

MTZ

75 JAHRE

02 Februar 2014 | 75. Jahrgang

Sonderdruck / Offprint

aus / from MTZ 02|2014

Springer Vieweg

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

EMISSIONEN VON BIOKRAFTSTOFFGEMISCHEN AUS MOTOREN MIT SCR-KATALYSATOR EMISSIONS OF BIOFUEL BLENDS USED IN ENGINES WITH SCR CATALYST

AUTOREN



**DIPL.-ING. (FH)
CHRISTOPH PABST**
war wissenschaftlicher
Mitarbeiter am
Thünen-Institut für
Agrartechnologie in
Braunschweig.



**PROF. DR.
AXEL MUNACK**
ist Institutsleiter am
Thünen-Institut für
Agrartechnologie in
Braunschweig.



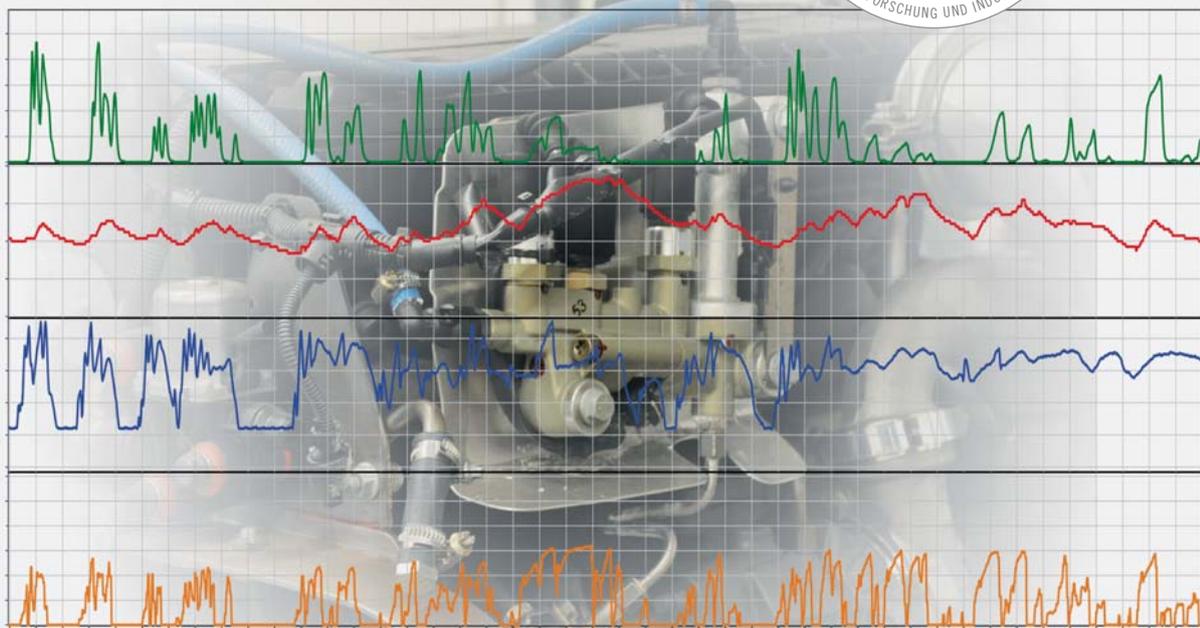
**PROF. DR.
JÜRGEN BÜNIER**
ist stellvertretender
Direktor des Instituts für
Prävention und Arbeits-
medizin der Deutschen
Gesetzlichen Unfallver-
sicherung (IPA) der Ruhr-
Universität Bochum.



**PROF. DR.
JÜRGEN KRAHL**
ist Vizepräsident der
Hochschule Coburg und
Vorstandssprecher des
Technologietransferzent-
rums Automotive der
Hochschule Coburg.

EMISSIONEN VON BIOKRAFTSTOFFGEMISCHEN AUS MOTOREN MIT SCR-KATALYSATOR

Die Beimischung von biogenen Komponenten zum Dieselmotorkraftstoff ist gesetzlich vorgeschrieben. Die verwendeten Mischkomponenten und die zukünftige Zusammensetzung der Kraftstoffe werden mit Blick auf neue Technologien und Abgasgrenzwerte dabei ständig weiterentwickelt. Am Thünen-Institut für Agrartechnologie wurden daher Untersuchungen zu den Einflüssen von Biokraftstoffgemischen auf die Emissionen eines Nutzfahrzeugmotors mit SCR-Katalysator durchgeführt. Dabei wurden sowohl limitierte Emissionen als auch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und die Mutagenität des Abgases bestimmt.



1	MOTIVATION
2	MATERIAL UND METHODEN
3	ERGEBNISSE
4	ZUSAMMENFASSUNG

1 MOTIVATION

Um den Anteil der regenerativen Energien zu erhöhen, die Abhängigkeit vom Erdöl zu verringern und die CO₂-Emissionen zu senken, erfordert die Gesetzeslage aktuell eine Quote von 7 % Biodieselbeimischung zu Dieselmotoren [1]. Von der Europäischen Union ist für das Jahr 2020 ein regenerativer Energieanteil am Transportsektor von 10 % vorgeschrieben [2], was eine weitere Erhöhung der Beimischung biogener Komponenten erfordert. Daher erfolgten am Thünen-Institut für Agrartechnologie Untersuchungen zur Erhöhung des Biogenitätsgehalts im Dieselmotorenkraftstoff. Ziel ist die Ermittlung von Einflüssen der erhöhten Biokraftstoffanteile auf die limitierten Emissionen, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) und die Mutagenität des Abgases eines für die Serie applizierten Motors mit SCR-Abgasnachbehandlung. Auch Motorenhersteller, vorwiegend im landwirtschaftlichen Bereich, arbeiten an der Verwendung von hohen Biokraftstoffanteilen in einigen Motorserien [3]. Einflüsse unterschiedlicher Kraftstoffzusammensetzung bei unveränderter Applikation sind hier von großer Bedeutung. Zum Einsatz kamen im vorliegenden Projekt sowohl Kraftstoffgemische aus Referenzdieselmotorenkraftstoff CEC RF-06-03 (DK) und Rapsölmethylester (RME) als auch Gemische aus Dieselmotorenkraftstoff und hydriertem Pflanzenöl (HVO) sowie die jeweiligen Reinkraftstoffe.

2 MATERIAL UND METHODEN

2.1 VERSUCHSMOTOR

Am Emissionsprüfstand des Thünen-Institut für Agrartechnologie erfolgten die Untersuchungen an einem Nfz-Motor vom Typ OM 904 LA. Er war mit einem auf Vanadiumoxid basierenden SCR-Katalysator zur Stickoxidreduzierung ausgestattet. Die grundlegenden Motordaten sind in ❶ aufgeführt. Der Motor war mit einer Asynchronmaschine DynoRoad 208/3,5SL von AVL gekoppelt und wurde im European-Transient-Cycle(ETC)-Test betrieben. Die Lastpunkte des Testzyklus wurden drehzahl- und drehmomentgerecht in Sekundenintervallen vorgegeben. Somit konnte gewährleistet werden, dass über den Prüflauf unabhängig vom Kraftstoff die gleiche Leistung abgegeben wurde. Dabei steigt der Kraftstoffverbrauch entsprechend dem geringeren Energiegehalt im RME an und ging entsprechend dem höheren Energiegehalt im HVO zurück.

2.2 ABGASNACHBEHANDLUNG

In dem zur Abgasnachbehandlung verwendeten Vanadiumoxid-SCR-Katalysator werden die Stickoxide mit einer 32,5-%igen wässrigen Harnstofflösung (AdBlue) zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Die Harnstofflösung wird direkt in den Abgasstrang eingedüst und reduziert nach Umwandlung zu Ammoniak die Stickoxide am Katalysator. Der Betrieb des Systems und die Einstellung der Dosiermenge erfolgten durch das Steuergerät des Motors. Zur Freigabe der Dosiereinheit musste einerseits die Temperatur am Eingang und am Ausgang des Katalysators gewisse

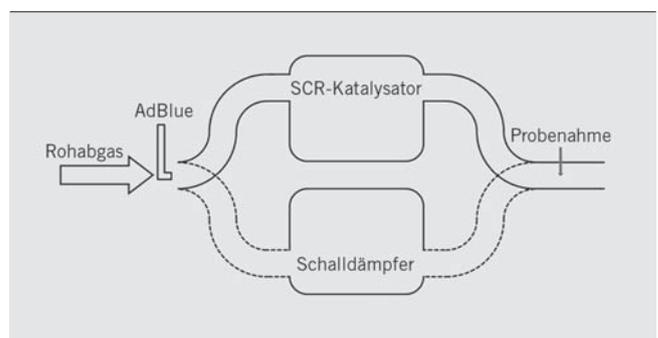
ZYLINDERHUB	130 mm
ZYLINDERBOHRUNG	102 mm
ZYLINDERANZAHL	4
HUBVOLUMEN	4250 cm ³
NENNDREHZAHL	2200/min
NENNLEISTUNG	130 kW
MAXIMALES DREHMOMENT	675 Nm bei 1200 bis 1600/min
ABGASNACHBEHANDLUNG	auf Vanadiumoxid basierender SCR-Katalysator
ABGASNORM	Euro IV

❶ Technische Daten des Prüfmotors OM 904 LA

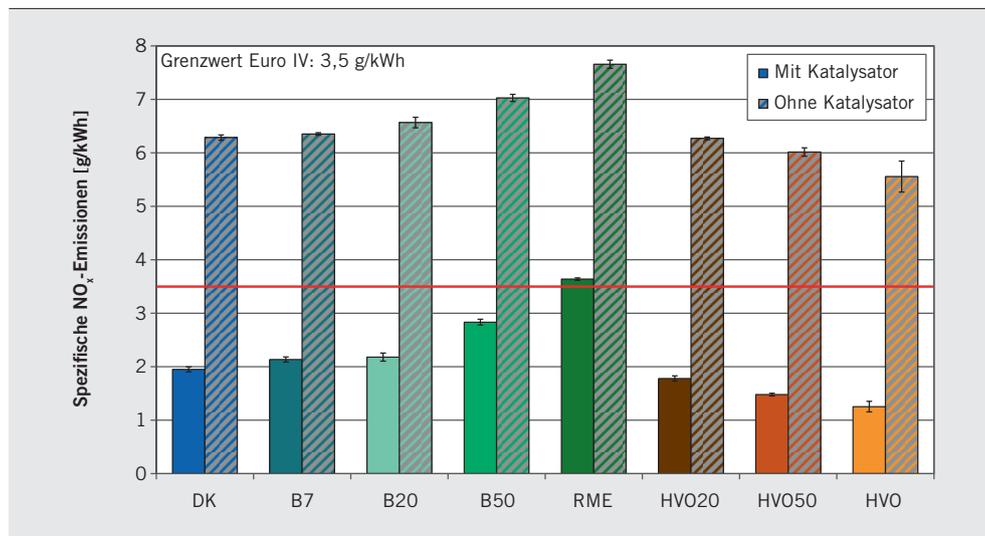
Grenzwerte überschritten haben. Andererseits musste der Motor mit ausreichender Last betrieben werden. Durch die Vorgabe einer Mindestlast wurde gewährleistet, dass am Katalysator Stickoxide zur Reduktion zur Verfügung stehen. Bei niedrigen Temperaturen sind die Umsetzungsraten des Systems nur gering [4, 5]. Um eine vollständige Umwandlung des Harnstoffs in Ammoniak zu gewährleisten und die Bildung von Ablagerungen von Harnstoff oder die Reaktion zu Nitraten zu verhindern, musste daher der Eingang des Katalysators auf über 250 °C und der Ausgang auf über 200 °C aufgeheizt sein [6]. Erst wenn diese beiden Bedingungen erfüllt waren, erfolgte die Freigabe und damit die Dosierung der Harnstofflösung. Daher wurden die Katalysatortemperaturen, die bei RME-Beimischung um wenige °C geringer ausfallen, betrachtet. Diesbezüglich war entscheidend, dass die über den Testzyklus dosierten AdBlue-Massen im Rahmen der Standardabweichung nicht voneinander zu unterscheiden waren.

2.3 ANALYTIK

Die Messung der limitierten und nicht limitierten Abgasbestandteile erfolgte bei zwei verschiedenen Betriebsarten. Zum einen fanden Untersuchungen im Normalbetrieb und zum anderen mit abgeschalteter AdBlue-Dosierung statt. Um Reaktionen an den katalytischen Materialien im Katalysator ausschließen zu können, wurde das Abgas für die Messungen ohne Katalysator (mit oK bezeichnet) über einen Schalldämpfer zur Messtechnik geleitet. Das Abgasnachbehandlungssystem mit Probenahmestelle ist in ❷ dargestellt. Für die Bestimmung der limitierten gasförmigen Abgasbestandteile wurde eine auf 190 °C beheizte Entnahmeleitung mit Vorfilter zur Rußabscheidung verwendet. Die Stickoxide



❷ Darstellung des Abgasnachbehandlungssystems mit Probenahmestelle



③ Spezifische NO_x-Emissionen von Biodiesel- und HVO-Mischungen im ETC-Test

wurden mit einem Chemilumineszenz-Detektor des Typs CLD 700 EL ht von EcoPhysics, die Kohlenwasserstoffe mit einem Gasanalysator mit Flammen-Ionisationsdetektor des Typs RS 55-T von Ratfish und das Kohlenstoffmonoxid mit nicht dispersem Infrarotlicht im BA5000-Gasanalysator von Bühler Technologies bestimmt. Die Analyse der Partikelmasse erfolgte durch Abscheidung und Wägung auf PTFE-beschichteten Borosilikatfiltern des Typs Emfab TX40HI20-WW von Pall. Vor der Wägung wurden die Filter jeweils für 24 h in einer Klimakammer bei 22 ± 1 °C und 45 ± 8 % Luftfeuchtigkeit konditioniert. Vor der Probenahme wurde das Abgas durch einen Verdünnungstunnel auf unter 51,7 °C abgekühlt. Die Beprobung für die Untersuchung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) und der Mutagenität erfolgte mit einem konstanten Abgasstrom von 25 l/min aus dem unverdünnten Abgas über einen Dimrothkühler und einen Intensivkühler mit einer Temperatur von -15 °C. Das in den Kühlern abgeschiedene Kondensat wurde mit Methanol für die spätere Analyse in einen Rundkolben gespült. Nach dem zweiten Kühler wurde dann die Partikelfraktion auf mit PTFE-beschichteten Glasfaserfiltern (70 mm) des Typs TA60A20 von Pall abgeschieden. Nach der Extraktion der Partikulate wurden sämtliche Mutagenitätsproben in Dimethylsulfoxid (DMSO) umgelöst und anschließend im Ames-Test [7, 8] auf ihre Mutagenität untersucht. Die PAK-Proben wurden mit einer HPLC mit Fluoreszenzdetektor des Typs L-2480 von VWR/Hitachi analysiert.

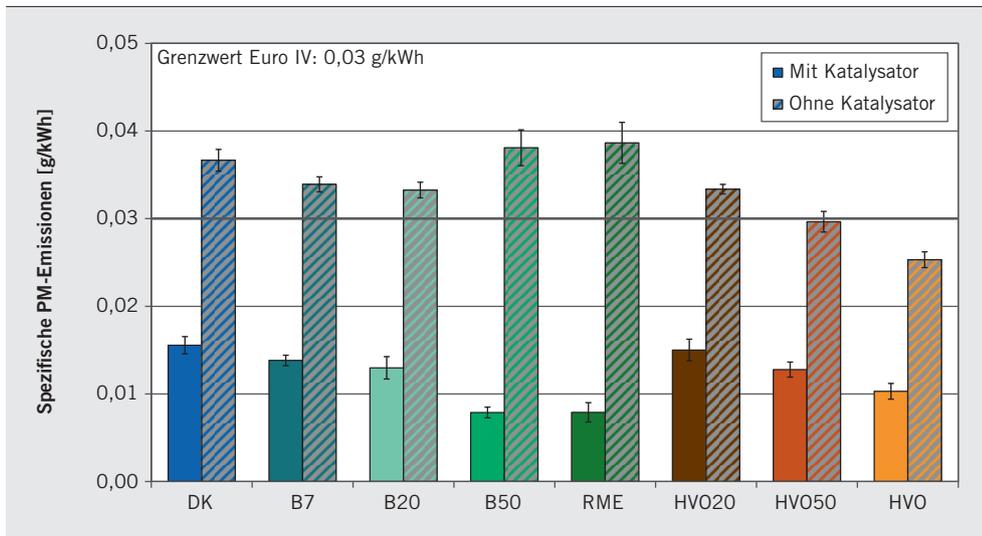
3 ERGEBNISSE

Die hier dargestellten Messreihen enthalten zum einen die Reinkraftstoffe DK und RME sowie Mischungen (Blends) der Typen B7, B20 und B50 aus diesen Komponenten und zum anderen HVO und dessen Mischungen HVO20 und HVO50 mit DK. Bei den Messreihen wurden sowohl die limitierten Emissionen aller Kraftstoffe als auch die Mutagenität von Partikulat und Kondensat des Abgases der reinen Kraftstoffe und der 20%-Mischungen untersucht. So sollte ein möglichst umfangreicher Überblick über die Emissionen und den Einfluss des Katalysators gegeben werden.

Als Erstes erfolgt die Betrachtung der Stickoxidemissionen, die in ③ dargestellt sind. Im Rohabgas zeigen sich deutlich höhere Stickoxidemissionen zwischen 5 und 8 g/kWh. Dabei steigen die Werte wie schon aus der Literatur bekannt [9] vom DK bis hin zum RME mit Erhöhung des Biodieselanteils kontinuierlich an. Durch die Beimischung von HVO lässt sich ein gegenläufiger Effekt erkennen. Vergleicht man die Messungen des Rohabgases mit denen nach dem SCR-Katalysator, so wird deutlich, dass die prozentualen Unterschiede zwischen DK und RME im nachbehandelten Abgas größer waren als im Rohabgas. So erfolgte für RME eine Umsetzung von circa 50% der NO_x-Emissionen. Bei DK hingegen wurden fast 70% der Stickoxide umgewandelt. Der Unterschied der dosierten Harnstoffmasse für die beiden Kraftstoffe lag unter 5%.

	ADBLUE [g/TEST]	AMMONIAK [mol/TEST]	STICKOXIDE OHNE KATALYSATOR [mol/TEST]	DURCH AMMONIAK NICHT UMSETZBARE STICKOXIDE [mol/TEST]
DK	243	2,63	5,69	3,06
B7	244	2,64	5,76	3,12
B20	243	2,63	5,89	3,26
B50	237	2,57	6,22	3,65
RME	235	2,54	6,85	4,31
HVO20	245	2,65	5,62	2,97
HVO50	242	2,62	5,37	2,75
HVO	244	2,63	4,88	2,25

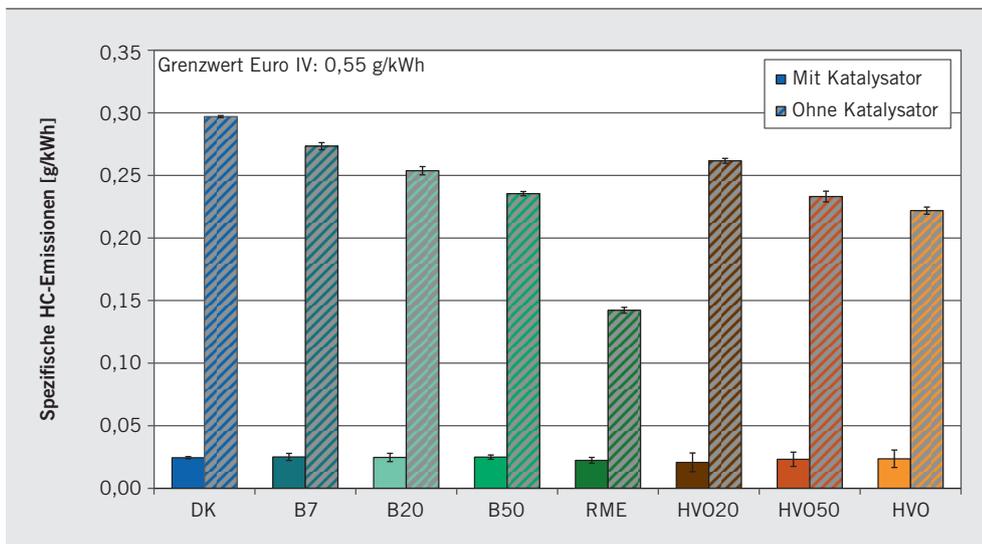
④ Einfluss der AdBlue-Dosierung auf die Umsetzung der Stickoxide



5 Spezifische Partikelmasse-Emissionen von Biodiesel- und HVO-Mischungen im ETC-Test

Betrachtet man die stöchiometrischen Verhältnisse bei der Umsetzung der Stickoxide, so wird der Vorgang deutlicher. Aus der AdBlue-Dosierung ergeben sich die in 4 aufgeführten Ammoniakmassen im Testzyklus der einzelnen Kraftstoffe. Es lässt sich klar erkennen, dass hier aufgrund der erhöhten Stickoxidemissionen bei Einsatz von Biodiesel der Anteil der nicht umsetzbaren Stickoxide ansteigt. Für HVO hingegen zeigen sich die Vorteile der geringeren Rohemissionen mit nur 2,25 mol nicht umsetzbarem NO_x im ETC-Test. Die Berechnung basiert auf den Rohemissionen der Kraftstoffe und den dosierten AdBlue-Massen. Die geringeren Umsetzungsraten beim Motorbetrieb mit RME entstanden somit durch die zur Verfügung gestellte Ammoniakmenge, da die höheren Stickoxidemissionen nicht mehr reduziert werden konnten. Dieses Problem ließe sich nur durch eine Anpassung der Dosiermenge in Abhängigkeit von der Kraftstoffzusammensetzung lösen. Dies könnte entweder durch eine Bestimmung der Kraftstoffzusammensetzung oder durch eine Regelung der Dosierung anhand der NO_x-Emissionen erfolgen.

Betrachtet man die Partikelmasse-Emissionen in 5, so ist klar ersichtlich, dass die Beimischung von HVO oder von 7% beziehungsweise 20% RME zu einem Rückgang der Partikelmasse-Emissionen führte. Für höhere Beimischungen erfolgte dann ein Anstieg der Partikelmasse-Emission im Rohabgas, der für reinen RME mit 0,039 g/kWh die Emission des DK um 0,005 g/kWh überstieg. Im entscheidenden nachbehandelten Abgas stellte sich die Situation jedoch vollkommen anders dar. Hier zeigten die B50-Mischung und RME die niedrigsten Emissionen und auch für die geringeren Beimischungen waren bereits Emissionsrückgänge messbar. Der leichte Nachteil von B50 und RME bezüglich der Partikelmasse im Rohabgas wurde also vom Katalysator überkompensiert. Diese erhöhten Umsatzraten der Partikelmasse lassen sich durch die Zusammensetzung der Partikel erklären, da sie bei RME zu einem größeren Teil aus unverbranntem Kraftstoff bestehen, der vom Katalysator umgesetzt werden kann [10]. Die HVO-Beimischung führte auch im nachbehandelten Abgas zu einem Emissionsrückgang, wobei hier eine Beimischung von 50% nötig war,



6 Spezifische HC-Emissionen von Biodiesel- und HVO-Mischungen im ETC-Test

NAME	ANZAHL DER RINGE	VERWENDETE ABKÜRZUNG
Fluoranthen	4	Fla
Pyren	4	Pyr
Benz[a]anthracen	4	BaA
Chrysen	4	Chr
Benzo[b]fluoranthen	5	BbFla
Benzo[k]fluoranthen	5	BkFla
Benzo[a]pyren	5	BaPyr
Benzo[ghi]perylen	6	BPer
Indeno[1,2,3-cd]pyren	6	IPyr

7 Liste der aus dem Abgas bestimmten PAK

um den Partikelmassewert von 0,013 g/kWh der B20-Mischung zu unterschreiten. Der emissionsmindernde Einfluss auf die Partikelmasse ist also bei RME deutlich ausgeprägter als bei HVO.

Auf die Kohlenstoffmonoxid-Emissionen zeigte der SCR-Katalysator nur geringen Einfluss, sodass sich keine signifikanten Unterschiede zwischen dem Rohabgas und dem nachbehandelten Abgas feststellen ließen. Erst in Verbindung mit einem Oxidationskatalysator, der häufig gemeinsam mit dem SCR-Katalysator zur Verringerung des Ammoniakschlupfs eingesetzt wird, würde sich dieses Verhalten ändern [11]. Einen sehr deutlichen Einfluss hingegen zeigte die Beimischung von RME, sodass die bei 1,5 g/kWh liegende Emission des Dieselkraftstoffs bis hin zu reinem RME stetig bis auf unter 0,8 g/kWh gesenkt werden konnte.

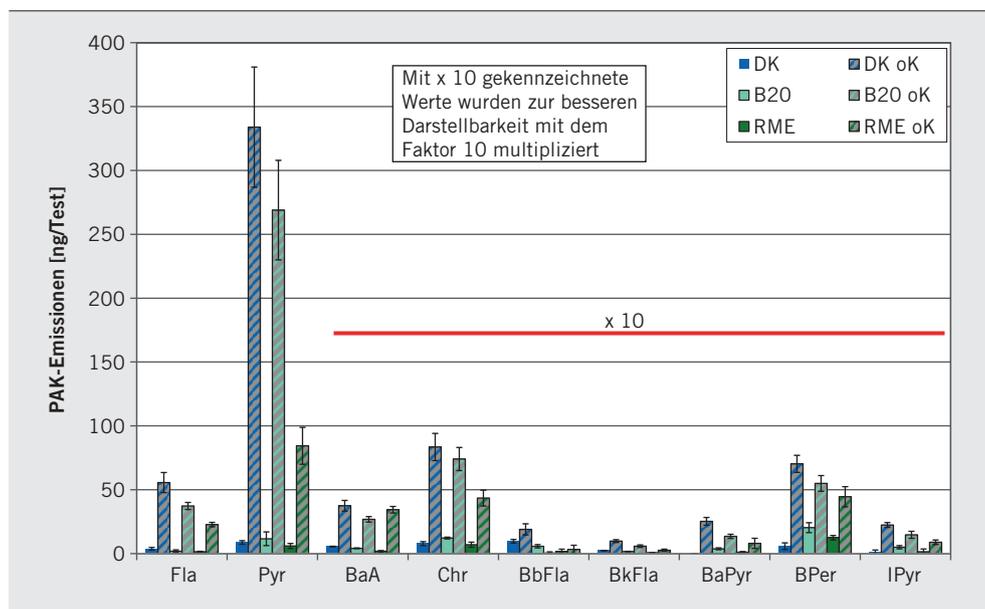
Anders als bei den Kohlenstoffmonoxid-Emissionen zeigt sich in 6 der massive Einfluss des SCR-Katalysators auf die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen. In den Rohabgasen fanden sich noch deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen untersuchten Kraftstoffen. So nahmen die HC-Emissionen von DK mit fast 0,3 g/kWh bis zum RME um circa 50% ab und auch durch die HVO-Beimischung war ein klarer Rückgang zu verzeichnen. Für die nachbehandelten Abgase zeigte sich allerdings ein anderes Verhalten. Hier lagen die

Emissionen aller Kraftstoffe auf dem gleichen Niveau. Dies lässt sich mit der nahezu vollständigen Umsetzung von Kohlenwasserstoffen am SCR-Katalysator begründen, sodass im Abgas dann nur noch wenige ppm an HC-Emissionen messbar waren. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Kraftstoffen im Rahmen der Messgenauigkeit war somit nicht mehr möglich. Dieses Verhalten der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen durch auf Vanadiumoxid basierenden SCR-Katalysatoren findet sich auch in der Literatur [11].

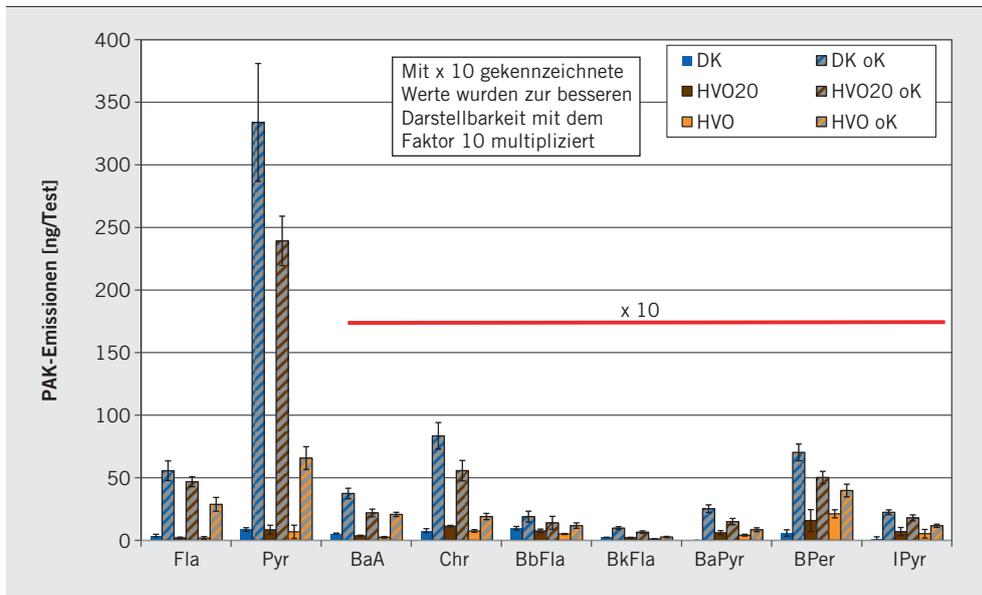
Zusätzlich zu den für Euro-IV-Motoren limitierten Abgaskomponenten erfolgte bei den Prüfläufen auch eine Analyse der erst mit der Euro-VI-Norm auf 10 ppm limitierten Ammoniakemission. Bei der Größenordnung der Messergebnisse von 0,1 bis 0,2 ppm wurde deutlich, dass die Emissionen des Prüfmotors sehr weit unterhalb dieses Grenzwerts lagen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen lagen im Bereich der Schwankung der Kalibrierung beziehungsweise in der Schwankungsbreite des Kalibriergases (20,7 ppm ± 0,7 ppm). Die geringen Ammoniakemissionen lassen sich auf die geringen dosierten Ammoniakmassenströme zurückführen. Zur Freigabe der Dosierung waren mit 250 °C sehr hohe Katalysatortemperaturen erforderlich, was eine nahezu vollständige Nutzung des unterstöchiometrisch dosierten Ammoniaks ermöglichte.

Neben den limitierten Emissionen erfolgte auch eine Untersuchung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Mutagenität von Partikulat und Kondensat des Abgases. Im Rahmen der PAK-Analysen wurden 15 der 16 von der EPA als besonders relevant eingestuft Stoffe untersucht, wobei nur für die in 7 aufgeführten Verbindungen messbare Konzentrationen auftraten. Sowohl die Beimischung von RME, 8, als auch die von HVO, 9, führte zu einem Rückgang der PAK-Emissionen. Genau wie auch schon bei den Gesamtkohlenwasserstoffen war durch den Katalysator bezüglich der PAK ein deutlicher Emissionsrückgang sichtbar, der den Einfluss der unterschiedlichen Kraftstoffe deutlich überstieg. Somit waren im nachbehandelten Abgas keine signifikanten Unterschiede zwischen den geprüften Kraftstoffen mehr feststellbar.

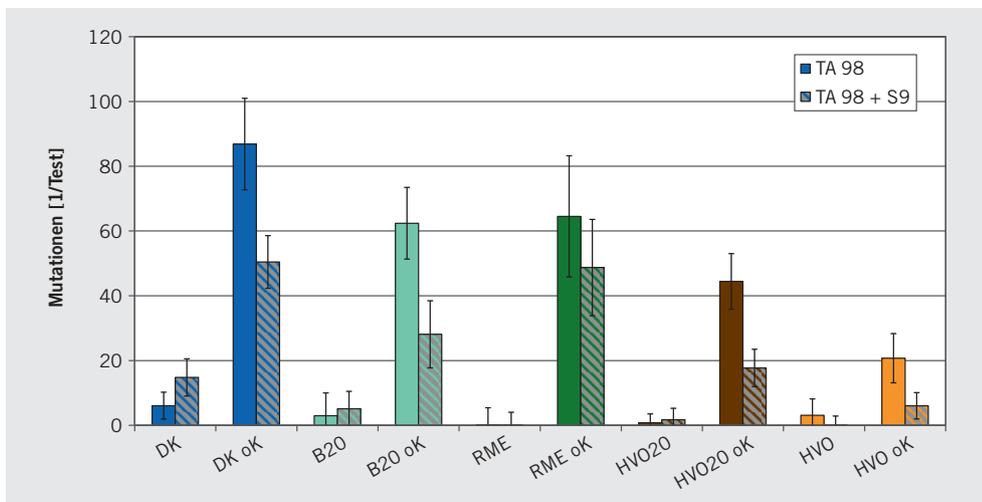
Die Ergebnisse der Mutagenitätsmessung zeigten, dass durch die Verwendung des SCR-Katalysators ebenfalls ein starker Rück-



8 PAK-Emissionen von RME-Mischungen im ETC-Test



9 PAK-Emissionen von HVO-Mischungen im ETC-Test



10 Vergleich der Mutagenität der Partikulate von DK, RME, HVO und deren Mischungen

gang der Mutagenität erreicht wurde. Sowohl die Partikelfraktion, 10, als auch das Kondensat des Abgases führten bei Einsatz des SCR-Katalysators zu einer deutlich verringerten Anzahl von Mutationen im Ames-Test. Weiterhin zeigten die biogenen Kraftstoffe und deren Mischungen bereits im Rohabgas eine verringerte Anzahl von Mutationen, wobei die Kraftstoffe mit HVO deutlich niedrigere Ergebnisse lieferten als die mit RME. Entgegen früheren Messungen [12] ließ sich mit dem hier verwendeten Motor kein Maximum der Mutagenität für die B20-Mischung nachweisen. Dies könnte durch Weiterentwicklungen im Bereich der Kraftstofffilter und die daraus resultierende Abscheidung von Oligomeren aus dem RME begründet sein. Abschließend lässt sich sagen, dass im nachbehandelten Abgas nur noch für DK als Kraftstoff ein minimales mutagenes Potenzial im Ames-Test nachweisbar war.

4 ZUSAMMENFASSUNG

Bezüglich der Biodieselbeimischung ergab sich für den untersuchten Nfz-Motor mit SCR-Katalysator der bekannte Trend eines Stickoxidanstiegs mit steigender Biodieselskonzentration, wobei dieser Anstieg im Rohabgas durch die auf Dieselkraftstoff angepasste Ammoniakdosierung auch vollständig im nachbehandelten Abgas zu finden war. Für HVO hingegen fand sich ein gegenläufiges Verhalten sowohl vor als auch nach dem Katalysator. Sowohl die RME- als auch HVO-Beimischung führten zu einem Rückgang der emittierten Partikelmasse und des CO. Bezüglich der HC-Emissionen ließen sich aufgrund der großen Umsatzraten des SCR-Katalysators im nachbehandelten Abgas keine Unterschiede zwischen den einzelnen Kraftstoffen mehr feststellen. Auch die

Mutagenität in Partikulat und Kondensat des Abgases ging mit der Beimischung der beiden biogenen Komponenten deutlich zurück. Nach dem Katalysator war sie jedoch derart gering, dass nur für reinen Dieselmotorkraftstoff noch ein mutagenes Potenzial messbar war.

LITERATURHINWEISE

[1] N. N.: BioKraft QuG – Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz (2006), BT-Drs 16/2709
 [2] N. N.: Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rats vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG (2009)
 [3] Winkler, M.; Wittrock, M.; Knuth, H.: Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen an DEUTZ AGRI POWER-Motoren der Emissionsstufe EU COM III B mit SCR-System zur Freigabe von Biodiesel. In: Abschlussbericht zum UFOP-Förderprojekt, Nr. 540/103 (2013)
 [4] Ishii, H.; Suzuki, H.; Hori, S.; Goto, Y.: Emission Characteristics of a Urea SCR System under the NO_x Level of Japanese 2009 Emission Regulation. In: SAE Technical Paper, 2007-01-3996
 [5] Murata, M.; Tokui, S.; Watanabe, S.; Daisho, Y.; Suzuki, H.; Ishii, H.: Improvement of NO_x Reduction Rate of Urea-SCR System by NH₃ Adsorption Quantity Control. In: SAE Technical Paper 2008-01-2498

[6] Chi, J.: Control Challenges for Optimal NO_x Conversion Efficiency from SCR Aftertreatment Systems. In: SAE Technical Paper 2009-01-0905
 [7] Ames, B. N.; Lee, F. D.; Durston, W. E.: An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. In: Proceedings National Academic Science USA (1973), Nr. 70, S. 782-786
 [8] Ames, B. N.; McCann, J.; Yamasaki, E.: Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. In: Mutation Resistance (1975), Nr. 31, S. 347-363
 [9] Lapuerta, M.; Armas, O.; Rodriguez-Fernandez, J.: Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. In: Progress in Energy and Combustion Science (2008), Nr. 34, S. 198-223
 [10] Westphal, G. A.; Krahl, J.; Munack, A.; Ruschel, Y.; Schröder, O.; Hallier, E.; Bruning, T.; Bünger, J.: Mutagenicity of diesel engine exhaust is eliminated in the gas phase by an oxidation catalyst but only slightly reduced in the particle-phase. In: Environmental Science & Technology (2012), Nr. 46, S. 6417-6424
 [11] Gekas, I.; Gabriellson, P.; Johansen, K.; Nyengaard, L.; Lund, T.: Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. In: SAE Technical Paper, 2002-01-0289
 [12] Gekas, I.; Vressner, A.; Johansen, K.: NO_x Reduction of V-SCR Catalyst in SCR/DOC/DPF Configuration Targeting Euro VI Limits from High Engine NO_x Levels. In: SAE Technical Paper 2009-01-0626
 [13] Krahl, J.; Munack, A.; Bünger, J.; Schröder, O.; Ruschel, Y.: Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. In: SAE Technical Paper 2008-01-2508

AUTHORS



**DIPL.-ING. (FH)
CHRISTOPH PABST**

was Researcher at the Thünen Institute of Agricultural Technology in Braunschweig (Germany).



**PROF. DR.
AXEL MUNACK**

is Managing Director of the Thünen Institute of Agricultural Technology in Braunschweig (Germany).



**PROF. DR.
JÜRGEN BÜNKER**

is Vice Director of the Institute for Prevention and Occupational Medicine of the German Social Accident Insurance (IPA) of the Ruhr University Bochum (Germany).

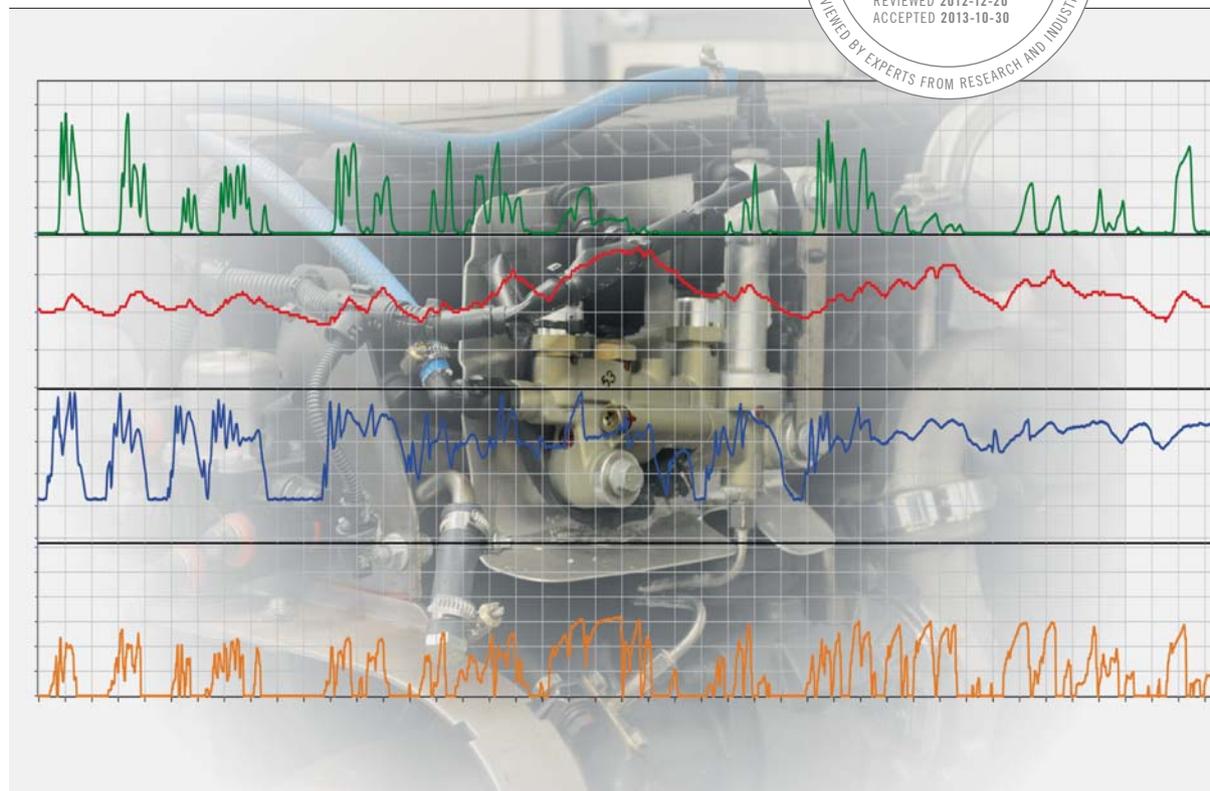


**PROF. DR.
JÜRGEN KRAHL**

is Vice President of the Coburg University and Spokesman of the Board of the Technology Transfer Center Automotive of the Coburg University (Germany).

EMISSIONS OF BIOFUEL BLENDS USED IN ENGINES WITH SCR CATALYST

The addition of bio-components to fossil diesel fuel is mandatory by law. The use of different components and the composition of fuel in view of future technology and emission limits are under permanent development. At this reason, the influences of biofuel mixtures on the emissions of a heavy duty engine with SCR catalyst were studied at the Thünen Institute of Agricultural Technology. The regulated emissions as well as the polycyclic aromatic hydrocarbons and the mutagenicity of the exhaust gas were analysed both in the raw and treated exhaust.



1	MOTIVATION
2	MATERIAL AND METHODS
3	RESULTS
4	SUMMARY

1 MOTIVATION

To raise the percentage of renewable energy, to decrease the dependency on crude oil and to reduce the CO₂ emissions the addition of bio-components to fossil fuel is requested by the government. At present, for diesel fuel a quota of 7% biodiesel is valid in Germany [1]. For 2020, a renewable percentage of 10% of transport fuel is mandated by the European Union [2], thus an increase of the biofuel content is necessary. Therefore tests to increase the amount of bio-components were carried out at the Thünen Institute of Agricultural Technology. Objective of the research at the heavy duty engine OM 904 LA from Mercedes-Benz applied for series-production with map-controlled SCR exhaust gas aftertreatment was the investigation of influences by increased biofuel content on the emissions. The regulated emissions, polycyclic aromatic hydrocarbons and the mutagenicity of the exhaust gas were determined. Also, engine manufacturers, mainly in the agricultural sector, are working on the use of high biofuel contents in some motors [3]. There the influences of different fuel compositions without changing the application are of great importance. In this project, blends of legislative fuel CEC RF-06-03 (DF) and rapeseed oil methyl ester (RME) as well as blends of the legislative fuel and hydrotreated vegetable oil (HVO) were used for the testing. Additionally the pure fuels were tested for comparison.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 TEST ENGINE

The measurements were carried out at the engine test-bench of the Thünen Institute of Agricultural Technology. The used engine was the heavy duty engine OM 904 LA. It was equipped with a vanadium based SCR catalyst for reduction of nitrogen oxides. The elementary data of the engine are shown in ❶. An AVL dynamometer DynoRoad 208/3,5SL connected to the engine adjusted the load levels of the European Transient Cycle (ETC) test. The load levels of the test cycle were controlled with respect to speed and torque in intervals of one second. Thus, it could be ensured that the test runs have the same power regardless of the fuel. The fuel consumption increases according to the lower energy content of RME and decreases due to the higher energy content of HVO.

2.2 EXHAUST GAS AFTERTREATMENT

The nitrogen oxides in the exhaust gas are converted by the use of a 32.5% aqueous urea solution (AdBlue) on their way through the vanadium based SCR catalyst. The urea is dosed directly into the exhaust pipe. After the decomposition of urea the formed ammonia reduces the nitrogen oxides at the catalyst. The operation of the system and the adjustment of the added amount of urea are carried out by an electronic control unit. For the start of dosing several conditions had to be fulfilled. On the one hand the temperature at the beginning and at the end of the catalyst had to exceed some predefined limit values. On the other hand the engine had to reach an

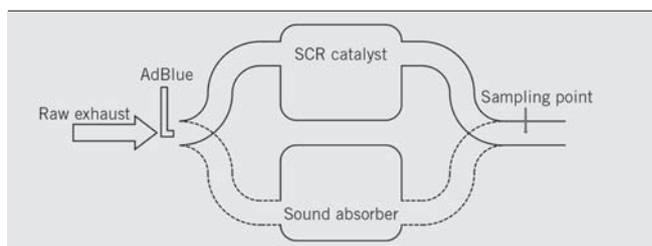
CYLINDER STROKE	130 mm
CYLINDER BORE	102 mm
NUMBER OF CYLINDERS	4
CAPACITY	4250 cc
NOMINAL SPEED	2200 rpm
RATED POWER	130 kW
MAXIMUM TORQUE	675 Nm at 1200 to 1600 rpm
EXHAUST AFTER-TREATMENT	Vanadium-based SCR catalyst
EXHAUST GAS STANDARD	Euro IV

❶ Technical data of the test engine OM 904 LA

adequate load. With this minimum load it was guaranteed that nitrogen oxides were present at the catalyst and could be reduced by the metered ammonia. At low temperatures, the conversion of the treatment system is very small [4, 5]. In order to ensure complete conversion of urea into ammonia and to prevent the formation of deposits from the reaction of urea or nitrates, the catalyst had to reach a minimum temperature of 250 °C at its entry and of 200 °C at the exit [6]. The metering was started only if these conditions were achieved. Therefore, those catalyst temperatures were considered, which are by a few °C lower in case of RME. Regarding to this it was of vital importance that the dosed AdBlue masses over the test cycle were indistinguishable from each other within the standard deviation.

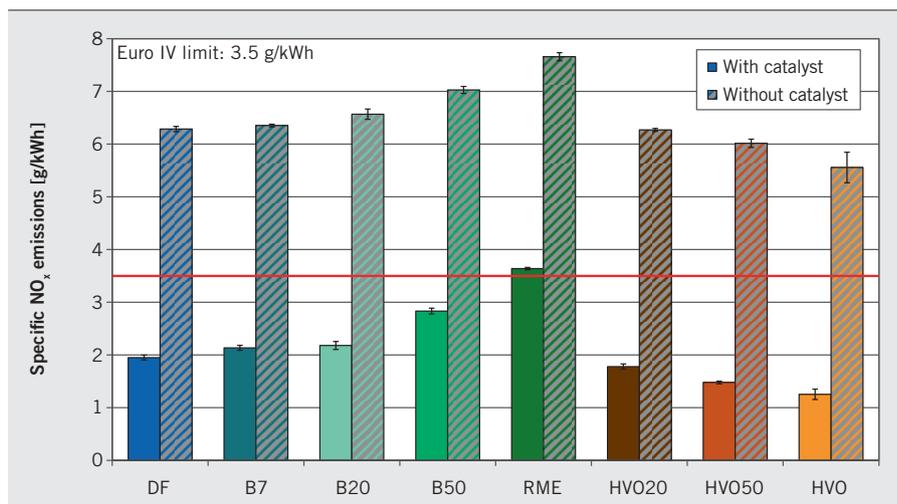
2.3 ANALYTICS

The measurement of legally regulated and non-regulated emissions was performed at two different operating conditions. The first condition was the standard engine configuration and the second one was under disabled AdBlue dosing. To avoid interaction between the reactive material of the catalyst and the untreated exhaust gas during the measurement with disabled dosing a simple silencer was used instead of the SCR system. The exhaust aftertreatment system with sampling point is shown in ❷. The results of the tests without catalyst are named no catalyst (nC). For the determination of the limited gaseous exhaust gas components a heated sample line at 190 °C was used. It was equipped with a pre-filter for soot separation to avoid its penetration into the instruments. The nitrogen oxides were measured using a chemiluminescence detector of the type CLD 700 EL ht from EcoPhysics, the hydrocarbons with a gas analyser equipped with a flame ionisation detector of the type RS 55-T from Ratfisch and the carbon monoxide with non disperse infrared light in a BA5000 gas analyser from Bühler Technologies. The analysis of the particles was performed by deposition on PTFE coated Borosilicat filters of the type Emfab TX40HI20-WW from Pall. Before weighing, the filters were conditioned for 24 h in a climatic chamber at 22 ± 1 °C and 45 ± 8% humidity. Before sampling the exhaust gas



❷ Illustration of the exhaust gas aftertreatment system with sampling point

③ Specific NO_x emissions of biodiesel and HVO blends in the ETC test



	ADBLUE [g/H]	AMMONIA [mol/TEST]	NITROGEN OXIDES [mol/TEST]	STOICHIOMETRICALLY NOT REDUCABLE NITROGEN OXIDES [mol/TEST]
DK	243	2.63	5.69	3.06
B7	244	2.64	5.76	3.12
B20	243	2.63	5.89	3.26
B50	237	2.57	6.22	3.65
RME	235	2.54	6.85	4.31
HVO20	245	2.65	5.62	2.97
HVO50	242	2.62	5.37	2.75
HVO	244	2.63	4.88	2.25

④ Effect of AdBlue dosing on the conversion of nitrogen oxides

was cooled by a dilution tunnel to temperatures below 51.7 °C. The samples for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and mutagenicity were taken with constant exhaust gas flow of 25 l/min from the raw exhaust gas via a Dimroth condenser and a coil condenser with a temperature of -15 °C. The deposited condensate was rinsed from the cooler with methanol into a round bottom flask for subsequent analysis. Behind the second condenser the particle fraction was deposited on PTFE-coated glass fibre filters (70 mm) of the type TA60A20 from Pall. After extraction of the particulates all mutagenicity samples were redissolved in dimethylsulfoxide (DMSO). Then they were tested for mutagenicity in the Ames test [7, 8]. The PAH were analysed by feeding the extracted samples into an HPLC with fluorescence detector of the type L-2480 from VWR/Hitachi.

3 RESULTS

The measurements presented here include firstly the pure fuels DF and RME and B7, B20 and B50 blends of these components and secondly HVO and its HVO20 and HVO50 blends with diesel fuel. In the series of measurements, both the limited emissions of all fuels and the mutagenicity and PAH content of the exhaust particulate and condensate of pure fuel and the 20% blends were investigated. Thus, a comprehensive as possible overview of the emissions and the influences of the catalyst should be achieved.

First is the consideration of the nitrogen oxide emissions. The results of the measurements are summarised in ③. Both the measurements of the raw exhaust gas without the use of the catalyst as well as the after-treated exhaust gas are shown. The nitrogen oxide

emissions in the raw exhaust gas show significantly higher results between 5 g/kWh and 8 g/kWh. The values rise, as already known from the literature [9], from DF up to RME almost linearly with increasing biodiesel content. By blending with HVO the opposite effect of a nitrogen oxide decrease can be observed. When comparing the measurements of the raw exhaust gas with those after passing the SCR catalytic converter, it is obvious that the percentage differences between DF and RME in the post-treated exhaust gas were greater than in the raw gas. For RME a conversion of about 50% of NO_x emissions was determined. In contrast, with DF almost 70% of the nitrogen oxides were converted. The difference between the metered urea masses for the two fuels was below 5%.

By looking at the stoichiometric ratios for the conversion of nitrogen oxides, the process becomes clearer. The amounts of ammonia resulting from the AdBlue dosing in the test cycles of the different fuels are listed in ④. It can be clearly seen that the percentage of non-convertible nitrogen oxides increases because of the increased nitrogen oxide emissions from the use of biodiesel. However, for HVO the benefits of lower raw emissions are shown with only 2.25 mol of non-reducible NO_x in the ETC test. The calculation is based on the raw emissions of the fuels and the dosing of AdBlue masses. The lower conversion rates during engine operation with RME emerged because of the available amount of ammonia. The higher nitrogen oxide emissions could then no longer be reduced, and consequently showed up in the after-treated exhaust. This problem could be solved only by adaptation of the dosage according to the fuel. This could be done either by a determination of the fuel composition, or by controlling the dosage based on the NO_x emissions.

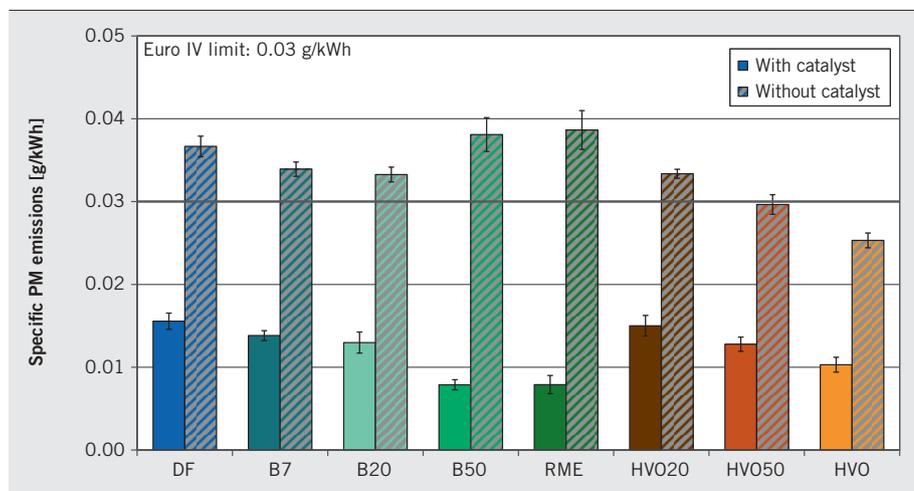
Looking at the particulate matter emissions in 5, it is clear that the particulate limit of 0.03 g/kWh in the raw exhaust gas was only met by HVO50 and pure HVO. The addition of HVO or of 7 and 20% RME led to a decrease of particulate matter emissions. For higher blending of RME an increase in particulate matter emissions in the raw exhaust gas was found. For pure RME with 0.039 g/kWh the particulate matter exceeded the emission of DF by 0.005 g/kWh. In the after-treated exhaust, which is crucial for the certification of the engine, the situation was completely different. Here the B50 blend and RME showed the lowest emissions and also for the lower addition of RME, measurable emission reductions were detected. The slight drawback of B50 and RME with respect to particle mass in the raw exhaust gas was thus more than compensated by the catalyst. This increased turnover rates of the particulate matter can be explained by the composition of the particles. With RME a larger portion of unburned fuel is part of the particulate matter, which can be converted by the catalyst [10]. The HVO incorporation also resulted in an after-treated exhaust emission reduction. Here a blend of 50% was required to obtain a smaller result than the particulate matter value of 0.013 g/kWh of the B20 blend. The impact on the decrease of particulate matter is thus far more pronounced with RME than with HVO.

The SCR catalyst showed only little impact on the carbon monoxide emissions. No significant differences between the raw and the

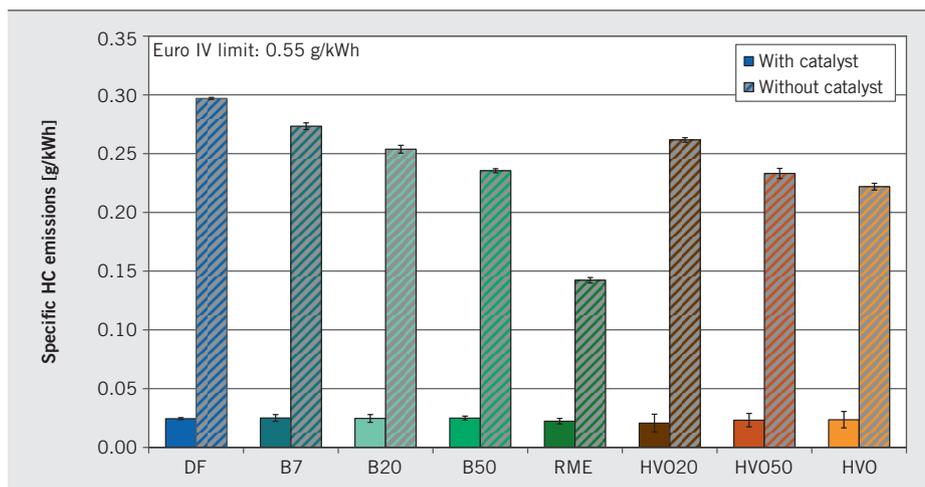
after-treated exhaust gas could be identified. Only in conjunction with an oxidation catalyst, which is often used together with the SCR catalytic converter, a change in CO emissions could be expected [11]. The oxidation catalyst in the SCR system is typically used to reduce the ammonia slip. However, the admixture of RME showed a very significant influence. Starting from 1.5 g/kWh CO emission of diesel fuel a reduction could be observed until for pure RME a value below 0.8 g/kWh was obtained.

Unlike for the carbon monoxide emissions, the massive influence of the SCR catalyst for the conversion of hydrocarbons can be seen in 6. In the raw exhaust gas there were still significant differences among the investigated fuels. Thus, the HC emissions of almost 0.3 g/kWh for DF could be decreased with RME by about 50%. Also the admixing of HVO led to a clear decline. However, the after-treated exhaust gases showed different behaviour. Here, emissions from all fuels were at the same level. This can be explained by the almost complete conversion of hydrocarbons at the SCR catalyst. In the exhaust gas only a few ppm of HC emissions were measured and a distinction between the different fuels was no longer possible within the measurement accuracy. This behaviour of the conversion of hydrocarbons by vanadium based SCR catalysts can also be found in the literature [11].

In addition to the analysis of the exhaust components according to the Euro IV regulations, during the test runs also an analysis of the



5 Specific particulate matter emissions of biodiesel and HVO blends in the ETC test



6 Specific HC emissions of biodiesel and HVO blends in the ETC

NAME	NUMBER OF RINGS	UTILISED ABBREVIATION
Fluoranthene	4	Fla
Pyrene	4	Pyr
Benz[a]anthracene	4	BaA
Chrysene	4	Chr
Benzo[b]fluoranthene	5	BbFla
Benzo[k]fluoranthene	5	BkFla
Benzo[a]pyrene	5	BaPyr
Benzo[ghi]perylene	6	BPer
Indeno[1,2,3-cd] yrene	6	IPyr

7 List of PAH determined from the exhaust gas

ammonia emission was conducted. This will be limited to 10 ppm for Euro VI engines. In view of the obtained measurement results of 0.1 to 0.2 ppm it can be stated that the emissions of the engine under test were very far below this limit. The differences among the measurements of the different fuels were in the range of variation of the calibration or in the range of variation of the calibration gas (20.7 ppm ± 0.7 ppm). The low ammonia emissions can be attributed to the low-dose ammonia mass flows. To release the dosing, very high catalyst temperatures of 250 °C were required, allowing an almost complete use of the sub-stoichiometrically metered ammonia.

In addition to the limited emissions also a study of polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity of particulate and condensate of the exhaust gas was conducted. Within the PAH analysis 15 out of the 16 substances were examined, which are classified as particularly relevant by the EPA. However, only for the compounds listed in 7 measurable concentrations were detected. Both the admixture of RME, 8, and the results of HVO, 9, led to a reduction in PAH emissions. With respect to the PAH emissions, the catalyst caused a clear decline of the emissions which outnumbered the influence of the different fuels – this is comparable to the effect already observed for the total hydrocarbons. Thus, in the after-treated exhaust gas no significant differences among the tested fuels can be detected.

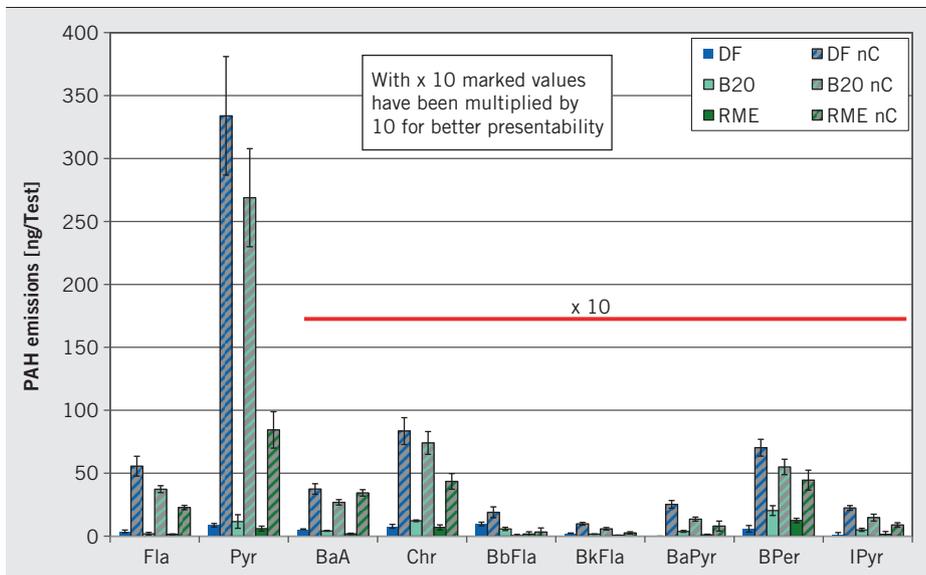
The results of the measurements of mutagenicity show that by the use of the SCR catalyst also a strong decrease was reached. The particle fraction, 10, and the condensate of the exhaust gas with use of the SCR catalyst led to a significantly reduced number of mutations in the Ames test. Furthermore, biogenic fuels and their blends showed already in the raw exhaust gas a reduced number of mutations. The HVO fuels exhibited significantly lower results than RME. Contrary to earlier measurements at other engines [12], with the used engine no maximum of mutagenicity for the B20 blend could be detected. This could be due to further developments in the area of fuel filters and the resulting deposition of oligomers from the RME. It can be concluded that in the Ames tests with after-treated exhaust only for DF a minimal mutagenic potential could be detected.

4 SUMMARY

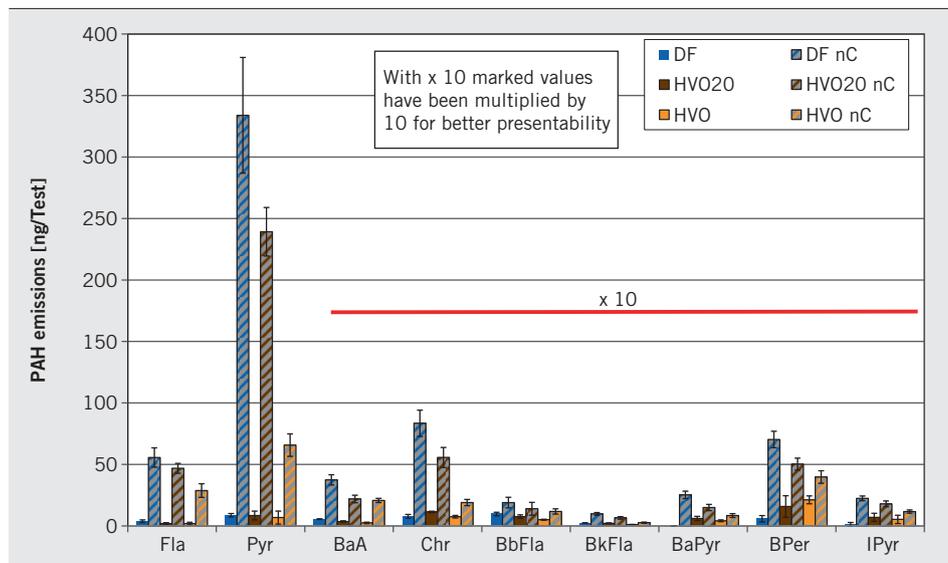
In the measurements with a heavy-duty engine with SCR catalyst the known trend of a nitrogen oxide increase with increasing biodiesel concentration could be observed. This increase was found in after-treated gas as well because the ammonia dosing was adapted for diesel fuel. A contrary behaviour could be detected using HVO blends. Both the RME and HVO admixture resulted in a decrease of the emitted CO and PM. Regarding the hydrocarbon emissions no differences could be measured among the fuels in the after-treated exhaust gas due to the high conversion rate of the SCR catalyst. The mutagenicity of the exhaust particulate and condensate declined significantly with the addition of the two biogenic components. After the catalyst only with pure diesel fuel a very small mutagenic potential could be detected.

REFERENCES

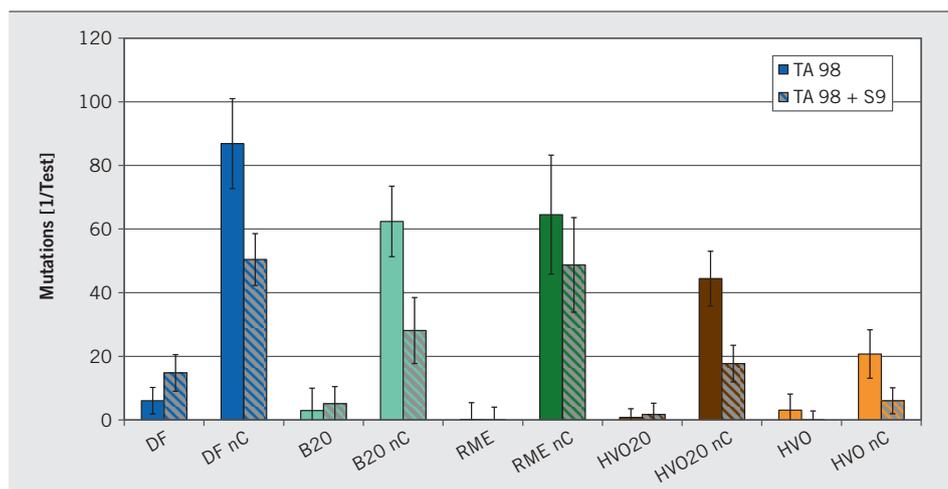
- [1] N. N.: BioKraft QuG – Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften. Bundesgesetz (2006), BT-Drs 16/2709
 [2] N. N.: Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rats vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG (2009)



8 PAH emissions of RME blends in the ETC



9 PAH emissions of HVO blends in the ETC



10 Comparison of mutagenicity of the particle fraction of DF, RME, HVO and their blends

[3] Winkler, M.; Wittrock, M.; Knuth, H.: Dauerhaltbarkeitsuntersuchungen an DEUTZ AGRI POWER-Motoren der Emissionsstufe EU COM III B mit SCR-System zur Freigabe von Biodiesel. In: Abschlussbericht zum UFOP-Förderprojekt, No. 540/103 (2013)

[4] Ishii, H.; Suzuki, H.; Hori, S.; Goto, Y.: Emission Characteristics of a Urea SCR System under the NO_x Level of Japanese 2009 Emission Regulation. In: SAE Technical Paper, 2007-01-3996

[5] Murata, M.; Tokui, S.; Watanabe, S.; Daisho, Y.; Suzuki, H.; Ishii, H.: Improvement of NO_x Reduction Rate of Urea-SCR System by NH₃ Adsorption Quantity Control. In: SAE Technical Paper, 2008-01-2498

[6] Ames, B. N.; Lee, F. D.; Durston, W. E.: An improved bacterial test system for the detection and classification of mutagens and carcinogens. In: Proceedings National Academic Science USA (1973), No. 70, pp. 782-786

[7] Chi, J.: Control Challenges for Optimal NO_x Conversion Efficiency from SCR Aftertreatment Systems. In: SAE Technical Paper, 2009-01-0905

[8] Ames, B. N.; McCann, J.; Yamasaki, E.: Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. In:

Mutation Resistance (1975), No. 31, pp. 347-363

[9] Lapuerta, M.; Armas, O.; Rodriguez-Fernandez, J.: Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. In: Progress in Energy and Combustion Science (2008), No. 34, pp. 198-223

[10] Westphal, G. A.; Krahl, J.; Munack, A.; Ruschel, Y.; Schröder, O.; Hallier, E.; Bruning, T.; Bünger, J.: Mutagenicity of diesel engine exhaust is eliminated in the gas phase by an oxidation catalyst but only slightly reduced in the particle phase. In: Environmental Science & Technology (2012), No. 46, pp. 6417-6424

[11] Gekas, I.; Gabriellson, P.; Johansen, K.; Nyengaard, L.; Lund, T.: Urea-SCR Catalyst System Selection for Fuel and PM Optimized Engines and a Demonstration of a Novel Urea Injection System. In: SAE Technical Paper, 2002-01-0289

[12] Gekas, I.; Vressner, A.; Johansen, K.: NO_x Reduction of V-SCR Catalyst in SCR/DOC/DPF Configuration Targeting Euro VI Limits from High Engine NO_x Levels. In: SAE Technical Paper, 2009-01-0626

[13] Krahl, J.; Munack, A.; Bünger, J.; Schröder, O.; Ruschel, Y.: Exhaust Gas Emissions and Mutagenic Effects of Diesel Fuel, Biodiesel and Biodiesel Blends. In: SAE Technical Paper, 2008-01-2508

GEMEINSAM AM KRAFTSTOFF DER ZUKUNFT FORSCHEN



Die internationale Kraftstoff-Forschung wird zunehmend vielfältiger. Denn es geht nicht nur darum, die im flüssigen Kraftstoff gebundene chemische Energie in Bewegung umzusetzen. Entscheidend sind heute auch die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Kraftstoff-Komponenten, dem Motor und dem Motorenöl sowie der Abgasnachbehandlung.

Vier Forscher unterschiedlicher deutscher Hochschul- und Forschungsinstitute haben sich zur FUELS JOINT RESEARCH GROUP zusammengeschlossen. Sie bringen umfassende Kompetenzen aus der Chemie, der Agrartechnologie, der Medizin und den Ingenieurwissenschaften mit. In dieser Kombination ist die Fuels Joint Research Group weltweit einzigartig.



Prof. Dr. med. Jürgen Bünger
Institut für Prävention und
Arbeitsmedizin der Deutschen
Gesetzlichen Unfallversicherung
an der Ruhr-Universität Bochum

Prof. Dr.-Ing. Peter Eilts
Institut für Verbrennungs-
kraftmaschinen der
TU Braunschweig

Prof. Dr.-Ing. Axel Munack
Thünen-Institut für
Agrartechnologie,
Braunschweig

Prof. Dr. Jürgen Krahl
Technologietransferzentrum
Automotive der Hochschule
Coburg, TAC



www.fuels-jrg.de

