEUTZ	
SN. 10929831	Run time oil, h	281	500	120	200	300	400	450	500	433	110	limit	
FAME content	% mass	Infrared method	1,5	2,9	2,6	3,2	4,7	5,7	5,9	7,1	1,4	3,4	5,0
Viscosity 100°C	mm ² /s	EN ISO 3104	12,8	12,9	12,9	12,8	12,7	13,2	13,4	14,0	13,3	12,0	9,3 – 21,9
Soot content	% mass	DIN 51452	0,4	0,7	0,2	0,3	0,6	1,1	1,2	1,5	1,0	0,4	3,0
Silicon	mg/kg	DIN 51399-1	25,6	42,4	10,1	11,8	19,2	22,4	25,6	26,9	16,7	10,8	25
Iron	mg/kg	DIN 51399-1	38,4	82,0	27,6	32,1	45,6	72,8	88,5	113,8	107,0	22,0	100
Lead	mg/kg	DIN 51399-1	1,2	1,7	0,5	3,4	3,5	4,3	4,8	6,7	5,0	3,3	20
Copper	mg/kg	DIN 51399-1	5,6	9,6	3,1	4,0	5,0	6,8	8,2	10,8	7,8	2,5	25
Chromium	mg/kg	DIN 51399-1	1,2	2,5	0,8	1,5	2,2	2,9	3,4	4,0	3,5	1,1	15
Aluminium	mg/kg	DIN 51399-1	1,6	2,1	0,4	1,1	1,4	2,3	2,8	3,6	3,6	2,0	20
Sodium	mg/kg	DIN 51399-1	1,5	3,2	2,2	1,1	2,9	3,8	4,9	5,9	1,2	1,5	35

Engine Oil: SWD Rheinol Komparol MF 10W40; kinematic viscosity of fresh oil: 14,6 mm²/s; oil quality DQC III-10

Tabelle 5: Ölanalysen TCD 6.1 L6, Motornummer 10929831

TCD 6.1 L6	Run time Engine, h	30	30	440	493	658	793	1071	1250			DEUTZ
SN. 11068457	Run time oil, h	30	0,1	410	83	218	353	278	457			limit
FAME content	% mass	Infrared method	0,2	0,2	5,3	1,3	2,9	6,1	4,3	6,3		5,0
Viscosity 100°C	mm ² /s	EN ISO 3104	11,8	13,7	13,3	13,3	13,4	13,4	12,3	12,2		9,3 – 21,9
Soot content	% mass	DIN 51452	< 0,1	< 0,1	1,1	< 0,1	0,2	1,2	0,3	0,5		3,0
Silicon	mg/kg	DIN 51399-1	31,5	18,3	37,4	17,5	18,7	33,8	18,0	19,7		25
Iron	mg/kg	DIN 51399-1	13,7	4,5	64,6	10,3	16,1	64,2	17,0	27,5		100
Lead	mg/kg	DIN 51399-1	3,3	1,6	2,0	1,8	1,7	1,4	0,6	1,0		20
Copper	mg/kg	DIN 51399-1	12,8	3,0	8,3	2,9	3,9	7,5	2,8	3,7		25
Chromium	mg/kg	DIN 51399-1	2,0	0,7	4,0	0,9	1,3	3,3	0,7	1,2		15
Aluminium	mg/kg	DIN 51399-1	2,0	1,0	2,6	0,9	1,2	1,9	0,7	0,9		20
Sodium	mg/kg	DIN 51399-1	10,1	5,6	5,6	5,9	6,8	3,6	3,6	4,2		35

Engine Oil: SWD Rheinol Komparol MF 10W40; kinematic viscosity of fresh oil: 14,6 mm²/s; oil quality DQC III-10

Tabelle 6: Ölanalysen TCD 6.1 L6, Motornummer 11068457

5.3 Befundung des Einspritzsystems

Die Einspritzsysteme der drei Feldtestmotoren wurden bei der Fa. BOSCH entsprechend den Standardvorgaben befundet. Im Einzelnen wurden dabei folgende Punkte untersucht:

- FCU (Fuel Control Unit): Funktion und Einhaltung der bauteilspezifischen Grenzwerte (Fördermenge über Bestromung); optische Analyse der einzelnen Bauteile auf Verschleiß.
- Hochdruckpumpe PF 45-XX: Funktion und Einhaltung der bauteilspezifischen Grenzwerte (Fördermenge über Drehzahl; Öffnungsdrücke des In/Out-Ventils in der PF45); Beschaffenheit der Bauteilkomponenten nach Laufzeit hinsichtlich Verschleiß, Belagsbildung und Laufspuren. Beim TCD 7.8 L6 und TCD 6.1 L6 (2000 bar) wurden PF45-20 und beim TCD 7.1 L6 (1600 bar) eine PF45-16 untersucht.
- Rail und Railanbaukomponenten: Druckprüfung bzw. Dichtheitsprüfung des Rails bis 2350 bar; Prüfung Öffnungsdruck Druckbegrenzungsventil (DBV); Funktionsprüfung Raildrucksensor (RDS); optische Überprüfung Bauteile auf Verschleiß und Kavitation.
- Injektoren: Funktion und Einhaltung der bauteilspezifischen Grenzwerte (Einspritzmenge in definierten Testpunkten und Vergleich mit Neuteiletoleranzen); Optische Analyse der einzelnen Bauteile auf Verschleiß; Analyse der Ablagerungen auf den Injektordüsen.

Die Untersuchung der Einspritzsysteme (FIE) durch DEUTZ und BOSCH zeigten leichte Auffälligkeiten. Bei den Injektoren des TCD 6.1 L6 (2000 bar) kam es zu einer leichten Belagsbildung im Körpersitzbereich/zyl. Ansatz (Nadel), der auf die belagskritischen Elemente Zink und Natrium zurückzuführen ist.

Beim TCD 7.8 L6 (2000 bar) zeigten die Injektoren erhöhte Einspritzmengen bei niedrigeren Drücken. Die optische Befundung der Injektorbauteile zeigte abrasiven Sitzverschleiß verursacht durch Partikel. Die hydraulischen Auffälligkeiten können auf undichten Kugelsitz zurückgeführt werden.

Alle restlichen Bauteile zeigten typische Laufspuren. BOSCH stellte allerdings fest, dass der festgestellte abrasive Sitzverschleiß nicht auf den verwendeten FAME-Kraftstoff zurückzuführen war, sondern unabhängig davon auf eingebrachte Partikel.

Eine mögliche Erklärung wären die am Anfang des Dauerlaufs analysierten Siliziumanteile im Kraftstoff, die aufgrund von Verunreinigungen in den vom Kunden bereitgestellten 1000 Liter-Containern gelangt sein könnten. Eine weitere Möglichkeit besteht aufgrund der staubigen Bedingungen auf dem Feld während der Versuchserprobungen.

Allerdings gibt es keine Serienfreigabe von BOSCH bzgl. FAME-Betrieb, so dass das Risiko der Qualitätskosten bei möglichen Biodieselbetriebsschäden im FIE-System durch DEUTZ übernommen werden muss.

5.4. Post-Mortem Analyse des Abgasnachbehandlungssystems

Durch den SCR-Katalysatorhersteller Umicore AG & Co. KG erfolgten die exemplarische Untersuchungen der SCR-Katalysatoren der beiden TCD 6.1 L6 (2000 bar bzw. 1600 bar) nach Feldversuch. Es wurden VWT-SCR-Katalysatoren mit abströmseitig integrierter Ammoniakoxidationskatalysatorzone verwendet.

Beim Katalysator des TCD 6.1 L6 (2000 bar) mit einer Dauer von 1543 Betriebsstunden zeigten sich in der optischen Begutachtung (Katalysatoreingang / -ausgang / -aufschnitt / -kanalansicht) keine besonderen Spuren für Ablagerungen oder lokale Überhitzungen.

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde eine Anreicherungen von Kalium im Washcoat festgestellt, die über Vergleichswerte aus Prüfstandversuchen mit Dieselkraftstoff in EN 590-Qualität hinausgeht. Weitere signifikante Veränderungen der Washcoat-Zusammensetzung konnten analytisch nicht festgestellt werden. Ergänzende Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen zeigten keine Auffälligkeiten.

Die Bestimmung der katalytischen Aktivität des VWT-SCR-Katalysators aus dem Feldtest des TCD 6.1 L6 (2000 bar) zeigte keine signifikante Verschlechterung der NO_x -Konvertierungsraten gegenüber einem Vergleichskatalysator, der im Motorenversuch über 1500 Stunden im Dauerlauf mit EN 590-Dieselmotorkraftstoff betrieben wurde [17].

Die Befundung des zweiten Feldrückläufers mit TCD 6.1 L6 (1600 bar) hatte am Motorenprüfstand NO_x -Emissionen innerhalb der gesetzlichen Grenzen ergeben. Allerdings wurden auffällig hohe Ammoniak-Emissionen bis über 100 ppm gemessen. NH_3 -Durchbrüche $> 30\text{ppm}$ sind als Geruchsbelästigung wahrnehmbar und überschreiten die gesetzlich erlaubten Grenzwerte.

Auch hier wurden durch Umicore eine umfangreiche Post-Mortem-Analyse sowie eine Aktivitätsuntersuchung des SCR-Katalysators auf dem Modellgasprüfstand durchgeführt [18]. Hinweise auf eine übermäßige mechanische Beanspruchung oder Überhitzung des Systems wurden nicht gefunden.

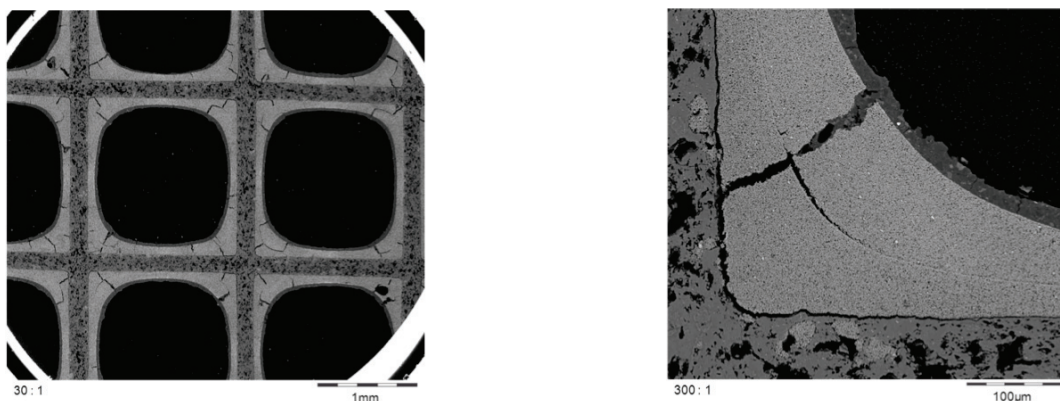


Abbildung 6: REM-Aufnahmen Eingang NH_3 -Schlupfkatalysatorzone (Quelle: Umicore)

Die gefundenen Mengen an Al, Si, Mg und Fe liegen für einen Katalysator mit Keramikträger und VWT-Beschichtung im zu erwartenden Bereich. Bei keiner dieser Komponenten sind Konzentrationsgradienten über die Länge des Katalysators nachweisbar. Ähnliches gilt für die typischen Vergiftungskomponenten Na, Ca, K und S. Bei diesen liegen die gefundenen Mengen in Bereichen wie sie auch bei Proben aus Systemen gefunden werden, die unter vergleichbaren Bedingungen, aber mit Diesel nach EN 590 betrieben wurden. Von den zuvor genannten Elementen weist allein Natrium einen Gradienten mit erhöhten Werten im Einlassbereich beider Teile auf.

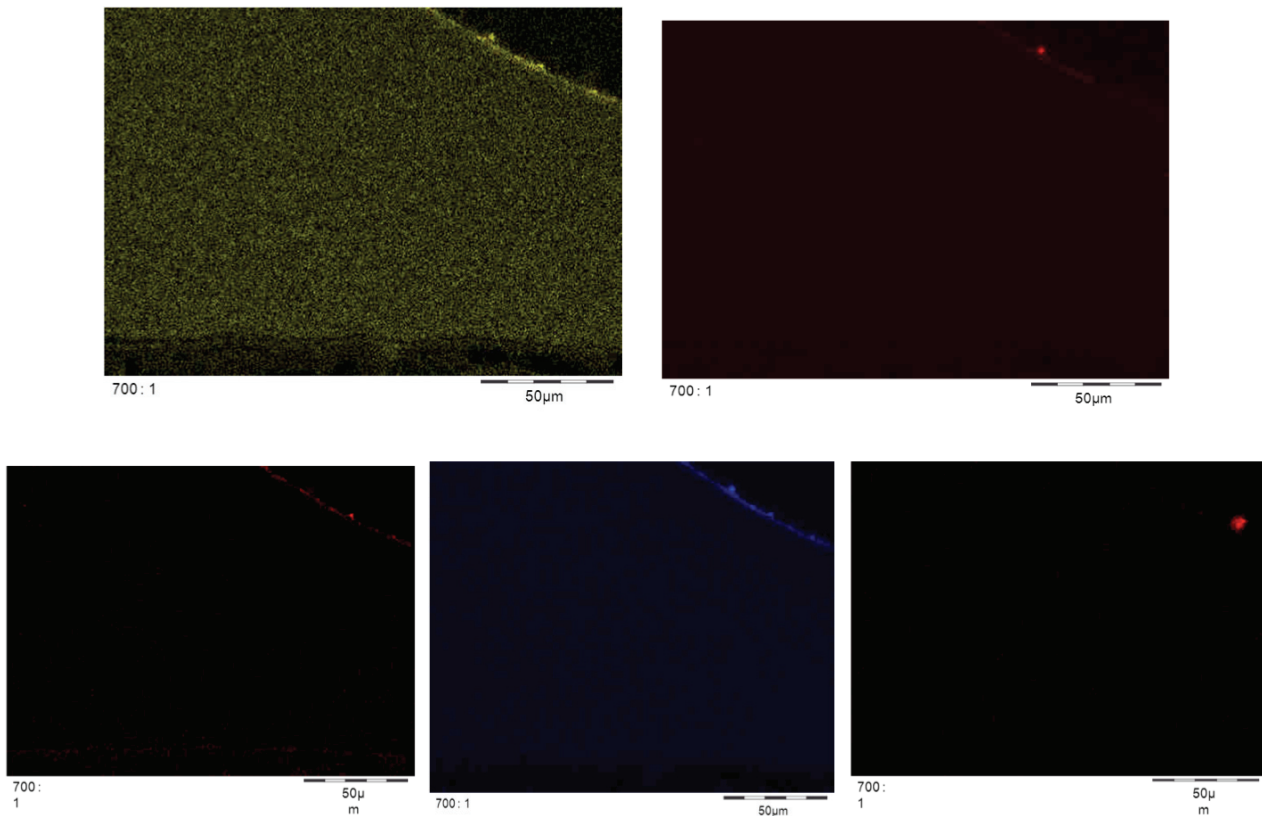
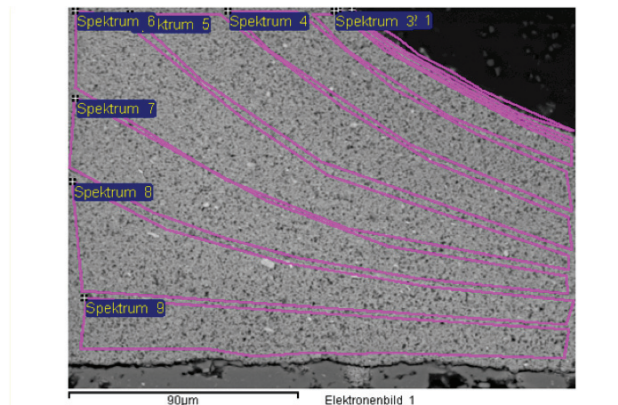


Abbildung 7: REM-Aufnahmen mit EDX-Mapping der Elemente Schwefel (oben links), Calcium (oben rechts), Natrium (unten links), Phosphor (unten Mitte), Kalium (unten rechts) (Quelle: Umicore)

Deutlich erhöht im Vergleich zum Standard-EN 590-Betrieb sind die ermittelten Phosphorkonzentrationen. Sie liegen besonders im Eingangsbereich des anströmseitigen Katalysators teilweise um Faktor 2 über den mit EN 590 üblichen Vergleichswerten. Vom Eingang des anströmseitigen Katalysators zum Ausgang des abströmseitigen Katalysators nehmen die Phosphorkonzentrationen stark ab.

Eine gesteigerte Anreicherung von Vergiftungskomponenten im Bereich der NH₃-Schlupfkatalysatorzone ist nicht zu beobachten.



Spektrum	In Statistik	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Zn
Spektrum 1	Ja	50.67	0.92	1.03	0.99	6.66	9.12	1.31	0.93	5.26	1.80	2.74
Spektrum 2	Ja	44.94	0.18	0.17	0.20	8.79	0.90	0.15	0.04	0.37	0.07	0.10
Spektrum 3	Ja	43.82	0.12	0.10	0.14	6.98	0.33	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00
Spektrum 4	Ja	43.58	0.06	0.09	0.16	4.80	0.42	0.02	0.04	0.04	0.01	0.00
Spektrum 5	Ja	44.13	0.06	0.01	0.19	4.05	0.52	0.02	0.00	0.05	0.06	0.19
Spektrum 6	Ja	44.46	0.14	0.07	0.17	4.13	0.40	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00
Spektrum 7	Ja	44.55	0.06	0.03	0.16	4.01	0.48	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Spektrum 8	Ja	45.66	0.07	0.04	0.22	4.39	0.41	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00
Spektrum 9	Ja	47.10	0.23	0.06	0.23	4.50	0.34	0.00	0.02	0.05	0.00	0.06
Durchschnitt		45.44	0.20	0.17	0.27	5.37	1.43	0.17	0.12	0.66	0.22	0.34
Standardabweichung		2.23	0.27	0.32	0.27	1.70	2.89	0.43	0.30	1.73	0.59	0.90
Max.		50.67	0.92	1.03	0.99	8.79	9.12	1.31	0.93	5.26	1.80	2.74
Min.		43.58	0.06	0.01	0.14	4.01	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Abbildung 8: EDX-Gradienten Mapping der verschiedenen Elemente (Quelle: Umicore)

Die Aktivitätsuntersuchung des SCR-Katalysatorsystems des Motors TCD 6.1 L6 (1600 bar) auf dem Modellgasprüfstand erfolgte an einem 1“x 3“ langen Bohrkern, der dem Einlassbereich (Mitte) des anströmseitigen Katalysators (SCR-only; ohne Ammoniak-schlupfkatalysatorzone) entnommen wurde. Die Bestimmung der NO_x-Konvertierung wurde in zehn Stationärpunkten in einem Temperaturbereich von 150 bis 550°C unter den im nachstehenden Diagramm aufgeführten Versuchsbedingungen im Vergleich zu einem frisch hergestellten Referenzkatalysator ermittelt.

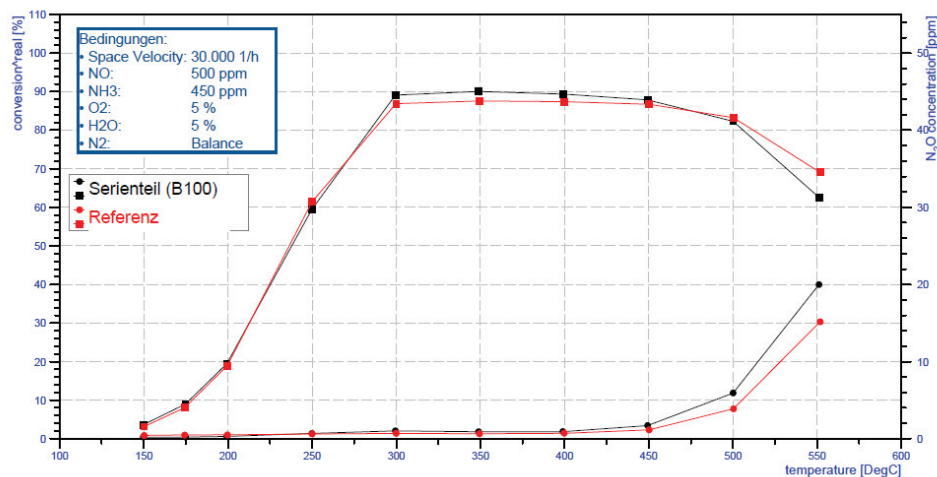


Abbildung 9: Aktivitätsmessung NO_x-Konvertierung (Quelle: Umicore)

Die NO_x-Konvertierung des Katalysators aus dem Feldtest zeigte nur geringe Leistungsverluste im Hochtemperaturbereich gegenüber der Referenz.

Weiterhin wurde die Aktivität der Ammoniak-schlupfkatalysatorzone des SCR-Systems aus dem Feldtest mit dem TCD 6.1 L6 (1600 bar) im Vergleich zu einer frisch hergestellten Referenz im Modellgas untersucht. Es wurde festgestellt, dass der Ammoniak-schlupfkatalysator aus dem Feldtest im Vergleich zu einer frisch hergestellten Referenz ein verzögertes Anspringverhalten in der Ammoniakoxidation aufweist ($\Delta T_{50}(\text{light-up}) = 30 \text{ K}$). Aus der Bestimmung der Bildungsrate der möglichen Sekundäremissionen NO, NO₂, und N₂O wird zugleich deutlich, dass der Ammoniak-schlupfkatalysator aus dem Feldtest im Vergleich zur frisch hergestellten Referenz über ein breiteres Arbeitstemperaturfenster eine erhöhte Selektivität zu Stickstoff aufweist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass massive Schädigungen der beiden untersuchten SCR-Katalysatorsysteme während des 1543 Betriebsstunden währenden Feldtests nicht beobachtet werden konnten. Die speziellen Einflüsse durch Alterung und Vergiftung, die ausschließlich auf Biodieselskomponenten zurückzuführen sind, waren eher als gering einzustufen. Dies ist vor dem Hintergrund der einschlägigen Literaturdaten eher überraschend.

5.5. Gesamtbewertung der Motoren

Während der Felderprobung gab es keine besonderen Auffälligkeiten oder Störungen in der Funktionalität der Motoren oder der Abgasnachbehandlungssysteme, die auf den Einsatz von Biodiesel zurückzuführen sind.

6. Berechnungsverfahren zur Abschätzung der Vergiftung des SCR-Katalysators durch verschiedene Vergiftungselemente

Die in der europäischen Norm für Biodiesel DIN EN 14214 [4] vorgegebenen Grenzwerte für anorganische Elemente (max. 5 mg/kg $\sum \text{Na+K}$, max. 5 mg/kg $\sum \text{Ca+Mg}$) liegen in einem Bereich, der nach dem bisherigen Stand der Technik zu einer irreversiblen Schädigung der Nachbehandlungskomponenten führen könnte, sollten diese Grenzwerte tatsächlich die heute im Feld zu beobachtende Biodieselqualität widerspiegeln.

Um der DEUTZ-Entwicklung realitätsnahe 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 [12] Analysenergebnisse 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). Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse wurde in der Motorentechnischen Zeitung (MTZ) veröffentlicht [19].

Als Basis zur Simulation der Vergiftung des SCR-Katalysators durch die Elemente Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, und Zink wurden Daten von Vergiftungsexperimenten mit diesen Elementen verwendet, welche im Rahmen der FVV-Projekte Dieselmotorkatalysatordeaktivierung I und II [8] erarbeitet wurden.

Die Daten lagen in den Veröffentlichungen in Diagrammform vor, wobei auf der Abszisse mmol Elementbelastung pro g Washcoat und auf der Ordinate eine auf den unvergifteten Zustand normierte relative SCR-Wirksamkeit verwendet wurden (1: 100 % Wirksamkeit, 0: 0 % Wirksamkeit). Um mit den Daten rechnen zu können, wurde diese als Exponentialfunktion abgebildet.

$$\begin{aligned} \text{Relative Vergiftung} &= \text{SCR-Wirkungsgrad vergiftet} / \text{SCR-Wirkungsgrad unvergiftet} \\ &= \exp(-V_{\text{exp}} * c_{\text{Gift}}) \end{aligned} \quad (5)$$

mit V_{exp} = Vergiftungsexponent,
 c_{Gift} = Elementkonzentration des Giftes im Washcoat in Massen-%.

Bevor die Gleichung in dieser Form angewandt werden konnte, mussten die Elementkonzentrationen zunächst von mmol/g auf Massen-% umgerechnet werden. Der Vergiftungsexponent wurde mit einem Best-Fit-Algorithmus nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Dass die veröffentlichten Vergiftungsdaten mit diesem mathematischen Ansatz tatsächlich gut nachgebildet werden konnten, zeigt für das Beispiel des Natriums bei 350°C Katalysatortemperatur, für welches sich ein Vergiftungsexponent von 3,62 ergab, die folgende Abbildung:

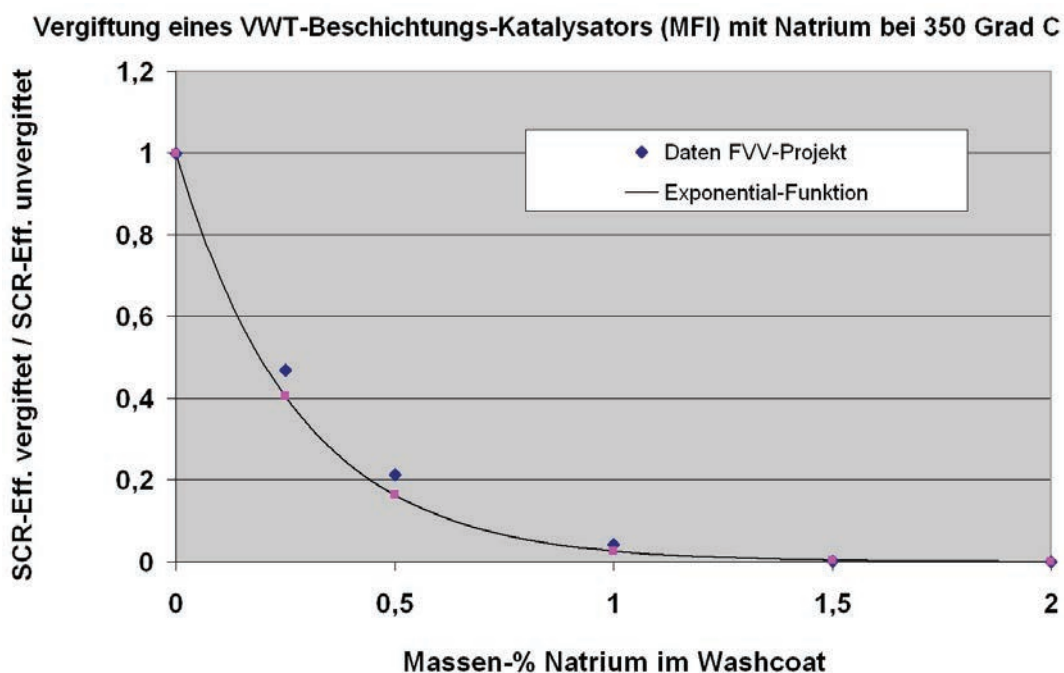


Abbildung 10: Vergiftung eines VWT-SCR-Katalysators (MFI) mit Natrium bei 350°C

In gleicher Weise wurden auch die Exponenten der Vergiftung von Vanadium-Vollkatalysatoren und Beschichtungskatalysatoren für andere Elemente ermittelt:

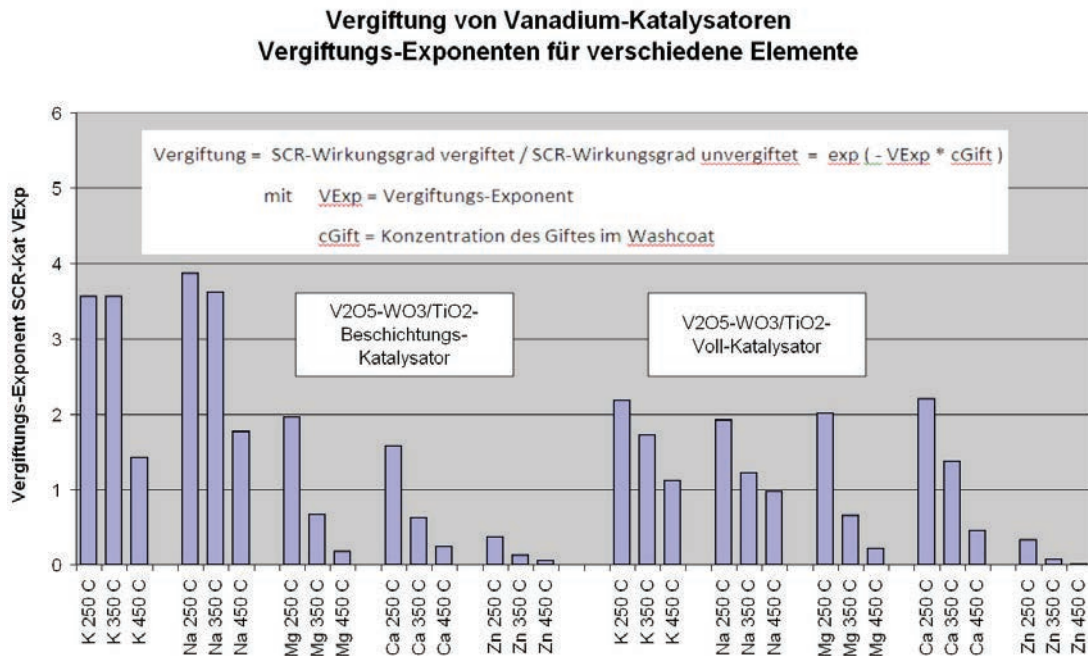


Abbildung 11: Vergiftung von Vanadiumkatalysatoren / Vergiftungsexponenten für verschiedene Elemente

In der folgenden Abbildung ist dargestellt, welche Abhängigkeit des Vergiftungseffektes von der Elementkonzentration im Washcoat bei verschiedenen Exponenten besteht.

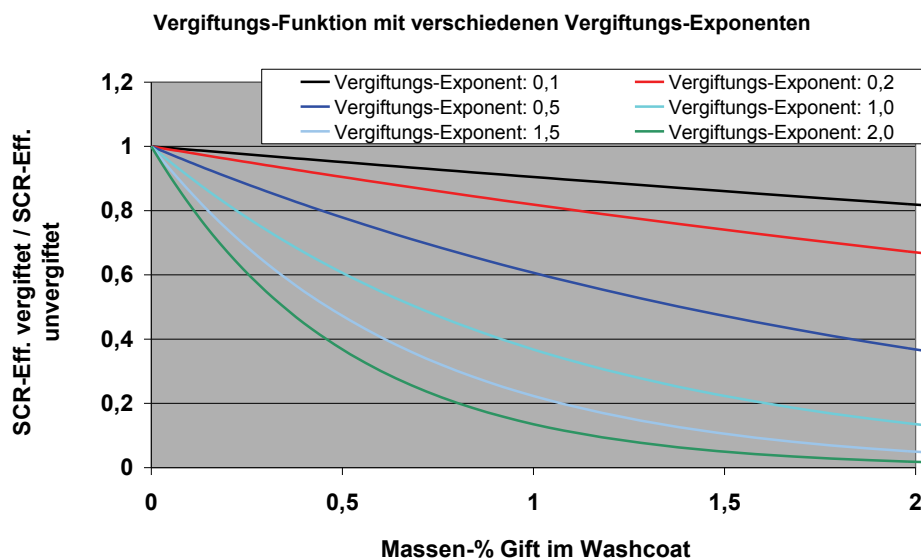


Abbildung 12: Vergiftungsfunktion mit verschiedenen Vergiftungsexponenten

Bei Elementen mit hohem Vergiftungspotenzial über 1 sind bereits bei Elementkonzentrationen von 0,1 Massen-% deutliche Vergiftungseffekte zu erwarten.

6.1. Berechnung der Elementkonzentration im Washcoat

Die Elementemission des Motors in mg/h lässt sich aus der Elementkonzentration im Kraftstoff [mg/kg] und dem Kraftstoffverbrauch [kg/h] (einfache Multiplikation) sowie der Elementkonzentration im Schmieröl und dem Ölverbrauch berechnen. Weitere Multiplikation mit der Laufzeit und der Depositionsrate (Anteil der Emission, welcher im Katalysator zurückgehalten wird) ergibt die im Katalysator zurückgehaltene Elementmasse, aus der schließlich durch Bezug auf die gesamte Washcoatmasse die Elementkonzentration im Washcoat resultiert.

Die Depositionsrate ist allerdings zunächst nicht bekannt. Sie wurde in der MTZ-Veröffentlichung [17] mit 2,5 % angegeben, was bei nachträglicher Betrachtung allerdings als zu niedrig erscheint.

6.2. Ergebnisse der Vergiftungsberechnungen

Die Vergiftungseffekte der Elemente aus Schmieröl und Kraftstoff wurden separat ausgewiesen, um den zusätzlichen Vergiftungseffekt durch Biodiesel bedingte Elementemissionen in Relation zu dem Vergiftungseffekt durch Schmieröl-bedingte Elementemissionen setzen zu können. Auf diese Weise sollte gezeigt werden, ob der Einsatz von Biodiesel gegenüber Biodiesel-freiem Betrieb bei Einsatz von Vanadium-SCR-Katalysatoren vertretbar erscheint.

In der folgenden Abbildung wird das Ergebnis der Vergiftungsberechnung im Vergleich zwischen Biodieselbetrieb und Biodiesel-freiem Betrieb gezeigt, indem der Vergiftungseffekt bei Biodiesel-freiem Betrieb auf 100 % gesetzt wird.

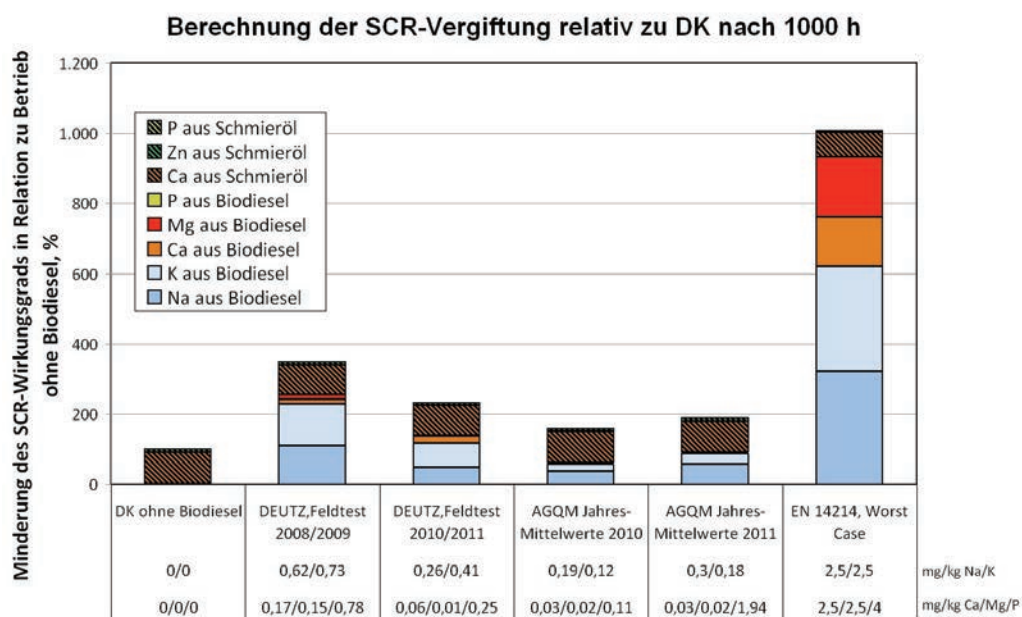


Abbildung 13: Abschätzung der Vergiftungseffekte eines VWT-SCR-Beschichtungskatalysators bei 250°C durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (1000 Bh).

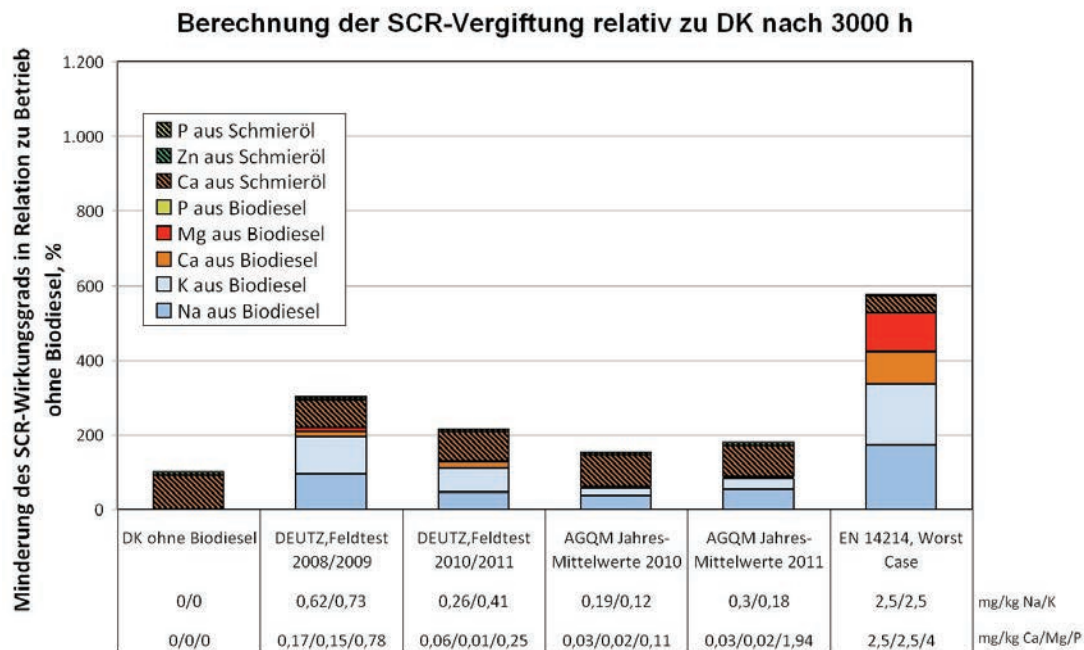


Abbildung 14: Abschätzung der Vergiftungseffekte eines VWT-SCR-Beschichtungskatalysators bei 250°C durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (3000 Bh).

Die bereits angesprochene Unsicherheit bezüglich der Depositionsrates hat auf die in dieser Grafik dargestellten Ergebnisse keinen Einfluss, weil sie sich auf Kraftstoff- und Schmieröl-bedingte Emissionen in gleicher Weise auswirkt und somit das Verhältnis nicht ändert.

Beim SCR-Katalysator sind die Ergebnisse für die Kraftstoffe mit geringen Elementgehalten zwischen 1000 und 3000 Bh noch ziemlich ähnlich (etwas geringere Vergiftungen relativ zu DK bei 3000 Bh), während für den grenzwertigen Biodiesel die Vergiftung relativ zum DK deutlich niedriger ist als bei 1000 Bh. Das liegt daran, dass die Vergiftung mit grenzwertigem Biodiesel schon nahe bei 100 % liegt. Es sind nicht-lineare Effekte dadurch vorhanden, dass ein aktives Zentrum des Katalysators nur einmal vergiftet werden kann. Wenn sich an dem bereits vergifteten Zentrum noch ein weiteres Alkalienelement anlagert, hat das keinen Einfluss.

Weiterhin wurde bei den Berechnungen angenommen, dass im normalen Diesel ohne Biodieselanteil keine der Vergiftungselemente enthalten sind.

Bei Felduntersuchungen, die durch CONCAWE (Conservation of clean air and water in Europe), einem Zusammenschluss der Europäischen Kraftstoffindustrie, initiiert wurden, konnten dagegen auch im „normalen“ Diesel Spuren von Alkalienelementen wie Natrium nachgewiesen werden (im Durchschnitt 0,1 mg/kg) [20]. Höhere Konzentrationen kamen aber auch vereinzelt vor, wenn z.B. Natrium aus Natriumnitrit als Antikorrosionsschutz-Additiv für den Produkttransport in Pipelines nachgewiesen wurde.

Würde man diese Konzentrationen auch noch in die Simulation einfließen lassen, würde sich die Ergebnisse relativ betrachtet noch weiter angleichen.

6.3. Berechnung der Ascheakkumulation im Partikelfilter

Die Ascheakkumulation im Filter lässt sich in gleicher Weise wie die Ascheansammlung im Washcoat berechnen, wobei lediglich die Depositionsrate auf 100 % gesetzt wird. Die Ascheansammlung im DPF ist zwar nicht Bestandteil dieses Projekts, weil die SCR-Motoren ja keinen DPF haben, aber wegen der Ähnlichkeit der Betrachtungen und der Relevanz des DPF für zukünftige EU COM Stufe IV-Motoren werden die Berechnungsergebnisse hier trotzdem dargestellt.

Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen:

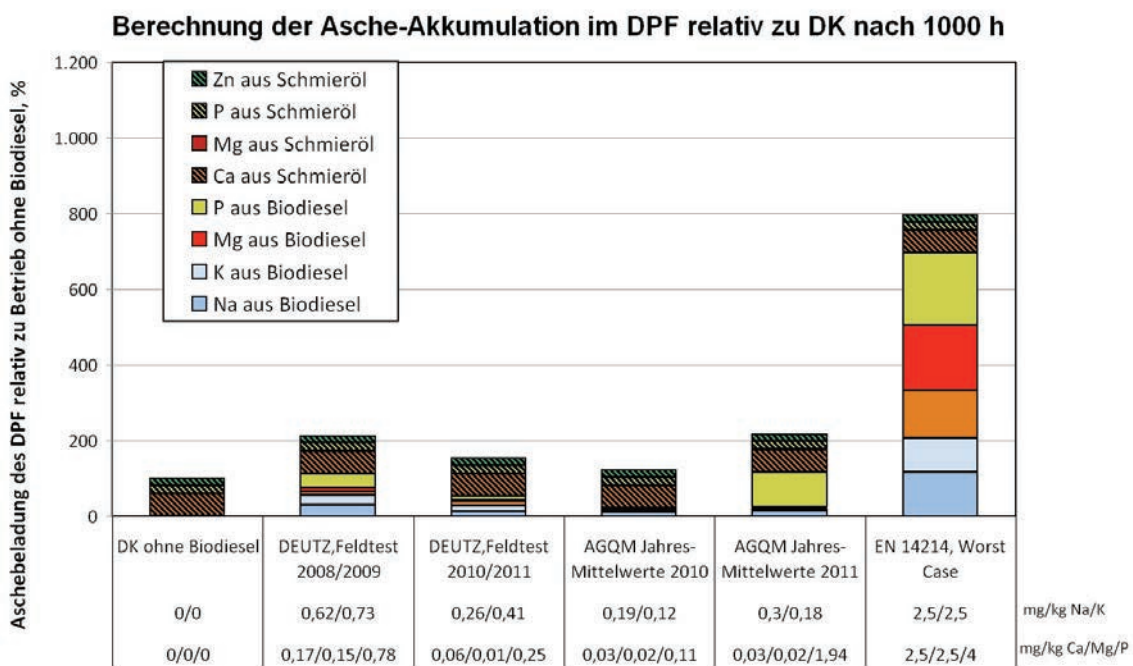


Abbildung 15: Abschätzung der Aschebelastung in einem Dieselpartikelfilter durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (1000 Bh).

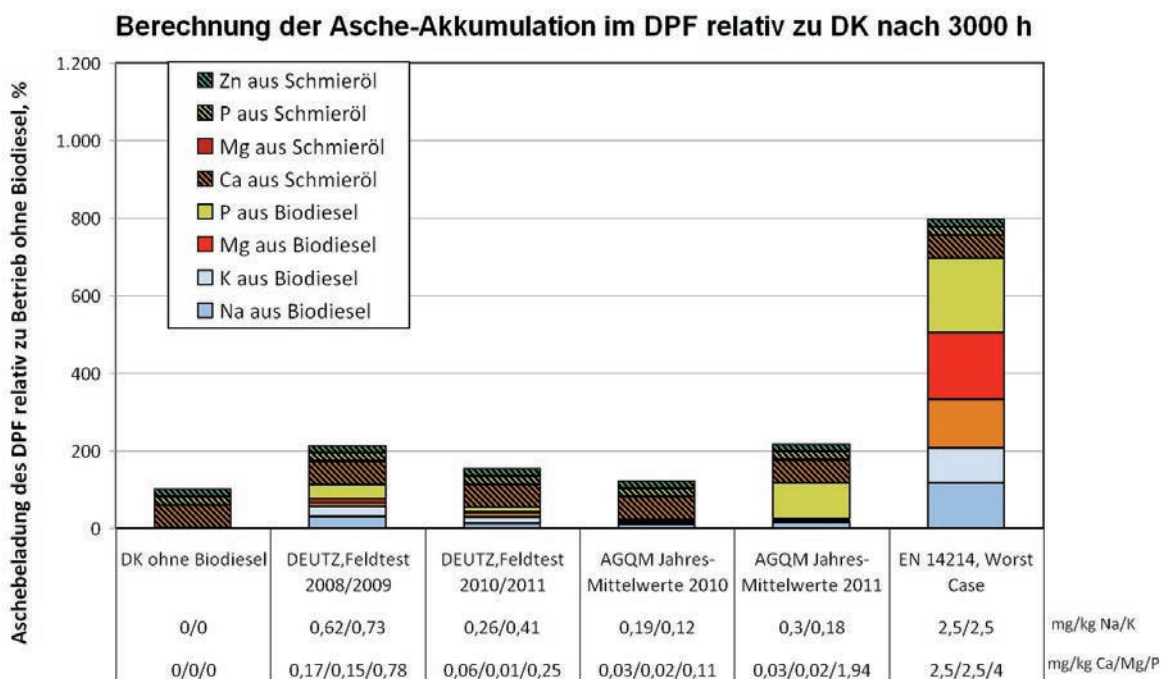


Abbildung 16: Abschätzung der Aschebelastung in einem Dieselpartikelfilter durch anorganische Elemente aus Biodiesel und Schmieröl bei Traktorbetrieb (3000 Bh).

Bei der Filterbelastung gibt es nur lineare Effekte, so dass die Relationen zwischen den Kraftstoffen unabhängig von der Zeit sind. Die Ergebnisse sind somit bei Dieselpartikelfiltern für 1000 und 3000 Betriebsstunden gleich.

Die Größe von Partikelfiltern wird so ausgelegt, dass der Wartungsaufwand durch Schmierölbedingte Ascheakkumulation nicht zu hoch ist (Wartungsintervall mindestens ca. 4000 h). Würde die Ascheansammlung bei Biodieselbetrieb mehr als verdoppelt, wäre dies nicht mehr akzeptabel.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Motoren TCD 7.8 L6 (2000 bar Einspritzsystem) und TCD 6.1 L6 (2000 bar Einspritzsystem) sind für den Betrieb mit 100 % Biodiesel nach EN 14214 inzwischen freigegeben [21]. Für die Motoren TCD 6.1 L6 (1600 bar Einspritzsystem) und TCD 4.1 L4 (1600 bar Einspritzsystem) liegt aufgrund der bisherigen Erfahrungen eine vorläufige Freigabe vor, die nach der abschließenden Befundung des Abgasnachbehandlungssystems bei Umicore in eine uneingeschränkte Freigabe umgewandelt werden kann.

Als besondere Einschränkung beim reinen Biodieselbetrieb ist die Halbierung der Ölwechselintervalle von 500 Betriebsstunden auf 250 Betriebsstunden und ein Wechsel des SCR-Katalysators nach 3000 Betriebsstunden bzw. nach 2 Jahren vorgesehen.

Alle weiteren Randbedingungen für den Einsatz von Biodiesel sind im aktuellen Technischen Rundschreiben TR 0199-99-01218 „Kraftstoffe“ veröffentlicht [7].

Die Untersuchungen der SCR-Abgasnachbehandlungssysteme zeigen, dass die Vergiftung und Deaktivierung von VWT-Katalysatoren im Realbetrieb niedriger ist, als bisher angenommen.

Gleichzeitig konnten die niedrigen Elementkonzentrationen an Phosphor, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium der AGQM-Qualitätsüberwachungen im Rahmen der Felderprobung durch umfangreiche Biodieselanalysen bestätigt werden [22, 23, 24].

Diese niedrigen Elementkonzentrationen sind ein wichtiger Baustein für die Freigabe der DEUTZ-Landtechnikmotoren der EU COM Stufe IIIB.

Allerdings ist zu beachten, dass für zukünftige EU COM Stufe IV-Motorkonzepte und der damit verbundenen Anwendung anderer Abgasnachbehandlungstechnologien eine grundlegende Neubewertung der Biodieselfreigaben erforderlich ist, d.h. vor einer möglichen Freigabe müssen umfangreiche Begleitstudien und Feldtests durchgeführt werden.

Nach heutigem Entwicklungsstand werden entsprechende EU COM Stufe IV-Motoren der Deutz AG überwiegend mit Abgasnachbehandlungssystemen ausgestattet sein, die in Strömungsrichtung des Abgases einen Dieseloxydationskatalysator (DOC), ein katalytisch aktiviertes Dieselpartikelfilter (DPF) und einen SCR-Katalysator mit integriertem Ammoniak-schlupfkatalysator umfassen.

In einem solchen System werden motorisch emittierte Kohlenwasserstoffe (HC) und Kohlenmonoxid (CO) über dem Dieseloxydationskatalysator zu unschädlichem Kohlendioxid umgewandelt. Des Weiteren wird motorisch emittiertes Stickstoffmonoxid mit im Abgas enthaltenem Sauerstoff mindestens anteilig zu Stickstoffdioxid umgewandelt.

Mit Hilfe dieses Stickstoffdioxids wird im abströmseitig angeordneten Dieselpartikelfilter gesammelter Ruß abgebrannt und das Filter bei hinreichenden Betriebstemperaturen passiv regeneriert. Das Filter enthält zusätzlich eine oxydationskatalytische Funktion, die beim Durchgang des Abgases durch die Filterwand für eine anteilige oxydative Nachbildung von Stickstoffdioxid sorgt. Im nachfolgenden SCR-Katalysator erfolgt die Verminderung der Stickoxide durch Reduktion mit Ammoniak nach dem auf Seite 9 beschriebenen Verfahren. Dabei werden insbesondere bei niedrigen Betriebstemperaturen (200 – 250°C) die besten Entstickungsraten erzielt, wenn das Verhältnis von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid im Abgas vor SCR-Katalysator bei ungefähr 1:1 liegt.

Nach Literaturdaten ist zu erwarten, dass der Betrieb des Motors mit Biodiesel erheblichen Einfluss auf die Funktionalität eines solchen Abgasnachbehandlungssystems hat.

Der zuerst angeströmte Dieseloxydationskatalysator ist der stärksten Belastung mit den im Biodiesel enthaltenen Vergiftungselementen ausgesetzt. Besonderes Augenmerk gilt hier dem Aschebildner Phosphor, der zur Ausbildung einer die katalytisch aktiven Zentren überdeckenden Schicht führen und so deren Zugänglichkeit für die umzusetzenden Schadgase deutlich verringern kann. Alkali- und Erdalkalielemente bilden mit den im Dieseloxydationskatalysator enthaltenen Edelmetallen Platin und Palladium katalytisch inaktive Legierungen aus. Infolge dessen sinkt die Oxydationsaktivität gegenüber Kohlenwasserstoffen und Stickstoffmonoxid. Neben resultierenden Kohlenwasserstoffdurchbrüchen durch den DOC wird eine deutliche Abnahme der Stickstoffdioxid-ausbeute über dem Dieseloxydationskatalysator beobachtet [25].

Die Abnahme der Stickstoffdioxidausbeute über dem DOC lässt eine unter Umständen erhebliche Verschlechterung des passiven Regenerationsverhaltens des nachgelagerten Dieselpartikelfilters erwarten, da der passive Rußabbrand unter Nutzung von NO_2 verläuft [26, 27]. Häufigere aktive Regenerationsmaßnahmen oder Stillstandsregenerationen und eine damit verbundene, über Lebensdauer höhere thermische Belastung und schnellere thermische Alterung des Filter wären die Folge. Des Weiteren wurden im Biodieselbetrieb deutlich höhere Aschebelastungen der Partikelfilter beobachtet [28].

Die im katalytisch aktivierten Filter enthaltene Katalysatorbeschichtung erfüllt in der Regel zwei Funktionen. Zum einen sorgt sie für die oxidative Umsetzung von beim Rußabbrand unter nicht idealen Betriebsbedingungen entstehenden Sekundäremissionen (HC, CO). Zum anderen wird über dieser Beschichtung Stickstoffdioxid nachgebildet, das zuvor im Rußabbrand verbraucht wurde.

Für die Vergiftungsanfälligkeit dieser oxidationskatalytischen Beschichtung sind prinzipiell dieselben Einflüsse zu erwarten wie für den Dieseloxidationskatalysator, wobei eine Degradation der Oxidationsaktivität dieser Beschichtung vermutlich langsamer verlaufen wird, als die Vergiftung des vorgelagerten Dieseloxidationskatalysators, da der DOC bereits eine signifikante Menge der im Abgas enthaltenden Vergiftungskomponenten „abfangen“ wird.

Im abströmseitig angeordneten SCR-System ist voraussichtlich die geringste Anreicherung von Vergiftungskomponenten aus Biodiesel zu erwarten. Allerdings wird ungeachtet dessen eine zu erwartende Schädigung des DOC/DPF-Vorsystems erheblichen Einfluß auf die Funktionalität des SCR-Systems haben. Wie beschrieben werden insbesondere im Temperaturbereich bis 300°C die höchsten Entstickungsraten erzielt, wenn das dem SCR-Katalysator zugeführte NO_2/NO_x -Verhältnis bei ca. 0,5 liegt.

Durch die zu erwartende Vergiftung des Vorsystems ist fraglich, ob entsprechende NO_2/NO_x -Verhältnisse im Abgas vor SCR-Katalysator sicher bereitgestellt werden können. Des Weiteren weisen insbesondere SCR-Technologien auf der Basis mittelporiger Zeolithe eine erhöhte Vergiftungsanfälligkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen auf. Werden diese im Vorsystem nicht vollständig zu unschädlichem Kohlendioxid oxidiert, so besteht die Gefahr, dass sie im Niedertemperaturbereich im Zeolithgerüst gespeichert werden.

Ein rascher Temperaturanstieg im SCR-Katalysator, wie er im dynamischen Betrieb durchaus auftreten kann, kann dann den oxidativen Abbrand dieser eingelagerten Kohlenwasserstoffe in Gang setzen. Dies kann zur Ausbildung lokaler Exothermen im SCR-Katalysator führen, die eine irreversible thermische Schädigung des SCR-Katalysators zur Folge haben.

Die Komplexität der Wirkzusammenhänge in einem solchen Abgasnachbehandlungssystem bedingt, dass heutige, an EU COM IIIB Motoren erzielte Freigaben für den Betrieb mit Biodiesel auf Nachfolgemotoren nicht übertragbar sind. Aufwändige Untersuchungen zum Systemvergiftungsverhalten sowohl am Motorenprüfstand als auch Felduntersuchungen erscheinen zwingend notwendig.

In jedem Fall ist auch die Biodieselindustrie gefordert, ihre Qualitätsstandards insbesondere hinsichtlich der oben genannten Spurenelemente nochmals zu verbessern. Dazu gehört auch die weitgehende Absenkung der in der EN 14214 vorgeschriebene Grenzwerte für Alkali- und Erdalkalielemente sowie eine Anpassung der Prüfverfahren, die aktuell auf europäischer Ebene (CEN) durchgeführt wird [29].

- [14] DIN EN 14107 (Oktober 2003): Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen – Fettsäure-Methylester (FAME) – Bestimmung des Phosphorgehaltes durch Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP). Beuth Verlag, Berlin
- [15] Technisches Rundschreiben 0199-99-01187 (2012): Gebrauchtöl-Grenzwerte. DEUTZ Dokumentation, 3.Ausgabe
- [16] V. Wichmann, E. Flüge, U. Schümann, S. Berndt (2011): Schmierölstabilität I – Betriebsverhalten von Schmieröl im Pflanzenöl- und Biodieselbetrieb. FVV-Abschlussbericht 934-2011, Frankfurt/Main
- [17] Post-Mortem-Report Fa. Umicore, SCR-Kat. TCD 6.1 L6 (MN. 10929831 bar) Feldrückläufer vom 11.11.2011
- [18] Post-Mortem-Report Fa. Umicore, SCR-Kat. TCD 6.1 L6 (MN.11068456) Feldrückläufer vom 06.06.2013
- [19] H.W. Knuth, H. Stein, T. Wilharm, M. Winkler (2012): Elementbelastungen von Abgasnachbehandlungssystemen durch Biodiesel. MTZ, 73.Jahrgang (Ausgabe 06/12), Springer/Vieweg-Verlag, Wiesbaden.
- [20] CEN/TC 19/WG 24/N 371 (Oktober 2012): Automotive fuels – High FAME (B11 - B30) diesel fuel blends – Background to the parameters required and their respective limits and determination .
- [21] Pressemitteilung der DEUTZ AG am 16.05.2012: „DEUTZ gibt Motoren für Betrieb mit Biodiesel frei.“
- [22] Biodiesel in Deutschland – Die AGQM-Herstellerbeprobung 2010.
<http://www.agqm-biodiesel.de/de/aktuelles/pressearchiv/agqm-veroeffentlicht-studie-ueber-qualitaet-von-biodiesel/> (Stand 12.04.2013)
- [23] Biodiesel in Deutschland – Die AGQM-Herstellerbeprobung 2011.
<http://www.agqm-biodiesel.de/de/aktuelles/pressemeldungen/agqm-veroeffentlicht-qualitaetsbericht-biodiesel-2011/> (Stand 12.04.2013)
- [24] Biodiesel in Deutschland – Die AGQM-Herstellerbeprobung 2012.
<http://www.agqm-biodiesel.de/de/aktuelles/pressemeldungen/biodiesel-qualitaet-der-agqm-mi/> (Stand 12.04.2013)
- [25] A. Williams, R. McCormick, J. Luecke, A. Zimmermann, K. Voss, K. Hallstrom, M. Leustek, J. Parsons, H. Abi-Akar (2011): SAE Int. 01, 1136

[26] B.J. Cooper, H.J. Jung, J.E. Thoss: Europäische Patentanmeldung 0 341 832

[27] A. Andreasson, G.R. Chandler, C.F. Goersmann, J.P. Warren: Europäische Patentanmeldung
1 054 722

[28] Aaron Williams, National Renewable Energy Laboratory, 05/14/2012

[29] M. Winkler, S.H. Kägler, D. Wüstkamp (2012): Spurenelemente in Kraftstoffen – Eine Standortbestimmung.

Erdöl, Erdgas, Kohle. URBAN-VERLAG, Hamburg/Wien (128. Jahrgang, Heft 10)

