



Endbericht zum Forschungsauftrag Chemische und motortechnische Untersuchungen der Ursachen der Einspritzpumpenverklebung bei Biodiesel

Auftragnehmer: Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik,
Technische Universität Graz Univ.-Prof. Dr. Rudolf Pischinger, DI
Stefan Schlag;
Institut für Chemie, Arbeitsgruppe Chemie nachwachsender Rohstoffe,
Universität Graz, a.o. Univ.-Prof. Mag. Dr. Martin Mittelbach

Auftraggeber: Bund-Länder-Kooperation

Erscheinungsdatum: März 2000

Zu bestellen bei

Zusammenfassung

Im Zuge von Langzeituntersuchungen zum Forschungsauftrag "Wissenschaftliche Grundlagen zur Qualitätsbeurteilung von Altspeiseölmethylester und seine Erprobung als Dieselmotorkraftstoff" wurden an Einspritzanlagen klebrige Ablagerungen festgestellt. In weiterer Folge können dadurch erhebliche Schäden auftreten, die sich durch unregelmäßigen Motorlauf ankündigen.

In speziellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Gesamtverschmutzung der Kraftstoffe von entscheidendem Einfluss ist. Es konnte noch nicht nachgewiesen werden, welche Kraftstoffkomponente oder Verunreinigung die Verklebung verursacht. Es gibt bisher keinerlei Hinweise, dass die Art des Rohstoffes die Verklebung beeinflusst. Verklebungen wurden sowohl bei RME (Rapsölmethylester) als auch bei AME (Altspeiseölmethylester) beobachtet, die Ursachen sind eher in der Prozessführung, wie z. B. in einer unzureichenden Reinigung des Produktes zu suchen sind.



Ausgangslage

Auch im Praxisbetrieb verursachte Biodiesel aus verschiedensten Produktionsanlagen Österreichs klebrige Ablagerungen an den Einspritzanlagen. Destillierter Biodiesel besitzt die negativen Eigenschaften nicht, die Ursache ist somit bei den Nebenbestandteilen des Pflanzenöls oder bei produktionsbedingten Verunreinigungen zu suchen.



Ziel

Ziel dieses Projektes war es, die Ursachen für die Verklebungen an den Einspritzanlagen zu finden, da anderenfalls die Biodieselidee insgesamt gefährdet sein könnte, da die Störungen sowohl bei RME als auch bei AME auftraten.

Ziel der Untersuchung ist es, festzustellen, welche Substanzen das Kleben verursachen und Parameter und Grenzwerte zu liefern, die in die Kraftstoffnormung mitaufgenommen werden.



Vorgehensweise

Mit einem bereits erprobten Testverfahren am Pumpenprüfstand sollen die Ursachen für die Verklebungen festgestellt werden.

Verunreinigungen, die das Kraftstoffverhalten von Biodiesel negativ beeinflussen, können vom Ausgangsmaterial selbst stammen oder durch den Umesterungsprozess gebildet werden. /p> Folgende Verunreinigungen oder Nebenbestandteile kommen als Ursache in Frage:

1. Kalium- und Natriumseifen
2. Calciumseifen
3. Sonstige Salze
4. Phosphaptide
5. Sterole, Sterolester und andere natürliche Fettbestandteile
6. Polymere
7. Freies Glycerin und Glyceride

Die Untersuchungen können in drei Abschnitte geteilt werden.

In der ersten Versuchsreihe wurden Biodieselproben untersucht, die Einzelkomponenten in erhöhten Konzentrationen enthielten, wobei einige Normparameter deutlich überschritten wurden. Ziel dieser Versuchsreihe war es, die wesentlichen Inhaltsstoffe, die für Verklebungserscheinungen verantwortlich sind, ausfindig zu machen.

In einer zweiten Versuchsserie wurde versucht, mit ausgewählten Stoffen einen Zusammenhang zwischen Konzentrationen dieser Stoffe und dem Verklebungsgrad herzustellen.

In der letzten Messserie wurden Proben untersucht, die kritische Komponenten in solchen Konzentrationen enthielten, dass bestimmte Normparameter wie die Gesamtverschmutzung gerade im Bereich der jeweiligen Grenzwerte zu liegen kamen, um zu sehen, ob die bestehenden Normgrenzwerte für die Qualitätsbeschreibung ausreichend sind.

Als Ausgangsprodukte wurden verschiedene Altspeseölmethylester eingesetzt. In der ersten Versuchsreihe wurde destillierter Altspeseölmethylester (Probe G) eingesetzt, der in der Umesterungsanlage SEEG in Mureck aus 100 % Altspeseöl hergestellt und bei der Fa. EVVA, Margarethen/Moos, destilliert wurde. Dieser Biodiesel gehörte zu einer jener wenigen Chargen, die im undestillierten Zustand nachweislich Einspritzpumpenverklebungen verursachten, sodaß dieser für die Untersuchungen herangezogen wurde. Im Laufe des Projektes wurde von der Fa. EVVA ein weiteres Produkt angekauft, welches in der eigenen Produktionsanlage hergestellt wurde und aus einer Mischung von Rapsöl- und Altspeseölmethylester im Verhältnis 9:1 (Probe H1) besteht. In der Endphase des Projektes wurde für die letzten Versuche ein Altspeseölmethylester eingesetzt, der nicht destilliert wurde, jedoch aufgrund einer Änderung des Produktionsverfahrens eine sehr niedrige Gesamtverschmutzung aufwies (Probe H3).

Parameter	AME Undestilliert	AME Destilliert Probe G	RME/AME Destilliert Probe H1	AME Undestilliert Probe H3
Dichte [g/cm ³] bei 20 ^o C	0.8672	0.8773	0.8806	0.8817
Viskosität [cSt] bei 40 ^o C	4.55	4.32	4.39	4.76
Flammpunkt [^o C]	130	136	136	170
CFPP [^o C]	-4	-4	-8	-3
Conradson [%]	0.01	0,01	0,05	0.02
Sulfatasche [%]	0.01	0.001	0.001	0.01
Wassergehalt [%]	0.03	0.06	0.07	0.03
Gesamtverschmutzung [mg/kg]	115	3	6	7
Oxidationsstabilität IP 306, 110 ^o C [h]	5.93	1.23	1.20	1.70
Neutralisationszahl [mg KOH/g]	0.35	0.42	0.57	0.22

Methanol [%]	0.10	n.n.	n.n.	n.n.
Freies Glycerin [%]	0.019	0.006	0.015	0.004
Monoglyceride [%]	0.14	0.07	0.03	0.18
Diglyceride [%]	0.16	n.n.	n.n.	0.06
Triglyceride [%]	0.12	n.n.	n.n.	n.n.
Gesamtglycerin [%]	0.09	0.034	0.013	0.06
Iodzahl [g/100g]	106.0	106.1	96.7	88.5
Natrium [mg/kg]		< 0.5	< 0.5	0.6
Kalium [mg/kg]		0.7	< 0.5	2.3
Calcium [mg/kg]		0.3	0.5	1.0

Tabelle 1: Kraftstofftechnische Eigenschaften der Biodieselproben
 % = Gewichts %
 n.n. = nicht nachweisbar

Die Biodieselproben wurden entsprechend Ö-NORM C-1190 bzw. DIN 51606 untersucht. Zum Vergleich wurden auch die Ergebnisse der Untersuchungen der nicht destillierten AME-Probe angeführt, von der allerdings für aktuelle Pumpenversuche keine ausreichende Menge mehr vorhanden war. Frühere Untersuchungen am Pumpenprüfstand zeigten jedoch bei dieser Probe eindeutige Verklebungen.

Die **Ergebnisse der Analysen** sind in Tabelle 1 angeführt. Unterschiede zwischen den einzelnen Proben liegen vor allem in der Oxidationsstabilität und in der Gesamtverschmutzung. Die Induktionsperiode einer undestillierten AME-Probe liegt mit knapp 6 Stunden durchaus im Bereich von RME-Proben, während die andere undestillierte Probe H3 nur eine Induktionsperiode von 1.7 h aufweist. Bei der Destillation verringert sich jedenfalls der Wert auf ca. 1 Stunde, was auf die Entfernung der Antioxidantien durch die Destillation zurückzuführen ist. Die Gesamtverschmutzung ist für die, zur Herstellung von Probe G, verwendete AME-Probe mit 115 mg/kg sehr hoch, diese Probe führte ja auch zu Verklebungserscheinungen im Praxisbetrieb. Die anderen Proben, die für die weiteren Arbeiten eingesetzt wurden, weisen alle sehr niedrige Werte für die Gesamtverschmutzung auf. Zusätzlich zu den Normparametern wurde auch der Calciumgehalt bestimmt, der eine mögliche Ursache für Verklebungserscheinungen darstellt. Der Wert liegt auch für die undestillierte Probe mit 1.0 mg/kg sehr niedrig.

Test der Biodieselproben am Einspritzpumpenprüfstand

Bisherige Erfahrungen aus der technischen Betreuung von biodieselbetriebenen Fahrzeugen im Feldeinsatz zeigten weit größere Probleme bei der Einspritzrüstung als im Dieselbetrieb. Dabei treten 3 Arten von Schadensgruppen auf:

- Wasser im Kraftstoff

Da Biodiesel hygroskopisch ist, kann der Wasserabscheider im Einspritzsystem überfüllt werden. Die folgende Rostbildung kann ein Verreiben der bewegten Teile in der Einspritzpumpe bewirken. Diese Schäden treten nur bei unsachgemäßer Lagerung des Kraftstoffes und bei zu geringer Aufmerksamkeit bei der Verwendung auf und sind damit vermeidbar.

- Ablagerungen im Einspritzsystem

Klebrige Ablagerungen in der Einspritzpumpe, beispielsweise am Fliehkraftregler und am Gehäuse sowie an den Einspritzdüsen führen zu einem nicht korrekt arbeitenden Einspritzsystem. Dies kündigt sich durch unregelmäßigen Motorlauf an und führt im schlimmsten Fall zu kapitälem Motorschaden. Abhilfe muß durch Reinigen der Einspritzanlage geschaffen werden. Eine Vermeidung von Ablagerungen kann durch gehobene Kraftstoffqualität geschaffen werden.

- Rotorbruch

Bei einigen Einspritzpumpen wurden bei dem Forschungsprojekt "Wissenschaftliche Grundlagen zur Qualitätsbeurteilung von Altspeiseölmethylester und seine Erprobung als Dieselmotorkraftstoff" (T. Sams und M. Mittelbach, Bundesländerkooperation, Endbericht, Dezember 1997) Totalschäden in Form von Rotorbrüchen festgestellt. Dabei handelt es sich immer wieder um denselben Pumpentyp, eine Axialverteillereinspritzpumpe. Aufgrund der klebrigen Ablagerungen im gesamten Pumpenraum ist zu vermuten, daß ähnliche Ablagerungen am Rotor unter bestimmten Bedingungen ein Reißen des Schmierfilms und in weiterer Folge den Bruch verursachen.

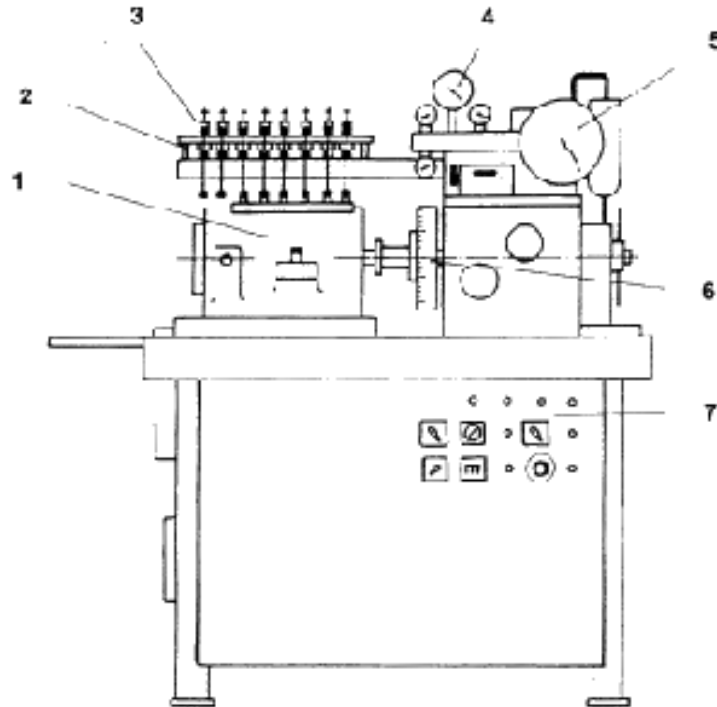
Testverfahren

Um die Biodieselpollen zu testen, wurde am Institut für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik der Technischen Universität Graz ein Testverfahren mit folgenden Spezifikationen entwickelt und eingesetzt:

- realitätsnahe Versuchsbedingungen - reproduzierbare Abläufe - zeit- und kostensparend - messbare Bewertungsgrößen

Prüfstandaufbau:

Die Vergleichsuntersuchungen wurden am Einspritzpumpenprüfstand durchgeführt:



- 1.. Einspritzpumpe, 2.. Strahldämpfer, 3.. Düsenhalter, 4.. Druckanzeige, 5.. Drehzahlanzeige, 6.. Schwungrad, 7.. Bedienfeld

Abbildung 1: Einspritzpumpenprüfstand für die Kraftstoffuntersuchungen

Der Messaufbau ist derart gestaltet, daß jene Einspritzausrüstung, die im realen Einsatz die größte Schadensanfälligkeit gezeigt hat und somit als am empfindlichsten zu betrachten ist, aufgebaut wurde. Das System ist mit mehreren Düsen ausgestattet, nicht alle Düsen weisen gleich starke Verklebungen auf.



Ergebnis/Nutzen

In Tabelle 2 sind die Meßergebnisse, sowie die Analysenergebnisse zusammengefaßt. Die darin getroffene Einteilung der Verklebungsneigung erfolgte entsprechend der aufgetretenen Lösekräfte in drei Stufen:

"+".. bedenkenlose Qualität mit keiner Schwergängigkeit während des gesamten Testlaufes

"-".. kritische Qualität mit auftretender Schwergängigkeit, jedoch noch keinen auftretenden Lösekräften

"- -".. unzureichende Qualität des Kraftstoffes, der bereits nach der kurzen Meßzeit zu Lösekräften an der Düsenadel führt.

Die kritische Stufe bezeichnet einen Kraftstoff, der in kurzer Zeit zu keinen Problemen führen wird, bei langzeitigem Einsatz allerdings schon. Bereits diese Qualität sollte durch die Kraftstoffnorm ausgeschlossen werden, wenn auch eine Tankfüllung dieses Kraftstoffes noch zu keinen Schäden im Fahrzeug führen würde. Ein mit "- -" gekennzeichnete Kraftstoff ist allenfalls zu vermeiden.

Von den Proben der 2. und 3. Meß-Serie wurde auch die Gesamtverschmutzung nach dem Versuch bestimmt, um eine zu Beginn der Pumpenprüfstandstests bestehende Anreicherung von filterbaren Stoffen feststellen zu können. Die Beurteilung der Verklebungsneigung vor bzw. während und nach der Filterung kann so mit der

Gesamtverschmutzung verglichen werden.

Tabelle 2: Übersicht über Meß- und Analysenergebnisse								
Probe	Kurzbeschreibung	Na [ppm]	K [ppm]	Ca [ppm]	GV [ppm]	GV [ppm] Nach Versuch	P ¹	P ²
A	K-Oleat	1,5	60,1	0,7	52		-	-
A1**	K-Oleat	0,8	5,7	1,5	14	9	+	+
B	Dest. Rückstand	3,6	19,8	29,5	37		-	--
B1*	Dest. Rückstand	2,7	7,2	17,8	21	24	-	-
B2*	Dest. Rückstand	0,9	3,2	3,4	8	59	+	-
B3*	Dest. Rückstand	1,2	12,1	13,1	14	39	-	+
B4*	Dest. Rückstand	5,5	2,5	12,2	10		+	+
C	Ca-Oleat	<0,5	<0,5	9,1	87		--	--
C1	Ca-Oleat	<0,5	<0,5	3,1	35		-	--
C3	Ca-Oleat	<0,5	<0,5	9,1		90	-	-
C4*	Ca-Oleat	<0,5	<0,5	1,4	11	24	-	+
D	K-Phosphat	1,2	6,8	1	79		--	--
D1**	K-Phosphat	1,1	2,9	1,5	24	37	+	+
E	Ca-Phosphat	<0,5	<0,5	0,9	13		-	-
F	Na-Oleat	15,1	6	1,4	197		--	--
F1*	Na-Oleat	2,7	<0,5	0,5	11	12	-	-
F2**	Na-Oleat	1,4	2,5	1,8	16	12	-	-
G	Dest. AME	<0,5	0,7	0,3	3		-	-
H1*	Dest. RME/AME	<0,5	<0,5	0,5	6		+	+
H3**	AME undest.	0,6	2,3	1	7	24	+	+
J	Lecithin	31,6	>30	38,3	170	10	+	+
K*	Ca-Stearat filt.	<0,5	<0,5	9,8	31		+	+
L*	Ca-Stearat filt.	<0,5	<0,5	2,2	14	15	-	-
M*	Ca-Stearat filt.	<0,5	<0,5	1,3	12		+	+
N	Ca-Stearat	<0,5	<0,5	4,5	24		-	-
N (nach)	Ca-Stearat	<0,5	<0,5	1		13		-
O	Ca-Stearat unfilt.	<0,5	<0,5	22,6	87		-	-
O (nach)	Ca-Stearat unfilt.	<0,5	<0,5	0,7		12		-
P	Ca-Stearat unfilt.	<0,5	<0,5	11,5	53	15	+	+
Q	Ca-Stearat unfilt.	<0,5	<0,5	5,4	32	13	-	+

P¹ = Pumpentauglichkeit vor Filter
P² = Pumpentauglichkeit nach Filter
 *) 2. Meßserie: Proben wurden mit RME/AME 90:10 dest. (H1) hergestellt
 **) 3. Meßserie: Proben wurden mit undestilliertem AME (H3) hergestellt.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

1) Hauptursache für Verklebungserscheinungen im Einspritzpumpenbereich sind produktionsbedingte Verunreinigungen. Es handelt sich dabei vor allem um nichtflüchtige Bestandteile, die durch eine Destillation abgetrennt werden können.

2) Sowohl Natrium- als auch Kaliumseifen können für Verklebungen verantwortlich gemacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass Natriumseifen eine wesentlich stärkere Verklebungstendenz aufweisen als Kaliumseifen. Während für Kalium ein Grenzwert von 5 ppm ausreichend erscheint, sollte der Grenzwert für Natrium unter 5 ppm liegen. Eine Trennung der Werte für Kalium und Natrium ist sinnvoll. Allerdings sollte die Bestimmungsmethode überdacht werden, die Analyse mittels ICP-AES nach einem Mikrowellenaufschluss ist der

direkten Bestimmungsmethode mittels Atomabsorption vorzuziehen.

3) Eine wesentliche Ursache von Verklebungen im Bereich der Einspritzpumpe ist der Gehalt von Calcium-Verbindungen. Insbesondere Calciumseifen, die sich bei Waschprozessen bei der Biodieselproduktion bilden können, zeigen eine starke Verklebungstendenz. Auch Calciumphosphat, welches bei der Biodieselherstellung entstehen kann, zeigt diese Tendenz. Somit ist empfehlenswert, Waschvorgänge während des Herstellungsprozesses nur mit entionisiertem Wasser durchzuführen. Calciumverbindungen in Form von Lecithinen sind hingegen leicht durch Filtration abtrennbar und können somit nicht in den Bereich der Einspritzpumpe gelangen.

4) Die Aufnahme eines Grenzwertes für Calcium erscheint angebracht, da bereits Konzentrationen von unter 5 ppm, bei denen der Wert der Gesamtverschmutzung noch nicht erhöht ist, zu Verklebungen führen können. Eine entsprechende Bestimmungsmethode für Calcium muss jedoch noch ausgearbeitet und durch Ringversuche evaluiert werden, da sich gezeigt hat, dass sich insbesondere Calciumseifen nicht homogen in Biodiesel verteilen, sodass die Art der Probennahme und die Probenmenge für die Bestimmung von großer Wichtigkeit sind. Die Veraschung einer größeren Probenmenge vor der analytischen Bestimmung ist empfehlenswert.

5) Als Leitparameter für Verklebungserscheinungen hat sich die Gesamtverschmutzung herausgestellt. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass der Grenzwert von 20 ppm (mg/kg) wahrscheinlich zu hoch angesetzt ist. Bisher durchgeführte Ringversuche mit Biodieselproben haben jedoch ergeben, dass mit den dabei erhaltenen statistischen Daten (Vergleichbarkeit, Reproduzierbarkeit) der Grenzwert hinaufgesetzt werden müsste. Da die Gesamtverschmutzung einen so aussagekräftigen Parameter darstellt, muss die Methode noch abgeändert und präzisiert werden, um bessere statistische Daten zu erhalten und um damit niedrigere Grenzwerte angeben zu können.



Fragen zur Studie:

1. ► Frage: Welche Erfahrungen gibt es bezüglich Verklebungen der Einspritzrüstung bei der Busflotte der Grazer Verkehrsbetriebe?
2. ► Frage: Welcher Aufwand und Kosten entstehen für die zusätzliche Destillation von Biodiesel, um den Gesamtverschmutzungsgrad zu minimieren?
3. ► Frage: Was muss bei der Prozessführung des Herstellungsverfahrens von Biodiesel geändert werden, um ohne Destillation ein Biodiesel-Produkt mit niedriger Gesamtverschmutzung GV (Probe H3) zu erhalten?

