

**Einsatz biogener Kraftstoffe
zur Senkung der Emissionen
von stationären Verbrennungsmotoren**

**Application of biogenic fuels for emission reduction of
stationary internal combustion engines**



Der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Florian Rau

geboren am 26. September 1984 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis
Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Siegfried Bräuer

Tag der Verleihung: 30. April 2021



Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit an der TU Bergakademie Freiberg in den Projekten BioRedKat und WiBgE und war durch die Interaktion mit einer Vielzahl von Kollegen und Freunden geprägt, denen ich an dieser Stelle recht herzlich danken möchte.

Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis danke ich für die Betreuung der Arbeit und das Schaffen eines hoch-effektiven Arbeitsumfeldes. Speziell möchte ich die wissenschaftlichen Diskussionen hervorheben, die für das Gelingen der Arbeit essential waren. Ich danke ebenfalls meinem Zeitgutachter Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Bräuer sowie der Prüfungskommission für die Begutachtung meiner Arbeit.

Ich bedanke mich des Weiteren bei den Mitarbeitern des Instituts für Wärmetechnik und Thermodynamik. Besonders danken möchte ich Björn Stelzner und Alexandra Loukou für die verbrennungstechnischen Diskussionen. Weiterhin danke ich Andreas Herrmann, Isabel Frenzel, Michael Steinbrück, Jürgen Freitag, Anne Mädlow, Simon Eichinger, Ravi Govindram Kewalramani, Thomas Storch, Pitt Götze und Corina Dorn für das hervorragende Arbeitsumfeld und den offenen Gedankenaustausch.

Außerdem möchte ich mich bei den Projektpartnern bedanken. An dieser Stelle möchte ich Sandra Hartl, Prof. Dr.-Ing. Christian Hasse aber auch Dr.-Ing. Thomas Krauß, Robert Manig, Dr. Ing. Ronald Neubert und Herrn Hecker gesondert erwähnen.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie für Unterstützung auf dem gesamten Weg zur Promotion recht herzlich danken.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz biogener Ersatzbrennstoffe zur Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgasen und kanzerogenen Stoffen bei der motorischen Verbrennung. Als biogene Brennstoffe werden Stoffe angesehen, die auf Biomasse basieren und durch Prozesse wie beispielsweise der Vergärung oder der Fermentation mit anschließender Reformierung die gewünschten Eigenschaften erhalten. Die beiden genannten Prozesse führen zu den Brennstoffen Ethanol und iso-Butanol bzw. Wasserstoff, deren Einfluss in dieser Arbeit untersucht wird.

Die experimentellen Arbeiten unterteilen sich zum einen in die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit von Reinstoffen und Gemischen unter Variation von Temperatur, Druck, Äquivalenzverhältnis oder Messverfahren. Es konnten neue Messwerte für die Validierung oder Optimierung von numerischen Mechanismen sowie Parameter für die Abbildung der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Brenngeschwindigkeit bestimmt werden. Des Weiteren zeigt der Vergleich der Messverfahren, dass die Kugelbrennkammer und der HeatFlux Brenner die Ermittlung gleicher Brenngeschwindigkeitsprofile erlauben.

Zum anderen wurden die Auswirkungen der Beimischung von Wasserstoff auf die Abgaszusammensetzung und den Wirkungsgrad an einem Verbrennungsmotor ermittelt. Die Untersuchungen erfolgten für eine Vorkammerzündung und für eine offene Hakenzündkerze. Die schrittweise Erhöhung des Wasserstoffanteils führt zur Erhöhung des Wirkungsgrades. Die Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid, Formaldehyd und Methan werden reduziert, während Stickoxide zunehmen. Die Ausprägungen der Verbesserungen ist abhängig von dem gewählten Zündsystem.

Begleitend zu beiden Experimenten wurden numerische Simulationen durchgeführt. Mit Hilfe der Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit konnten Reaktionsmechanismen aus der Literatur hinsichtlich der Genauigkeit der Prädiktionen bewertet werden. Dabei zeigen die Mechanismen eine gute Performance für iso-Oktan und iso-Butanol im gesamten gemessenen Druckbereich. Bei Gemischen aus den beiden Brennstoffen gilt dies nur für Untersuchungen unter erhöhtem Druck. Für den Brennstoff Ethanol können die verwendeten Reaktionsmechanismen die Absenkung der Brenngeschwindigkeit durch die Druckerhöhung nicht abbilden. Gleiches gilt für Ethanolgemische, die nur im Fall von atmosphärischem Druck vorhersagbar sind.

Für die reaktionskinetische Erklärung der Abgaszusammensetzung bei der motorischen Verbrennung mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen kam das Berechnungsmodell der idealen Propfenströmung zur Anwendung. Damit kann gezeigt werden, dass höhere Wasserstoffanteile die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid durch eine Erhöhung der Anteile an OH-Radikalen begünstigen. Des Weiteren wird mit der Simulation ersichtlich, dass die Gründe für das verstärkte Auftreten von Stickstoffmonoxid nicht in der Erhöhung der Verbrennungstemperatur, sondern in der Verlängerung der Verweilzeit der verbrannten Gase in der Oxidationszone liegen.

Eine Lebenszyklusanalyse, aufbauend auf den vorliegenden Erkenntnissen und Messungen an bestehenden Biogasanlagen, stellt den ökologischen Nutzen biogener Brennstoffe von der Herstellung bis zum Einsatz dar.

Abstract

This work addresses the use of biogenic fuels for the reduction of emissions of greenhouse gases and carcinogenic substances during engine combustion. Biogenic fuels are based on biomass. Representatives of biogenic fuels within this study were the liquid substances ethanol and iso-butanol and the gaseous substances hydrogen, which can all be produced by the fermentation of biomass.

The first part of the experimental work is the determination of the laminar burning velocity of pure substances and mixtures under the variation of temperature, pressure, equivalence ratio or measuring methods. New values of the laminar burning velocity for the validation or optimization of numerical mechanisms as well as parameters for the correlation between temperature or pressure and the burning velocity could be determined. Furthermore, the comparison of the measuring methods shows that the closed combustion vessel and the HeatFlux burner allow the determination of identical burning velocity profiles.

Additionally, the effect of the blending of hydrogen on the exhaust gas composition and the efficiency on a combustion engine was determined.

The investigations were carried out on the one hand for the prechamber ignition and on the other hand for the open tail spark plug. The increase of the hydrogen content leads to an increase in the efficiency. The exhaust gas composition of carbon monoxide, formaldehyde and methane are reduced, while nitrogen oxide increases. The characteristics of the improvements depends on the chosen ignition system.

Numerical simulations were performed in addition to the experimental investigations. First, several reaction mechanisms from literature were evaluated regarding the accuracy of the predictions with the help of the comparison of calculated and measured laminar burning velocities. The mechanisms show a good performance for iso-octane and iso-butanol for the investigated pressure range. If mixtures of these two fuels are determined by numerical calculations only measurements at elevated pressure are predicted correctly. The third fuel Ethanol as well as mixtures of ethanol and iso-octane are well predictable only in the case of atmospheric pressure. The reduction of the burning velocity due to the pressure increase is not reflected by the reaction mechanisms.

Secondly, the calculation model of the ideal plug flow was used for the kinetic explanation of the exhaust gas composition during engine combustion with different hydrogen contents. It could be revealed that higher hydrogen fractions promote the oxidation of carbon monoxide by increasing the amount of OH-radicals. Furthermore, the simulation shows that the reasons for the increased occurrence of nitrogen monoxide are not in the increase of the combustion temperature, but the extension of the residence time of the burned gases at flame temperature.

A life cycle assessment, covering three different fuel production methods and the production of electrical energy, aims to identify the environmental benefits of using biogenic fuels to improve exhaust emissions and efficiency.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	3
Kurzfassung.....	4
Abstract.....	6
Inhaltsverzeichnis	8
Abkürzungsverzeichnis.....	10
1 Einleitung.....	12
1.1 Erneuerbare Energien zur Erreichung der Klimaziele	12
1.2 Besondere Rolle von Biogasanlagen und deren Herausforderung	13
1.3 Motivation und Struktur der Arbeit	14
2 Grundlagen der biogenen Brennstoffe	17
2.1 Bereitstellung	17
2.2 Übersicht der untersuchten Brennstoffe	20
3 Charakterisierung von biogenen Kraftstoffen mit Hilfe der laminaren Brenngeschwindigkeit.....	23
3.1 Grundlegendes zur laminaren Brenngeschwindigkeit	23
3.2 Messverfahren	26
3.2.1 Einteilung	26
3.2.2 Gegenstrombrenner.....	27
3.2.3 Kugelbrennkammer.....	28
3.2.4 HeatFlux Brenner.....	31
3.3 Unsicherheitsbetrachtung	35
3.3.1 Herstellung der flüssigen Brennstoffgemische	35
3.3.2 HeatFlux Brenner.....	36
3.3.3 Kugelbrennkammer.....	38
3.4 Numerische Methodik	40
3.4.1 Grundlagen der numerischen Modellierung	40
3.4.2 Verwendete Reaktionsmechanismen	41
3.5 Validierung der Versuchsstände	44
3.5.1 HeatFlux Brenner.....	44
3.5.2 Kugelbrennkammer.....	48
3.6 Ergebnisse der Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit.....	51
3.6.1 Die drei Reinstoffe iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol im Vergleich	51

3.6.2	Untersuchung des Einflusses des Druckes auf die Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol	51
3.6.3	Untersuchung des Einflusses des Druckes und der Temperatur auf die Brenngeschwindigkeit von Gemischen	57
3.7	Ergebnisse der Abgaszusammensetzung	64
4	Einsatz von biogenen Brennstoffen bei der motorischen Verbrennung	68
4.1	Stand der Forschung.....	68
4.2	Brennverfahren	72
4.3	Prüfstand	74
4.3.1	Aufbau.....	74
4.3.2	Versuchsmotor.....	76
4.3.3	Abgasanalyse	77
4.4	Ergebnisse der motorischen Untersuchungen.....	79
4.4.1	Abgasemissionen im Normalbetrieb	79
4.4.2	Auswirkungen des Zündkerzenwechsels	81
4.4.3	Kaltstartverhalten des BHKW	83
4.4.4	Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf die Abgasemissionen	87
4.5	Ökologische Bewertung der Zugabe von Wasserstoff in ein Biogas-BHKW.....	97
4.5.1	Grundlagen der Lebenszyklusanalyse.....	97
4.5.2	Grundlegende Parameter der LCA	98
4.5.3	Modelle der Biogasanlage und der Wasserstoffproduktion	99
4.5.4	Ergebnisse der LCA.....	102
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	107
	Abbildungsverzeichnis.....	113
	Tabellenverzeichnis	117
	Literaturverzeichnis	120
	Anhang	129

Abkürzungsverzeichnis

BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EU	Europäische Union
EW	Endwert
FAME	Fettsäuremethylester
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
HAB	Höhe über dem Brenner
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IR	Infrarot
LCA	Lebenszyklusanalyse
MCT	Mercury Cadmium Telluride
MFC	Massendurchflussregler
MFM	Massendurchflussmesser
MW	Messwert
Nfz	Nutzfahrzeuge
OT	Oberer Totpunkt
Pkw	Personenkraftwagen
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
ROZ	Research Oktanzahl
SCR	Selektive katalytische Reduktion
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
UNO	Organisation der Vereinten Nationen
WBGU	Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen
ZOT	Oberer Totpunkt zwischen Ansaug- und Arbeitstakt
HCCI	Homogeneous charge compression ignition

1 Einleitung

1.1 Erneuerbare Energien zur Erreichung der Klimaziele

Der Ausbau der erneuerbaren Energien ist ein zentrales Element der Klimapolitik auf nationaler und internationaler Ebene. Die erneuerbaren Energien sollen verstärkt zur Deckung des Energiebedarfs eingesetzt werden, um den Ausstoß von Kohlenstoffdioxid und damit die Auswirkungen auf das Klima zu minimieren. Die klimatischen Veränderungen werden mit Hilfe der globalen Mitteltemperatur bewertet. Dabei begrenzt das Zwei-Grad-Ziel die Temperaturzunahme auf 2° Celsius über dem vorindustriellen Wert, um weitreichende Folgen des Klimawandels abzuwenden.

Bereits im Jahre 1996 wurde im Bericht des Wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU) die tolerierbare Klimaänderung diskutiert [1]. Der Beirat empfahl die sukzessive Reduktion der Kohlenstoffdioxidemissionen, da ansonsten mit gravierenden Klimaänderungen innerhalb von 30 Jahren zu rechnen sei. Die Verhandlungen dauerten bis in das Jahr 2007 an und führten zum Klima- und Energiepaket 2020. In diesem Paket definiert die Europäische Kommission die Ziele zu Treibhausgasemission, erneuerbaren Energien und Energieeffizienz. 2009 ließ die EU Rechtsvorschriften folgen [2]. Dazu gehört u.a. die Richtlinie 2009/28/EG, die alle europäischen Mitgliedsstaaten zu einem Anteil an erneuerbaren Energien von 20% am Bruttoendenergieverbrauch der gesamten EU bis 2020 verpflichtet. Für Deutschland bedingt dies einen erneuerbaren Anteil von 18%. Hierfür sollten nationale Förderungen ausgearbeitet und angepasst werden.

Der Verlauf der Anteile an erneuerbaren Energien der verschiedenen Sektoren und der vermiedene Treibhausgasausstoß ab dem Referenzjahr 1990 sind in Abbildung 1.1 abgebildet. Die Rücknahme des Steuervorteils und die erhöhten Bezugspreise von biogenen Dieselsubstituten führte zur Senkung des erneuerbaren Energieanteils im Verkehrssektor auf 5,6% im Jahr 2019 [3]. Die Anstrengungen der Bundesregierung, das Wachstum der Elektromobilität dem entgegenzusetzen, erbrachten bisher keine Erfolge. Damit wird das Ziel der regenerativen Anteile im Verkehrssektor von 13,2% deutlich verfehlt.

Auch der Sektor Wärme/Kälte stagniert bei einem Anteil um ca. 14%. Es bleibt offen, ob dieser Sektor sein vorgegebenes Ziel von einem regenerativen Anteil von 15,5% für 2020 erreichen wird oder ob die aktuell verfügbaren Mittel und Potentiale ausgeschöpft sind. Ausschließlich beim Bruttostromverbrauch wächst der Anteil der erneuerbaren Energien rasant weiter und verbessert damit die Gesamtbilanz der vermiedenen Treibhausgase und den Anteil regenerativer Energien am Gesamtenergieverbrauch. Im Jahr 2019 war die Windenergie mit einem Anteil von 51,6% an der Bruttostromerzeugung wichtigster Stromlieferant unter den regenerativen Energien. An zweiter Stelle folgte die Biomasse mit 20,6%. Diese wiederum dominierte die Sektoren Wärme/Kälte und Verkehr mit einem Anteil von 86,1% bzw. 85,9% am Endenergieverbrauch. [4]

Der Klimaschutzplan 2050 der Bundesregierung führt die Klimaschutzbestrebungen über das Jahr 2020 hinaus fort. Er definiert im Einklang mit den Klimaschutzzielen von EU und UNO die Minderungsziele für Treibhausgase mit der Absicht einer treibhausgasneutralen Emissionsbilanz im Jahr 2050. Einen der wichtigsten Meilensteine setzte die Bundesregierung durch den Beschluss des Kohleausstiegs bis spätestens 2038 [5].

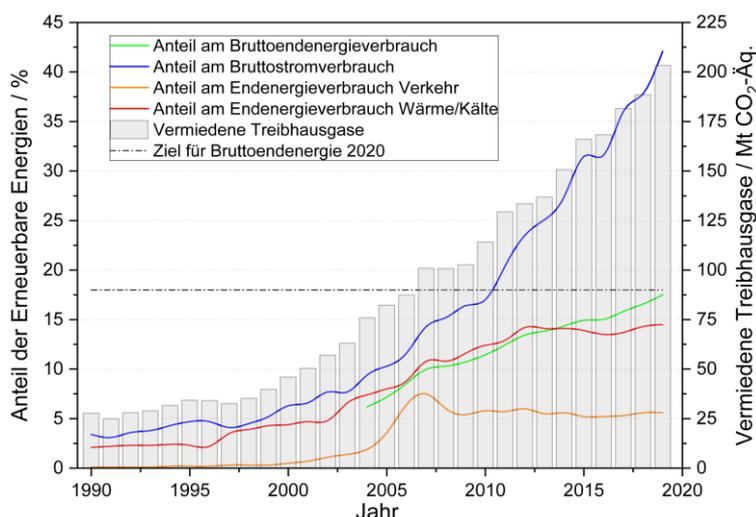


Abbildung 1.1 – Entwicklung der Anteile der erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch und aufgeteilt nach Sektoren sowie die vermiedenen Treibhausgase; der Verkehrsanteil ist ohne Land- und Forstwirtschaft, Baugewerbe und Militär [4]

1.2 Besondere Rolle von Biogasanlagen und deren Herausforderung

Dem Potential der biomassebasierten Prozesse wird durch den „Nationalen Biomasseaktionsplan für Deutschland“ Rechnung getragen, der den Aktionsplan „Nationaler Aktionsplan für erneuerbare Energien [...]“ ergänzt. Es wird ein verstärkter Ausbau der Biomasse in allen drei Sektoren angestrebt. Durch die hohen Anteile in den beiden schwächeren Sektoren Wärme/Kälte und Verkehr kommt der Biomasse eine besondere Rolle zu, um die gesetzten Ziele zu erreichen. Im Stromsektor erfüllen Biomasseanlagen ebenfalls wichtige Funktionen. Sie entlasten das Übertragungsnetz durch ihre dezentrale Verteilungsstruktur und erbringen Regelleistungen zum Ausgleich fluktuierender Energien durch die flexible Fahrweise. Die bekannteste und bedeutendste Form der Biomassenutzung in Deutschland, die alle Sektoren bedienen kann, ist die Biogasanlage. Hier werden über die anaerobe Vergärung Energiepflanzen und/oder tierische Reststoffe zu einem Gasmisch aus den Hauptkomponenten Methan und Kohlenstoffdioxid vergoren. Das Biogas kann nach einer Entschwefelung anschließend über drei Hauptpfade verwendet werden, wie Abbildung 1.2 zeigt. Es kann zum einen direkt vor Ort in einem BHKW verbrannt werden und erzeugt elektrische Energie bei gleichzeitiger Nutzung der Abwärme für Prozesswärme und Raumbeheizung. Des Weiteren kann das Biogas über einen Reformierungsschritt zu Synthesegas umgewandelt werden. Die anschließenden Prozesse bestimmen, ob der erzeugte Kraftstoff am Prozessende gasförmig oder flüssig vorliegt. Die dritte Methode führt über Entschwefelung, Kohlenstoffdioxidabtrennung, Trocknung und Anpassung des Heizwertes ebenfalls zu einem gasförmigen Kraftstoff, der direkt in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. Die erzeugten Produkte, sowohl gasförmige als auch flüssige, können anschließend zum Beispiel in dezentralen BHKW, Heizungen in Wohngebäuden oder in Fahrzeugen eingesetzt werden.

Schlussendlich bietet die Nutzung der bestehenden Infrastruktur der Energieverteilung in allen drei Sektoren die Grundlage für einen schnellen und wirtschaftlichen Umstieg auf eine regenerative Energieversorgung mit den biogasbasierten Prozessen als signifikanten Energielieferanten.

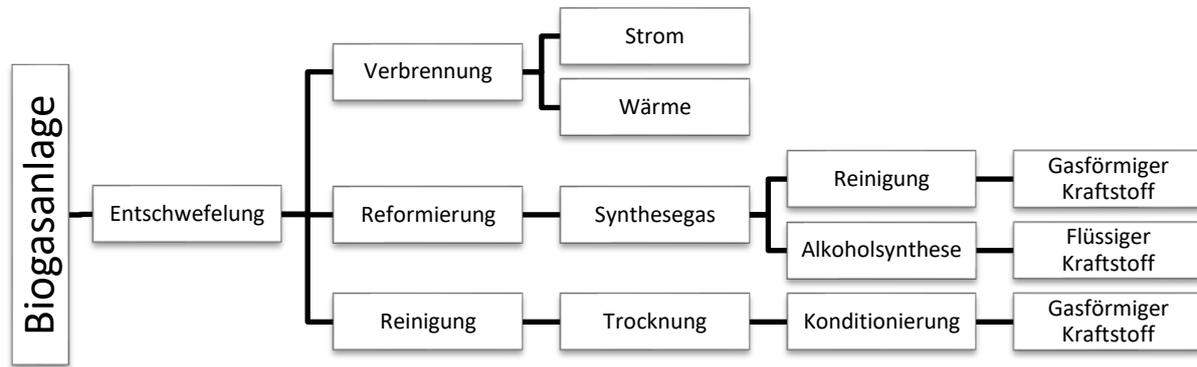


Abbildung 1.2 – Übersicht der verschiedenen Nutzungspfade einer Biogasanlage

Gleichzeitig muss sichergestellt werden, dass die regenerativen Anteile nicht zu Lasten der Nachhaltigkeit steigen und die gesamte Kette der Energieproduktion geringere Emissionen als Vergleichsprozesse bietet. Hierfür wurde für Verbrennungsprozesse bis 10 MW die Richtlinie 2015/2193 verfasst. Diese wurde durch die 44. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) in nationales Recht überführt. Die Verordnung gilt ausschließlich für stationäre Anlagen. Die einzelnen Grenzwerte der 44. BImSchV werden auf Grund von Übergangsfristen zu unterschiedlichen Zeiten bindend. Die Länge der Übergangsfrist orientiert sich an der Verfügbarkeit von Reduktionstechnologien, dem Aufwand des Eingriffes und der Auswirkungen auf Menschen und Umwelt. Somit gilt beispielsweise der Grenzwert für Formaldehyd bereits ab 2020, während Stickoxide noch bis 2029 durch die TA Luft reglementiert werden.

Die Grenzwerte der 44. BImSchV für Verbrennungsmotoren (§ 16) sind in Tabelle 1.1 den Werten der TA Luft gegenübergestellt. In allen Fällen wurden die Grenzwerte mindestens halbiert und zusätzlich werden organische Stoffe, angegeben als organischer Gesamtkohlenstoff, mit aufgenommen. Für BHKW mit flüssigen Brennstoffen (FB) ist die BImSchV nicht immer eindeutig, sodass einige Grenzwerte offenbleiben. Bei Gesamtkohlenstoffen sind flüssige Brennstoffe nicht als Kategorie aufgeführt und bei Schwefeloxiden wird lediglich auf vergleichbare Abgasminderungsmaßnahmen zu heizöl- oder dieselbetriebenen Motoren verwiesen.

1.3 Motivation und Struktur der Arbeit

Um die bevorstehenden Grenzwerte der 44. BImSchV einzuordnen, sind Messungen an aktuell in Betrieb befindlichen BHKW in der letzten Spalte der Tabelle 1.1 angefügt. Die Messungen wurden an Biogas-BHKW verschiedener Leistungsklassen (75 kW(el.) bis 344 kW(el.)) und Verbrennungsverfahren (Gas-Otto- oder Zündstrahlmotor) durchgeführt. Die niedrigsten Werte sind nicht auf ein einzelnes BHKW zurückzuführen.

Tabelle 1.1 – Zusammenstellung der wesentlichen Abgasgrenzwerte für Motoren mit Biogas (BG) und mit flüssigen Brennstoffen (FB), die Werte der BImSchV beziehen sich auf Neuanlagen, im Vergleich zu Daten des LfULG [6,7] und eigenen Messungen

[mg/m ³]	TA Luft	BImSchV - BG	BImSchV - FB	LfULG	Eigene M.
Formaldehyd	40	20	20	5 - 200	6 - 97
Kohlenstoff	-	1300	...	400 - 2000	901 - 2063
Kohlenmonoxid	1000	500	300	40 - 400	1 - 685
Stickoxide	500	100	140	300 - 1000	482 - 3408
Schwefeloxide	350	100	...	20	48 - 216

Während Schwefeloxide durch eine gute Brennstoffaufbereitung auf ein sehr niedriges Niveau gebracht werden können, sind die anderen Abgaskomponenten vom Brennverfahren abhängig. So ergibt sich der Fall, dass die Emissionen von Gesamtkohlenstoffen und Kohlenstoffmonoxid mit denen von Stickoxiden gekoppelt sind. Zum Beispiel kann bei einem überstöchiometrischen Luftverhältnis auf Grund abgesenkter Verbrennungstemperaturen die Konzentration von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid erhöht sein. Allerdings nehmen die Emissionen an Stickoxiden ab, da der überwiegende Teil über den thermischen Pfad gebildet werden. Als Beispiel dient der geringste gemessene Werte für Stickoxide von 482 mg/m^3 , die an einem Gas-Otto-Motor mit sehr magerer Abstimmung gemessen wurden. Die geringsten Werte für Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid sind an einem mageren Zündstrahlmotor mit Rapsöl als Zündöl und erneuertem Katalysator gemessen wurden. Allerdings zeigen die Wiederholungsmessungen am BHKW, dass die Standzeit des Katalysators nicht ausreichte, um die geringen Werte nach einem Jahr weiterhin zu gewährleisten.

Die eigenen Messungen und die umfassende Studien des LfULG [6,7] zeigen, dass ein Großteil der BHKW die neuen und teilweise auch die bestehenden Grenzwerte nicht erreichen. Damit droht entweder der Wegfall der Stromvergütung oder die Stilllegung der Biogasanlage. Um dem zu entgehen, sind erweiterte monetäre und operative Aufwendungen im Bereich der Abgasnachbehandlung erforderlich. Der aktuelle Stand der Nachbehandlung mit Oxidationskatalysator oder thermischer Nachverbrennung kann den neuen Anforderungen an die Stickoxid- und Gesamtkohlenstofflimitierung nicht gerecht werden. Als Ergänzung zur bestehenden Nachbehandlung wird die Technik der selektiven Reduktion (SCR) diskutiert. Diese hätte allerdings die gleichen Ausmaße wie das BHKW selbst und benötigte Harnstoff als zusätzlichen Betriebsstoff. Zu bevorzugen wäre eine innermotorische Optimierung des Motors, um bereits das Entstehen der unerwünschten Abgasbestandteile zu reduzieren.

Als eine Möglichkeit wird der Eingriff in das Brennverfahren in dieser Arbeit untersucht. Hierfür wird dem flüssigen oder gasförmigen Brennstoff ein äquivalenter biogener Zusatz mit ausgewählten Eigenschaften zugemischt. Ziel der Additivierung ist die Senkung der reglementierten Abgasbestandteile durch die vollständige Umsetzung der Edukte und Zwischenprodukte sowie die Erweiterung von Entflammbarkeitsgrenzen. Im Detail handelt es sich dabei um die Zugabe von Wasserstoff bzw. Ethanol oder iso-Butanol bei der Erdgas- oder Biogasverbrennung nach dem Gas-Otto-Verfahren. Die Besonderheiten von Wasserstoff sind die niedrige Zündgrenze, die hohe Diffusivität und die geringe benötigte Zündenergie. Alkohole wiederum sind Brennstoffe, die kurzketzig aufgebaut sind und durch den in chemisch gebundener Form mitgeführten Sauerstoff einen geringen Luftbedarf haben.

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden grundlegende Informationen der biogenen Kraftstoffe zusammengefasst. Hierzu gehört eine Systematisierung der Kraftstoffe nach verschiedenen Eigenschaften und die Darstellung der Verwendungsmöglichkeiten.

Die verbrennungstechnischen Eigenschaften der flüssigen Kraftstoffe Ethanol und iso-Butanol werden in Kapitel 3 im Detail behandelt. Hierfür wird die laminare Brenngeschwindigkeit aufgegriffen und die grundlegende Bestimmung mit den drei aktuellen Messverfahren erläutert. Ergänzend werden die Unsicherheiten der beiden in dieser Arbeit verwendeten Messapparaturen betrachtet. Im Hauptteil dieses Kapitels werden die biogenen Kraftstoffe und deren Gemische mit dem Referenzkraftstoff iso-Oktan

charakterisiert und der Einfluss von Temperatur und Druck auf die laminare Brenngeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse werden mit numerischen Berechnungen verglichen und geeignete Mechanismen identifiziert. Durch die erläuterten Messdaten sollen die Lücken in der Mechanismenvalidierung geschlossen werden, die zum Beispiel für Gemische aus den zusammengetragenen Literaturdaten deutlich sind [7,9]. Des Weiteren wird der HeatFlux Brenner genutzt, um anhand einer Modellflamme die Änderung der Abgaszusammensetzung durch die Zugabe von Ethanol zum Referenzbrennstoff iso-Oktan zu bestimmen. Durch die Konzentrationsmessungen in verschiedenen Höhen über dem Brenner kann die Entstehung der Abgasbestandteile in Abhängigkeit zum gewählten Brennstoff-Luftverhältnis bewertet werden.

Im nächsten Kapitel wird die Auswirkung der Beimischung von biogenen Brennstoffen auf die Abgaszusammensetzung von stationären Verbrennungsmotoren betrachtet. Nach einer kurzen Einführung in die Brennverfahren, den Prüfstand und die verwendete Messtechnik werden in Kapitel 4 weiterhin die Effekte der Wasserstoffzugabe im Erdgasbetrieb untersucht. Als Versuchsträger dient hierbei das BHKW der Firma SenerTec, das nach dem Otto-Verfahren mit magerer Abstimmung verbrennt und damit den Stand der Technik bei der motorischen Verbrennung von Biogas widerspiegelt. Neben den Abgaskomponenten wie Formaldehyd oder Stickoxiden wird der elektrische Wirkungsgrad des BHKW erfasst. Die Untersuchungen werden mit zwei unterschiedlichen Zündsystemen durchgeführt, um die Auswirkungen des zusätzlichen Freiheitsgrades zu ermitteln. Der letzte Abschnitt belegt den positiven Effekt der biogenen Kraftstoffe auf die Umwelt mit Hilfe einer Lebenszyklusanalyse (LCA). Hierfür wird eine Biogasanlage um verschiedene Produktionsstufen für die Produktion biogener Kraftstoffe erweitert. In die LCA fließen aktuelle Prozessgrößen und gemessene Abgaskonzentrationen der BHKW ein.

Den Abschluss der Arbeit bildet Kapitel 5 mit der Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick auf weiterführende Untersuchungsmöglichkeiten.

2 Grundlagen der biogenen Brennstoffe

2.1 Bereitstellung

Biogene Brennstoffe sind in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig verfügbar. Für die Herstellung dieser Brennstoffe haben sich einige Produktionsverfahren und nachwachsende Ausgangsstoffe etabliert. Die Ausgangsstoffe für die Bereitstellung von biogenen Brennstoffen können in die drei Hauptkategorien Holz, Energiepflanzen und Reststoffe unterteilt werden. In Abbildung 2.1 sind die wesentlichen Pfade der Herstellung von biogenen Brennstoffen ausgehend von den Ausgangsstoffen aus den drei Hauptkategorien dargestellt. Dabei wurden wesentlichen Vertretern aus den Hauptkategorien die typischen Prozessschritte zugeordnet.

Die Kategorie Holz setzt sich zu ca. 62% aus Holz der forstwirtschaftlichen Nutzung, 13% Sägenebenprodukten, 12% Altholz, 4% Landschaftspflegeholz und 3% Holz aus der direkten Holzenergieproduktion zusammen. Als Sägenebenprodukte fallen in erster Linie Sägespäne und das noch feinere Sägemehl an. Als Altholz wird Holz bezeichnet, das bereits durch einen verarbeitenden Schritt genutzt wurde und erneut in den Verwendungskreislauf eintritt. Als Beispiel wären Holzverpackungen zu nennen, die im zweiten Schritt der thermischen Verwertung zugeführt werden. [10,11,12]

In der Erstverwendung werden alle Arten von Holz zu Hälfte der energetischen Nutzung zugeführt, wobei der größte Teil als Feuerholz in Privathaushalten eingesetzt wird. Die notwendigen Schritte sind Zerkleinerung und eine eventuelle Pelletierung, sodass das Holz am Ende als Scheitholz, Hackschnitzel, Holzpellets und Schredderholz in Kleinf Feuerungsanlagen bis hin zu Holzheizkraftwerken mit einer üblichen Ausbaustufe von 5 MW bis 50 MW thermischer Leistung verbrannt werden. [11,12]

In die zweite Hauptkategorie gehören alle landwirtschaftlichen Kulturarten. Die klassischen Vertreter sind Mais, Raps und die Getreidearten Weizen und Roggen sowie Zuckerrüben, Kartoffeln und Gras. In kleineren Mengen werden zusätzlich Sonnenblumen, Miscanthus, und Wildpflanzen genutzt. Auch die durchwachsene Silphie wird insbesondere an trockenen Standorten eingesetzt. Durch neue Verfügbarkeiten und wirtschaftlichen Druck werden viele Versuche zur Kultivierung weiterer Energiepflanzen unternommen. Hierzu zählen z.B. Sorghumhirse und Sida. [13] Das Anbauen von Weiden und Pappeln für die kurzfristige Bereitstellung von Holz in Kurzumtriebsplantagen (KUP) fällt ebenfalls in die Kategorie der Energiepflanzen.

Energiepflanzen werden in Deutschland auf 2,35 Mio. ha angebaut und nutzen damit 14,7% der gesamten landwirtschaftlich genutzten Flächen bzw. knapp 7% der Landesfläche [14]. Der weitaus größere Teil dient dem Anbau von Futtermittel (60%) und Nahrungsmitteln (22%). Der verbleibende Teil wird für Industriepflanzen (z.B. Gewinnung von Industriezucker) genutzt oder liegt brach.

Unterteilt man die Gesamtheit der Energiepflanzen nach ihrer energetischen Verwendung wurden im Jahr 2016 90% (57,9 Mio. t) in Strom und Wärme umgewandelt und die verbliebenen 10% bzw. 6,6 Mio. t wurden zu Kraftstoffen weiterverarbeitet. Der Großteil aus dem Bereich Strom und Wärme (97%) wurde für die Gewinnung von Biogas und Biomethan eingesetzt. Im Bereich der Kraftstoffe stellt die Ethanolproduktion aus Zuckerrüben mit 35% den dominanten Prozess dar. [15] Dieses Verhältnis ist seit den letzten fünf Jahren stabil. [15]

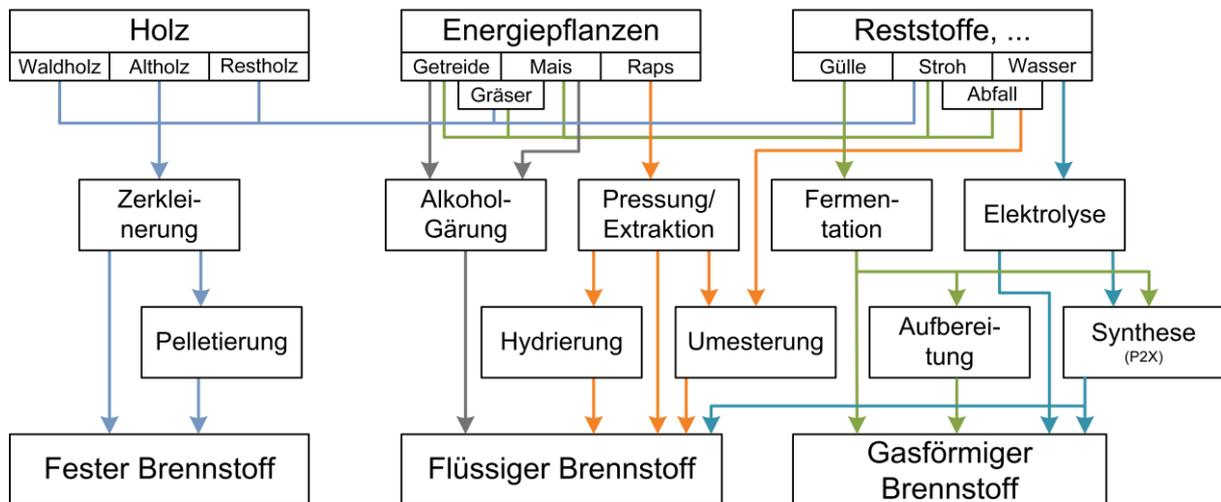


Abbildung 2.1 – Herstellungspfade zur Gewinnung biogener Brennstoffe, aufgeschlüsselt nach Ausgangsstoff und Aufbereitungsprozess

Die 6,6 Mio. t Pflanzenmasse bilden 31% der Ausgangsstoffe für die Herstellung von 3,3 Mio. t flüssigem Biokraftstoff. Der Rest sind Importe hauptsächlich aus Europa (46%), aber auch aus Asien (19%), Nord-, Mittel- und Südamerika (5%) sowie Afrika und Australien (jeweils <1%). Im Jahr 2017 ist der Anteil deutscher Ausgangsstoffe auf 25% gesunken, trotz konstanter Mengen an produzierten Biokraftstoffen. [16]

Mit einem Anteil von 63% der gesamten im Jahr 2017 produzierten flüssigen Biobrennstoffe nimmt der Biodiesel eine wichtige Rolle bei der Substitution von fossilen Brennstoffen ein, Abbildung 2.2. Hierzu müssen zunächst im Prozessschritt Pressung und Extraktion (Abbildung 2.1 Mitte) Pflanzenöle für entweder die direkte Verwendung oder für die Weiterverarbeitung zu Biodiesel und zu hydriertem Pflanzenöl hergestellt werden. Die Weiterverarbeitung der Pflanzenöle zu Biodiesel stellt den wichtigsten Prozess bei den flüssigen Biobrennstoffen dar und steigt kontinuierlich an. Hierfür werden pflanzliche und tierische Fette mit Hilfe von Methanol durch Umesterung zu Fettsäuremethylestern (FAME) umgewandelt. Die am häufigsten eingesetzten Ausgangsstoffe sind Rest- und Abfallöle mit einem massebezogenen Anteil von 39%. Mit 36% und 23% folgen die pflanzlichen Stoffe Raps- bzw. Palmöl. Sonnenblumenöl stellt die fehlenden 2%. Insgesamt wurden 2017 rund 2,1 Mio. t bzw. 80.000 TJ Biodiesel in Deutschland produziert. [16]

Rund 86.000 t bzw. 3.175 TJ Pflanzenöl wurden direkt verwendet und dabei hauptsächlich in BHKW bei Zündstrahlmotoren und zu einem sehr geringen Teil für Pkw und Nfz eingesetzt. Je nach Ausgangsstoff werden diese Pflanzenöle als Palmöl (66%) oder als Rapsöl (33%) vertrieben. Der Anteil der direkten Nutzung ist mit 2,5% aller flüssigen Biokraftstoffe allerdings gering und rückläufig.

Des Weiteren werden die Pflanzenöle über den Prozessschritt der Hydrierung zu Brennstoff aufgearbeitet, um die Eigenschaften dem des Dieselkraftstoffes anzugleichen. Als Ausgangsstoff wird überwiegend Palmöl eingesetzt. Die Produktionsmenge von hydrierten Pflanzenölen mit 33.450 t bzw. 1.472 TJ ist vergleichsweise gering (1%) und im Vergleich zu den Vorjahren zu Gunsten der gesteigerten FAME-Produktion stark gefallen [16]. Ein Grund hierfür könnte die geringe Kälteverträglichkeit des Brennstoffes sein [16].

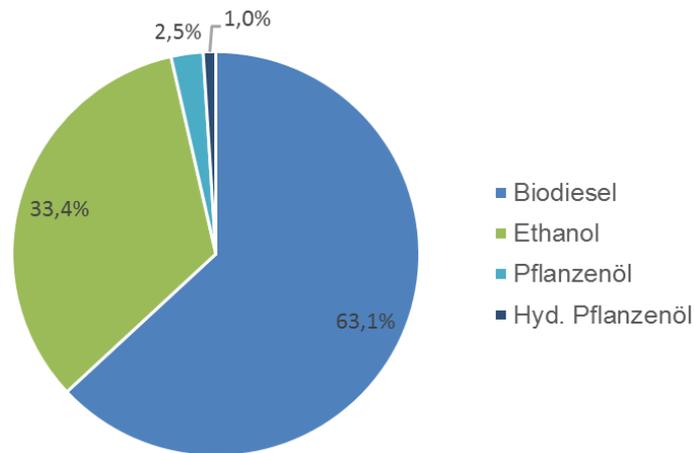


Abbildung 2.2 – Massenbezogene Aufteilung der in Deutschland produzierten flüssigen Brennstoffe im Jahr 2017 [16]

Über die alkoholische Gärung können bestimmte Energiepflanzen ebenfalls zu flüssigem Brennstoff verarbeitet werden. Dabei entstanden 1,1 Mio. t bzw. 30.000 TJ Bioethanol im Jahr 2017, die einen massebezogenen Anteil von 33% am gesamten Biobrennstoffaufkommen hatten [16]. Ethanol ist damit das mengenmäßig bedeutendste Substitut für Ottokraftstoffe. Alle anderen bisher vorgestellten Kraftstoffe kommen nur in Motoren nach dem Dieserverfahren zum Einsatz.

Als Ausgangsstoffe für die Gärung wurden in Deutschland Getreide und Zuckerrüben angebaut [15]. Dazu kommen größere Mengen an Mais und Zuckerrohr durch den Import [16]. Das Getreide und der Mais werden gemahlen und anschließend verflüssigt, um den Zucker im Prozess der Fermentation mit Hilfe von Hefebakterien zu Ethanol zu vergären. Zuckerrüben und Zuckerrohr werden zu Zuckersirup verarbeitet und der Fermentation ebenfalls zugegeben. Durch die nachgeschalteten Prozesse Destillation, Rektifikation und Dehydrierung wird eine Reinheit von 99,7 Vol.-% Ethanol erreicht. Als Nebenprodukte fallen Kohlenstoffdioxid und Schlempe aus der Fermentation an. Diese Nebenprodukte können zu flüssigem Kohlenstoffdioxid für die Lebensmittelindustrie und zu einem proteinreichen Futtermittel verarbeitet werden. Beispielsweise produziert die Bioethanolanlage der CropEnergies AG in Zeitz 290.000 t Bioethanol, 260.000 t Futtermittel und 100.000 t flüssiges Kohlenstoffdioxid.

Prinzipiell ist eine Anlage zur Herstellung von Ethanol durch einen Wechsel der Bakterien auf die Produktion von iso-Butanol oder 1-Butanol umrüstbar, wie es Butamax, ein Joint Venture von BP und DuPont, zusichert. Dies wurde durch die Umrüstung einer Anlage im Jahre 2013 nachgewiesen. [18]

Die dritte Hauptkategorie umfasst alle organischen Reststoffe aus Landwirtschaft und Industrie. Die Hauptvertreter der landwirtschaftlichen Reststoffe sind tierische Exkreme, Stallmist und Stroh. Weiterhin gehören Grün- und Bioabfälle aus Industrie und Haushalt dazu. Aber auch Sonderformen des Abfalles wie Klärschlamm, Hausabfälle und Altfette werden dieser Kategorie zugeordnet. [10]

Die Reststoffe werden über den Prozessschritt der Fermentation in gasförmige Brennstoffe umgewandelt. Unabhängig von den Ausgangsstoffen entsteht ein Gas aus den Hauptbestandteilen Methan und Kohlenstoffdioxid mit Anteilen von 60 Vol.-% bzw. 40 Vol.-%. Das Gasgemisch trägt Namen wie Biogas, Klärgas oder Deponiegas. Das erzeugte Gas wird überwiegend vor Ort in elektrische und thermische Energie durch die Verbrennung in BHKW umgewandelt. Lediglich ein kleiner Teil wird aufbereitet und in das Erdgasnetz als Biomethan eingespeist. Hierfür wird der Fermentation, bei der besonders auf

einen geringen Eintrag von Luft geachtet werden muss, eine Entschwefelung, eine Trocknung und eine Gasabsplaltung nachgeschaltet. Für die Abtrennung des Kohlenstoffdioxids eignen sich Verfahren der Druckwechseladsorption, Absorption mittels Aminwäsche oder der Membrantrennung. Im Jahr 2017 wurde dieser zusätzliche Schritt an 190 Anlagen durchgeführt, die 853 Mio. Nm³ bzw. 33.000 TJ Methan einspeisten [19]. Im Vergleich zum deutschen Erdgasverbrauch ergibt sich ein energetischer Anteil von knapp 1%.

Neben den bereits etablierten Verfahren werden weitere Synthetisierungsverfahren für Brennstoffe entwickelt, die auf Überschussenergie durch erneuerbare Energien basieren. Sie firmieren unter dem Schlagwort Power-to-X, kurz P2X. Das X wurde zu Beginn der Entwicklungen durch Gas ersetzt, da die vorrangigen Produkte Wasserstoff oder Methan gasförmig sind. Mittlerweile wird die genaue Verwendung des Produktes beschrieben, sodass es neue Begriffe wie Power2Fuel, 2Mobility oder 2Chemicals gibt. Durch die Anbindung weiterer Verfahren, wie z.B. der Methanolsynthese, können die Verfahren zu Power2Liquid aufgerüstet werden.

Ziel ist es, den Überschuss an Strom leichter und in großen Mengen zu speichern, indem dieser in chemische Energieträger transformiert wird. Anschließend kann das Gas im Erdgasnetz auf Grund der großen Kapazitäten gespeichert werden oder direkt für den Transport oder als chemischer Grundstoff eingesetzt werden. Die zugrundeliegende Technologie ist dabei identisch. Über eine Elektrolyse wird die elektrische Überschussenergie in Wasserstoff umgewandelt und durch eine eventuelle Methanisierung mit der Zugabe von Kohlenstoffdioxid zu Methan aufgewertet.

Aktuelle Entwicklungen zielen auf die Hochtemperatur-Co-Elektrolyse, die neben Wasser auch Kohlenstoffdioxid konvertiert [20,21]. Hierbei entsteht ein Synthesegas aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Dieses wird über eine Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigem Kraftstoff umgewandelt.

2.2 Übersicht der untersuchten Brennstoffe

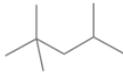
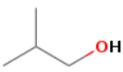
In dieser Arbeit werden Brennstoffe untersucht, die mit Hilfe von klimaneutralen Technologien hergestellt werden und damit den anthropogenen Anteil der Treibhausgasemissionen im Verkehrs- und Energiesektor senken können. Bei den flüssigen Brennstoffen steht die Messung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit zwei Messverfahren bei verschiedenen Mischungsverhältnissen, Temperaturen und Drücken im Vordergrund, Kapitel 3.1 bis Kapitel 3.6. In Kapitel 3.7 wird weiterhin der Einfluss auf die Hauptspezies im Abgas untersucht. Die gasförmigen Brennstoffe werden im Motorprüfstand bzgl. des Einflusses auf den Wirkungsgrad und verschiedene Abgasbestandteile erprobt. Neben verschiedenen Mischungsverhältnissen wird die Art der Gemischzündung variiert und das transiente Verhalten des Motors vermessen, Kapitel 4.4.2 bis Kapitel 4.4.4.

Dabei ist die primäre Intention eine Substitution vorhandener Brennstoffe. Die Brennstoffe der aktuellen Versorgung werden durch Referenzbrennstoffe im Rahmen von grundlegenden Untersuchungen ersetzt, um vergleichbare und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Im Fall der flüssigen Brennstoffe wird iso-Oktan als Ersatz für Ottokraftstoff eingesetzt. Für die Untersuchungen zu gasförmigen Brennstoffen wird Erdgas auf Grund der Verfügbarkeit in größeren Mengen eingesetzt. Dieses besteht zu

mindestens 97% aus Methan [22]. Außerdem ist Erdgas der Standardbrennstoff des verwendeten Verbrennungsmotors. Ein Vergleich der relevanten Eigenschaften der Referenz- sowie der möglichen Ersatzbrennstoffe zeigt Tabelle 2.1.

Die untersuchten Ersatzbrennstoffe für Ottomotoren sind Ethanol und iso-Butanol. Diese gehören zur Gruppe der Alkanole, die gesättigte Kohlenwasserstoffe mit einer Hydroxylgruppe umfasst. Die beiden Stoffe weisen geringere volumetrische Heizwerte auf und reduzieren damit die im Kraftstofftank bevorzugte Energiemenge. Allerdings erlauben die höheren Research Oktanzahlen (ROZ) wirkungsgradoptimierte Verbrennungsparameter wie z.B. Verdichtungsverhältnis oder Zündzeitpunkt und damit eine teilweise Kompensation der Reichweitenreduktion. Weiterhin zeichnen sich die flüssigen Ersatzbrennstoffe durch einen geringeren Luftbedarf für die vollständige Umsetzung und eine höhere Wärmeleitfähigkeit aus. Bei einer vergleichbaren Zündtemperatur von ca. 400°C erlaubt dies eine schnellere Zündung des Gemisches. Die Explosionsbereiche sind bei Ethanol und iso-Butanol breiter und die Grenzspaltweite geringer, sodass eine vollständige Umsetzung der Zylinderfüllung bis weit in den Feuersteg möglich sein sollte. Die bedeutendsten Unterschiede zwischen beiden Ersatzbrennstoffen sind der volumetrische Heizwert und die Oktanzahl. Während der höhere Heizwert von iso-Butanol die Reichweitenverkürzung von Pkw am besten kompensieren kann, führt die höhere Oktanzahl zu einer verbesserten Klopfestigkeit. Hierdurch kann ein größerer Wirkungsanstieg realisiert werden.

Tabelle 2.1 – Chemische und verbrennungstechnische Eigenschaften der untersuchten Brennstoffe unter Normbedingungen

		iso-Oktan (Referenz 1)	Ethanol	iso-Butanol	Methan (Referenz 2)	Wasserstoff
Chemische Formel		C ₈ H ₁₈	C ₂ H ₅ OH	C ₄ H ₉ OH	CH ₄	H ₂
Strukturformel ^[23]						
Dichte ^[24]	kg/Nm ³	714,4	825,6	815,8	0,717	0,090
Molmasse ^[23]	mol	114,23	46,07	74,12	16,04	2,02
Heizwert	MJ/Nm ³	31 898,0	22 126,1	27 003,0	33,5	10,8
Heizwert	MJ/kg	44,7 ^[26]	26,8 ^[28]	33,1 ^[29]	46,7 ^[31]	119,7 ^[31]
Mindestluftbedarf	m ³ /m ³	59,52	14,29	28,57	9,52	1,19
Siedetemperatur ^[23]	°C	99,3 ± 0,2	78,4 ± 0,2	107,7 ± 0,9	-162,2 ± 2,0	-
Wärmeleitfähigkeit ^[24]	W/mK	0,13	0,17	0,17	0,03	0,17
ROZ	-	100 ^[26]	108 ^[27]	113 ^[29]	135 ^[30]	-
UEG ^[25]	Vol.-%	0,7	3,1	1,4	4,4	4,0
OEG ^[25]	Vol.-%	6,0	27,7	11,0	17,0	77,0
Grenzspaltweite ^[25]	mm	0,98	0,89	0,94	1,14	0,29
Zündtemperatur ^[25]	°C	410	400	430	595	560

Dafür erlaubt die Siedetemperatur von Ethanol mit ca. 30 K unterhalb von iso-Butanol eine schnellere Verdampfung des Brennstoffes und damit eine Verbesserung der Homogenität des Brennstoff-Luftgemisches.

Wasserstoff wird als Ersatz für Erdgas in dieser Arbeit untersucht. Auch wenn Methan regenerativ mit Hilfe von Wasserstoff erzeugt werden kann, ist die alleinige Produktion von Wasserstoff technologisch einfacher. Die Produktion erfolgt entweder über die Wasserelektrolyse, die Reformierung von Biogas oder der Unterteilung der Schritte der Biogasfermentation, wie in Kapitel 4.5 näher erläutert wird.

Ein ähnliches Problem bezüglich des volumetrischen Energiegehalts zeigt sich auch bei diesem Ersatzbrennstoff. Wasserstoff verfügt nur über ein Drittel des volumetrischen Heizwertes von Methan. Allerdings ist dies bei stationären Anwendungen wie in dieser Arbeit ohne Bedeutung. In diesem Fall stehen die verbrennungstechnischen Eigenschaften im Vordergrund. Wasserstoff erlaubt durch die geringere Zündtemperatur und den weiteren Explosionsbereich eine größere Variation der Verbrennungsparameter, z.B. dem Brennstoff-Luftverhältnis. Gleichsam muss dadurch das Sicherheitskonzept im Umgang mit Wasserstoff deutlich sensibler agieren. Die höhere Wärmeleitfähigkeit und die deutlich geringere Grenzspaltweite lassen auch bei diesem Surrogat eine Erhöhung des Anteils des vollständig umgesetzten Brennstoffes im Zylinder erwarten. Die hohe Reaktivität von Wasserstoff kann auch nachteilig sein. Dies zeigt sich im Fehlen der Oktanzahl. Da keine Klopfestigkeit von diesem Brennstoff zu erwarten ist und die Verbrennungstemperaturen oberhalb der von Kohlenwasserstoffen liegt, dürfte der Einsatz bei stöchiometrischer Verbrennung ausgeschlossen sein.

3 Charakterisierung von biogenen Kraftstoffen mit Hilfe der laminaren Brenngeschwindigkeit

Vorgemischte Flammen sind in vielen industriellen Anwendungen zu finden. Dabei liegen überwiegend turbulente Strömungen vor. Für Untersuchungen unter Laborbedingungen z.B. zur chemischen Kinetik werden standardmäßig laminare Flammen eingesetzt, da diese einfachere und reproduzierbare Strukturen aufweisen. Durch die Vereinfachung auf den laminaren Fall kann die laminare Brenngeschwindigkeit für die Charakterisierung von verschiedenen Brennstoffen und Brennstoffgemischen genutzt werden. Gleichfalls kann der Einfluss von variierenden Randbedingungen, wie Temperatur und Druck, auf die Brenngeschwindigkeit im Detail untersucht werden. Die laminare Brenngeschwindigkeit wird über verschiedene Verfahren mit verschiedenen Untersuchungsschwerpunkten bestimmt. Die drei am häufigsten eingesetzten Versuchsverfahren sind der HeatFlux Brenner, der Gegenstrombrenner und die Kugelbrennkammer.

In diesem Kapitel wird neben einer kurzen Definition das Verhalten der laminaren Brenngeschwindigkeit auf verschiedene Randbedingungen hergeleitet. Anschließend werden die Messverfahren vorgestellt und systematisiert. Einem Abriss zur Unsicherheitsbetrachtung folgt die Vorstellung der numerischen Methode. Im Hauptteil des Kapitels werden die Messmethoden validiert und verglichen sowie die experimentellen und numerischen Untersuchungen zur laminaren Brenngeschwindigkeit von Reinstoffen und Gemischen bei verschiedenen Randbedingungen diskutiert. Variiert wurden das Brennstoff-Luftverhältnis, die Brennstoffzusammensetzung sowie Druck und Temperatur. Im letzten Kapitel wurde der Heat-Flux Brenner für die Bestimmung der Abgaskonzentration bei verschiedenen Ethanolanteilen genutzt.

3.1 Grundlegendes zur laminaren Brenngeschwindigkeit

Die laminare Brenngeschwindigkeit S_L ist eine grundlegende Eigenschaft von vorgemischten Flammen. Es handelt sich dabei um die Geschwindigkeit einer ebenen Flammenfront, die orthogonal zur Fläche in ein Brennstoff-Luftgemisch fortschreitet [22,33]. Die Bedingung der ebenen Front schließt eine ortsunabhängige Anström- bzw. Fortschrittsgeschwindigkeit ein und Wärmeübergänge aus. Die Brenngeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, dem Druck, dem Luftverhältnis und dem eingesetzten Brennstoff. Die Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf die laminare Brenngeschwindigkeit wurde u.a. durch die Forschungsgruppe um Prof. A. A. Konnov untersucht [34,35] und lässt sich folgendermaßen zusammenfassen zu:

$$S_L(T, p) = S_L^0 \left(\frac{T_u}{T_{u,0}} \right)^\alpha \left(\frac{p_u}{p_{u,0}} \right)^\beta \quad (3.1)$$

Dabei ist α der Exponent für die Temperaturabhängigkeit und β für die Druckabhängigkeit [9]. Beide Größen haben eingeschränkte Geltungsbereiche, die durch die Limitierung des messbaren Bereichs für Temperatur oder Druck durch z.B. den experimentellen Aufbau, der Beständigkeit oder dem Siedeverhalten von Brennstoffen entstehen. Als Ausgangspunkt für Inter- oder Extrapolationen mit Hilfe dieser Gleichung dienen gemessene Brenngeschwindigkeiten S_L^0 bei bekannter Temperatur $T_{u,0}$ und Druck $p_{u,0}$, wobei meistens nur eine Zustandsgröße, entweder T_u oder p_u , variiert wird.

Die Änderung der Brenngeschwindigkeit durch die Vorwärmtemperatur lässt sich auf eine Änderung der Flammentemperatur zurückführen. Dadurch werden die temperaturabhängigen Reaktionsraten, die durch die Arrhenius-Gleichung (3.24) beschrieben werden, erhöht. Dadurch erfolgt eine Steigerung der Anzahl an Radikalen, die durch Dissoziationsreaktionen entstehen. Im oberen Teil der Abbildung 3.1 ist die Summe der maximalen Konzentration an den Radikalen OH, O und H, die adiabate Flammentemperatur, die spezifische Wärmekapazität und die laminare Brenngeschwindigkeit einer stöchiometrischen Methanflamme mit steigender Eintrittstemperatur aufgetragen, die mit dem Model zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit in ANSYS Chemkin berechnet wurden. Durch den Anstieg der drei erwähnten Parameter mit steigender Temperatur wird die Brenngeschwindigkeit erhöht. Im unteren Teil der Abbildung 3.1 ist der Einfluss des Druckes auf die laminare Brenngeschwindigkeit dargestellt, der einer Potenzfunktion mit negativem Exponenten entspricht. Die Druckerhöhung führt zu einer geänderten Gleichgewichtslage zu Gunsten der Verbrennungsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser, die einen Anstieg der Flammentemperatur bewirken und überkompensieren damit die gleichermaßen steigende spezifische Wärmekapazität. Allerdings wird die Konzentration an Radikalen in stärkerem Maße reduziert, da unter höheren Drücken die radikalverbrauchenden Reaktionen, sogenannte Abbruchreaktionen oder three-body reactions, gegenüber den Kettenreaktionen an Einfluss gewinnen [41]. Da bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen überwiegend ein thermischer Ausbreitungsmechanismus vorliegt, ist mit einer Reduzierung der Brenngeschwindigkeit mit der Druckzunahme durch die Verringerung der Temperaturleitfähigkeit zu rechnen. Dieser Effekt ist stärker ausgeprägt als die Erhöhung der Umsetzungsraten auf Grund der höheren Temperatur.

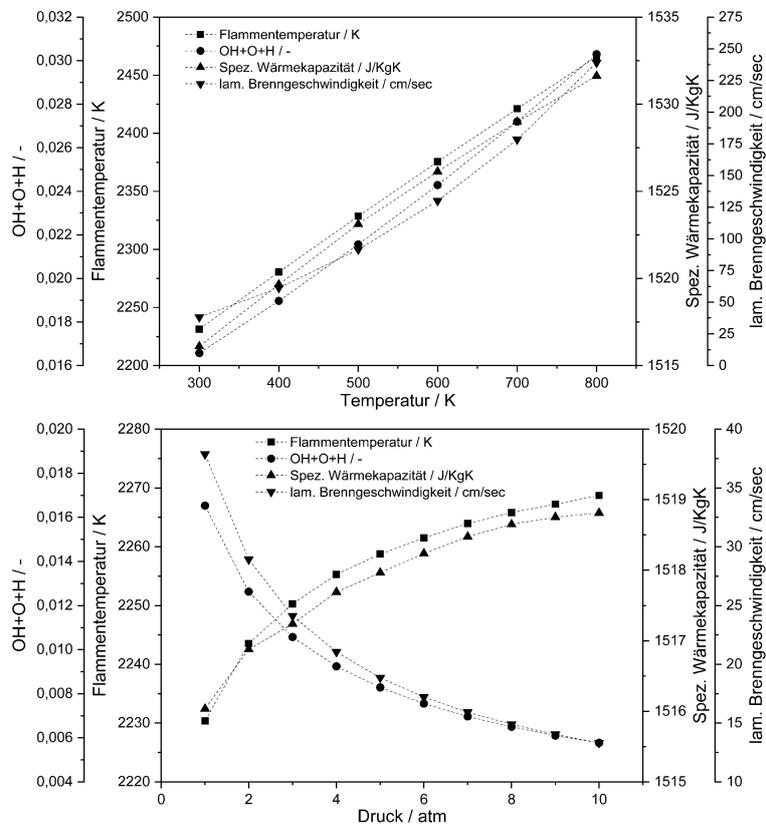


Abbildung 3.1 – Ergebnisse einer adiabaten Flammensimulation in Chemkin mit dem GRI-Mech 3.0 [43] für Methan bei 298 K, 1 atm und stöchiometrischem Luftverhältnis in Abhängigkeit zur Eintrittstemperatur (oben) und zum Umgebungsdruck (unten)

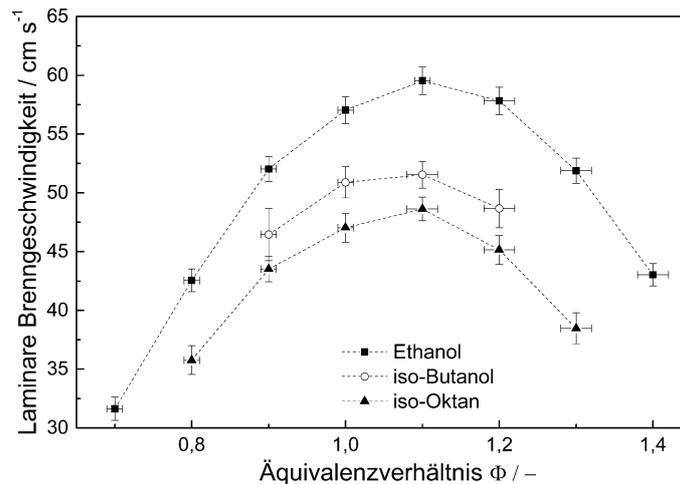


Abbildung 3.2 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol, iso-Butanol und iso-Oktan bei 373 K und Umgebungsdruck gemessen mit dem Heat Flux Brenner

Insgesamt bewirken die niedrigere Temperaturleitfähigkeit und die geringere maximale Konzentration an Radikalen, trotz der höheren Verbrennungstemperatur und höheren Umsetzungsraten, eine Verringerung der Brenngeschwindigkeit mit der Druckzunahme.

Durch die Verzehnfachung des Druckes, ausgehend von Normbedingungen, wird die laminare Brenngeschwindigkeit um den Faktor 4 bis 5 reduziert. Andererseits führt eine Verdopplung der Starttemperatur zu einer Erhöhung der Brenngeschwindigkeit von 37,9 cm/s auf 133,1 cm/s. Somit sind die Auswirkungen der Vorwärmtemperatur auf die laminare Brenngeschwindigkeit höher, was durch den asymptotischen Verlauf des Druckeinflusses bestärkt wird.

Die Einflüsse des Luftverhältnisses und der Art des Brennstoffs auf die Brenngeschwindigkeit zeigt Abbildung 3.2 mit dem typischen Verlauf der Brenngeschwindigkeit für gesättigte Kohlenwasserstoffe. Es wurden Brennstoffe aus der Gruppe der Alkane und Alkanole bei 373 K und Umgebungsdruck vermessen. Die verwendete Messmethode war der HeatFlux Brenner. Alle drei Brennstoffe zeigen ein Maximum bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1. Dies liegt am hohen Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Brenngeschwindigkeit, die in der Nähe der Stöchiometrie auf der brennstoffreichen Seite am höchsten ist, durch die bestmögliche Umsetzung des vorhandenen Brennstoffes bei gleichzeitig minimalem Wärmeverlust durch Inertanteile in der Verbrennungsluft. Die Höhe der Brenngeschwindigkeit der einzelnen Brennstoffe orientiert sich in Abbildung 3.2 an der Anzahl an Kohlenstoffatomen, wobei der Brennstoff mit der geringsten Anzahl die höchsten Geschwindigkeiten aufweist. In [42] wird gezeigt, dass innerhalb der Gruppe der Alkane, C_nH_{2n+2} , der Einfluss der Anzahl an Kohlenstoffatomen auf die maximale Brenngeschwindigkeit unbedeutend ist. Handelt es sich wiederum um ungesättigte Kohlenwasserstoffatome, Alkene C_nH_{2n} und Alkine C_nH_{2n-2} , führt die Reduktion der Kohlenstoffatome allerdings zu einer starken Erhöhung der Brenngeschwindigkeit, die auf die Änderung der Temperaturleitfähigkeit zurückzuführen ist.

Das Luftverhältnis wird über das Äquivalenzverhältnis Φ beschrieben, dass die Mindestluftmenge für die stöchiometrische Verbrennung L_{min} mit der verfügbaren Menge L in ein Verhältnis setzt. Diese Art der Darstellung wird international verwendet. Für motorische Untersuchungen im deutschsprachigen Raum ist der Kehrwert, die Luftzahl λ gebräuchlich.

$$\phi = \frac{L_{min}}{L} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.2)$$

Die laminare Brenngeschwindigkeit ist ein integraler Bestandteil der Entwicklung und Validierung von Reaktionsmechanismen, da sie die komplexen Wechselwirkungen aus Reaktionskinetik, Diffusion und Wärmetransport in einer Kenngröße vereint. Außerdem ist sie wichtig für die Auslegung von Brennern, um den Bereich mit stabiler Flamme einzugrenzen. Ist die zu erwartende Brenngeschwindigkeit niedriger als die Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Kraftstoff-Luftgemisches, wird die Flamme abheben und verlöschen. Im umgekehrten Fall wird die Flamme in den Brenner hineintauchen und zum Flash-Back führen. Die reale Flammenfortschrittsgeschwindigkeit wird allerdings im realen Fall von den Wärmeverlusten und der Streckung der Flammenfront beeinflusst.

3.2 Messverfahren

3.2.1 Einteilung

Die laminare Brenngeschwindigkeit kann mit verschiedenen Messverfahren ermittelt werden. Diese Verfahren werden nach der Geschwindigkeit des unverbrannten Gemisches bzw. der Flammenfront in zwei Gruppen eingeteilt. Im Falle eines zu Beginn der Messung ruhenden Brennstoff-Luftgemisches und einer ortsveränderlichen Flammenfront handelt es sich um das Gefäßverfahren. Strömt das Brennstoff-Luftgemisch eine stabilisierte Flammenfront an, handelt es sich um das Brennerverfahren [33]. Die typischen Vertreter der beiden Gruppen sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die aktuellen Messverfahren sind grau hinterlegt.

Die Kugelbrennkammer, der Gegenstrom- und der HeatFlux Brenner erfüllen durch das jeweilige Messprinzip die Bedingungen der adiabaten Umgebung und der eindimensionalen Flammenfront. Die dritte Bedingung nach einer streckungsfreien Flammenfront erfüllt lediglich der HeatFlux Brenner. Bei der Kugelbrennkammer und dem Gegenstrombrenner müssen eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden, die auf einer Extrapolation streckungsbehafteter Ergebnisse beruht. Somit kann der HeatFlux Brenner als genauestes Verfahren zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit angesehen werden.

Mit den Messverfahren kann der Einfluss verschiedener Brennstoffkombinationen, Kraftstoff-Luftverhältnisse und Vorwärmtemperaturen auf die Brenngeschwindigkeit untersucht werden. Mit dem HeatFlux Brenner und dem Gegenstrombrenner erfolgt dies üblicherweise unter atmosphärischem Druck.

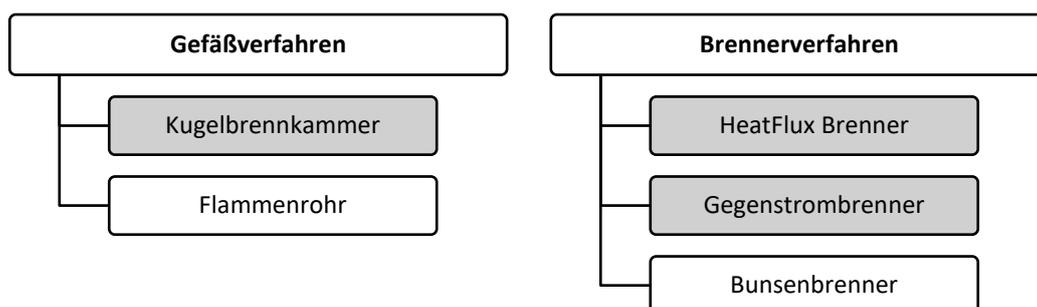


Abbildung 3.3 – Einteilung der Messverfahren für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit nach [33]

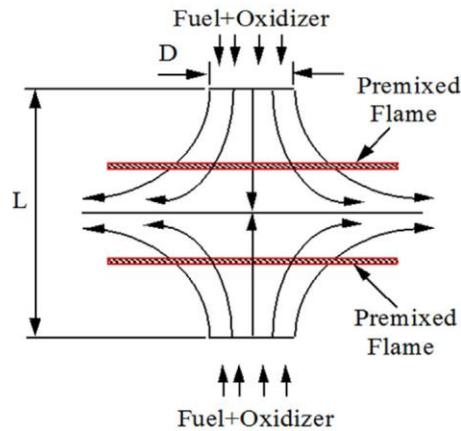


Abbildung 3.4 – Prinzip des Gegenstrombrenners [44]

Allerdings können beide Brenner in eine Druckkammer verbaut werden und sind für Drücke unterhalb und leicht oberhalb des Atmosphärendruckes nutzbar. Für Untersuchungen unter erhöhtem Druck wird maßgeblich die Kugelbrennkammer eingesetzt, da die steigenden Drücke zu Flammeninstabilitäten und anwachsenden Randeffekten bei den Brennerverfahren führen.

3.2.2 Gegenstrombrenner

Der Gegenstrombrenner wird hauptsächlich für Studien zur Selbstzündung (Autoignition) und Flammenverlöschung (Extinktion) verwendet und kann zusätzlich für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit herangezogen werden. Hierfür erzeugt der Brenner zwei Stagnationsflammen durch die Anströmung zweier vorgemischter Brennstoff-Luftgemische durch zwei konzentrisch ausgerichtete entgegengesetzte Düsen. Wenn diese beiden Fluidgemische identisch sind, kann die Flamme als eben, laminar und nahezu adiabat angesehen werden.

Durch die nach außen gerichtete Strömung wird die Flamme allerdings gestreckt, Abbildung 3.4 [44]. Für die Streckungskorrektur werden die minimale axiale Geschwindigkeit und der entsprechende maximale Geschwindigkeitsgradient vor der Vorwärmzone der Flamme entlang der Symmetrieachse des Brenners gemessen. Hierzu werden laserdiagnostische Verfahren wie Laser-Doppler Anemometrie (LDA) oder Particle Image Velocimetry (PIV) verwendet. Anschließend werden die beiden gemessenen Größen gegeneinander aufgetragen und auf einen Geschwindigkeitsgradienten von null extrapoliert. Die Extrapolation kann entweder linear oder nichtlinear ausgeführt werden, wobei die nichtlineare Methode bevorzugt wird, da sie sowohl für geringe als auch höhere Streckungsraten gültig ist. Die nichtlineare Extrapolation benötigt für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit Hilfe des Gegenstrombrenners das Dichteverhältnis aus unverbranntem und verbranntem Gemisch, die Marksteinzahl und die Karlovitz-Zahl. Die lineare Extrapolation tendiert vor allen Dingen für höhere Streckungsraten zu überhöhten Geschwindigkeiten. [44]

Die Verwendbarkeit der nichtlinearen Methode für Kohlenwasserstoff/Luft-Gemische bei überstöchiometrischer Verbrennung wurde in [44,48] bestätigt. Für unterstöchiometrische Luftbedingungen ist die Methode des Gegenstrombrenners nur für einfache Kohlenwasserstoffe (z.B. Methan) aussagekräftig

[44], da bei langkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B. $C_{12}H_{26}$) die unterschiedliche Diffusion von Brennstoff und Sauerstoff zu geänderten Brennstoff-Luftverhältnissen in der Flamme führt, welche durch die beiden Extrapolationsmethoden nicht abgebildet wird [44].

3.2.3 Kugelbrennkammer

Die Kugelbrennkammer kann für zwei instationäre Messverfahren verwendet werden, die Konstant-Volumen Methode und die Konstant-Druck Methode. Die erste Methode nutzt den Druckanstieg in der Kammer nach der zentralen Zündung des Brennstoff-Luftgemisches und die optische Messung des Flammenfortschritts zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit. Somit sind zwei zeitsynchrone Messungen notwendig. Die zweite Methode beruht auf dem Fakt, dass der Druckanstieg in der Kugelbrennkammer erst ab einem Volumenverhältnis aus verbranntem Gemisch zu Brennkammer größer 30% [37] beginnt und damit die Reduktion auf eine zu messende Größe erlaubt, die optische Aufnahme des Flammenfortschritts. Die Zeit bis zum Druckanstieg in einer Kugelbrennkammer lässt sich mit Hilfe eines Drucksensors ermitteln. In Abbildung 3.5 ist der Druckverlauf in Abhängigkeit vom Brennstoff-Luftverhältnis für den Brennstoff Methan in einer baugleichen Kammer dargestellt [36]. Bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1 tritt die höchste Brenngeschwindigkeit auf. Dieser Umstand reduziert die Zeitspanne der Messung auf ca. 10 ms nach der Zündung. Dies entspricht etwa einem Brennkammer-volumen von ca. 25%.

In Abbildung 3.6 a) und b) ist der Verbrennungsfortschritt in drei Teile untergliedert. Dabei kann die x-Achse auch als Zeitachse interpretiert werden, da kleine Radien hohe Streckungen bedeuten. Somit verläuft die Verbrennung von rechts nach links und unterliegt zu Beginn der Beschleunigung durch die Zündung. Es werden daher typischerweise und auch in dieser Arbeit die Messung unter einem Radius von 10 mm von der Auswertung ausgeschlossen [49]. Der zweite Bereich beinhaltet die für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit relevanten Datenpunkte bevor im dritten Bereich der Druckanstieg in der Brennkammer und die Interaktion mit der Wand zur Reduktion der Fortschrittsgeschwindigkeit führen. Für die Messungen in dieser Arbeit wird auf Untersuchungen von [37] und [38] zurückgegriffen, die eine Reduktion der Brenngeschwindigkeit durch Wandinteraktion sowie Bewegung des verbrannten Gases, welches auf Grund von Vereinfachungen der Geschwindigkeitsberechnungen eigentlich als ruhend angesehen wird, feststellten.

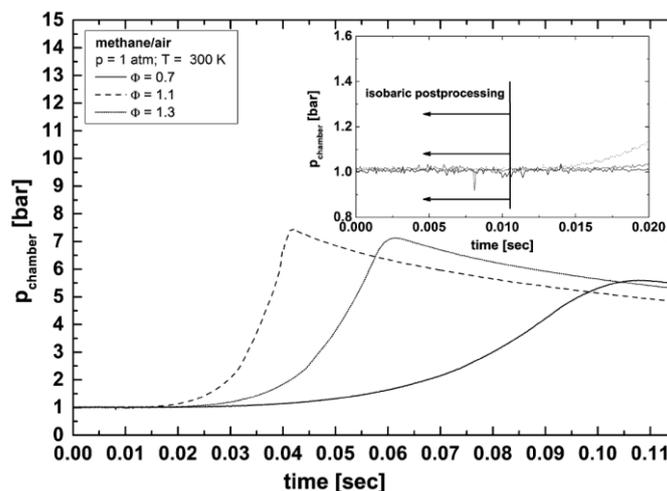


Abbildung 3.5 – Druckanstieg in der Kugelbrennkammer für verschiedene Luftverhältnisse [36]

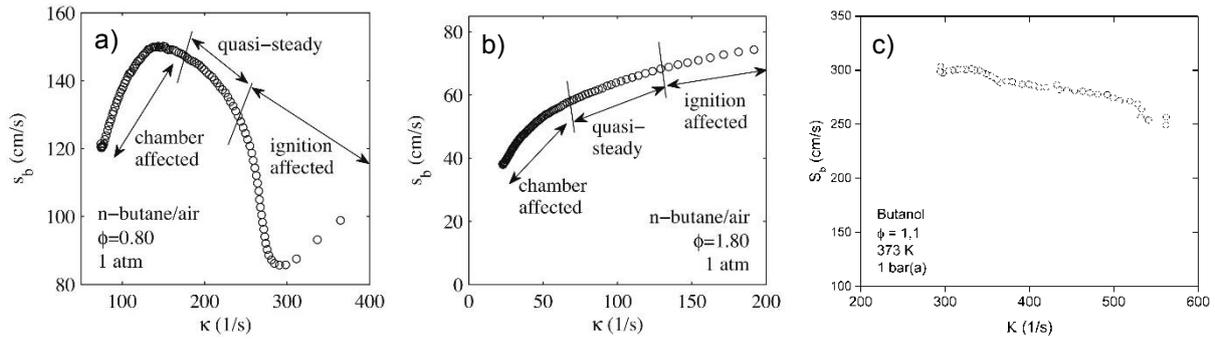


Abbildung 3.6 – a und b) Flammenfortschrittsgeschwindigkeit s_b über der Streckung κ [49], c) verbliebener Auswertebereich für iso-Butanol bei 373 K, 1 bar(a) und einem Äquivalenzverhältnis von 1,1

Daraus leitet sich die Beschränkung auf einen Flammenradius kleiner 0,3 bzw. 0,25 im Verhältnis zum Radius der Kammer ab, um akzeptable Messunsicherheiten ($\leq 3\%$ bzw. $\leq 1\%$) zu erzielen. Dies bedeutet für die verwendete Kugelbrennkammer und die in dieser Arbeit höchste Brenngeschwindigkeit (Ethanol/Luft-Gemisch, 373 K, λ von 0,9) eine Auswertung bis 7,5 ms. In Abbildung 3.6 c) ist beispielhaft der verbliebene Auswertebereich für Butanol bei 373 K, 1 bar(a) und einem Äquivalenzverhältnis von 1,1 dargestellt. Das Resultat ist ein gleichmäßiger Flammenfortschritt, der nur vorliegt, wenn der Zündeinfluss abgeklungen ist und keine Störungen in Form von Druckanstieg oder Gemischbewegung besteht.

Die Flamme unterliegt der Streckung, sodass eine Korrektur erfolgen muss, um aus den Experimenten die streckungsfreie Fortschrittsgeschwindigkeit zu ermitteln. Hierfür hat sich die nichtlineare Streckungskorrektur nach der Ronney-Sivashinsky Gleichung [47] durchgesetzt, die u.a. durch Kelley und Law [49], Coronel [50] oder Halter [55] diskutiert wurde. Die Gleichung lautet

$$\left(\frac{s_b}{s_b^0}\right)^2 \ln\left(\frac{s_b}{s_b^0}\right) = -2 \frac{L_b \kappa}{s_b^0} \quad (3.3)$$

mit s_b der von den Beobachtungen abgeleitete Flammenfortschrittsgeschwindigkeit und κ der Streckungsrate. Die streckungsfreie Fortschrittsgeschwindigkeit s_b^0 und die Marksteinlänge L_b sind die gesuchten Variablen.

Die Streckungsrate wird ebenfalls von der Beobachtung des Flammenfortschritts gemäß der Gleichung (3.4) abgeleitet.

$$\kappa = \frac{2}{r_f} \frac{dr_f}{dt} \quad (3.4)$$

Die gesuchten Größen werden durch einen nichtlinearen Lösungsansatz nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates ermittelt, der die Summe der einzelnen Datensätze minimiert:

$$\min \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{s_{bi}}{s_b^0} \right)^2 \ln\left(\frac{s_{bi}}{s_b^0} \right) + 2 \frac{L_b \kappa_i}{s_b^0} \right]^2 \quad (3.5)$$

Die Flammenfortschrittsgeschwindigkeit muss zusätzlich um den Beitrag der Expansion des verbrannten Gemisches korrigiert werden. Somit kann die sichtbare Flammenausbreitung als eine Überlagerung

der Strömungsgeschwindigkeit v_u und der laminaren Brenngeschwindigkeit im Bezug zum unverbrannten Gemisch $s_{L,u}$ formuliert werden:

$$\frac{dr_f}{dt} = s_b = v_u + s_{L,u} \quad (3.6)$$

Die Bilanz der Massenströme des unverbrannten und verbrannten Gemisches, die durch die Flammenfront getrennt werden, setzen die Geschwindigkeiten des unverbrannten und des verbrannten Gemisches in Bezug:

$$\rho_u(v_u - s_b) = \rho_b(v_b - s_b) \quad (3.7)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (3.6) und (3.7) sowie der Bedingung, dass die Strömungsgeschwindigkeit im verbrannten Gemisch null ist, erhält man die Gleichung [39]:

$$s_{L,u} = \frac{\rho_b}{\rho_u} s_b \quad (3.8)$$

Somit kann mit Hilfe des Verhältnisses der Dichten des unverbrannten ρ_u und des verbrannten Gemisches ρ_b die Flammenfortschrittsgeschwindigkeit s_b auf die laminare Brenngeschwindigkeit s_u^0 umgerechnet werden. Hierfür müssen die Annahmen getroffen werden, dass die Verbrennung bis zum thermodynamischen Gleichgewicht erfolgt und adiabate Randbedingungen vorliegen [44].

In Abbildung 3.7 sind die zu den Bedingungen aus Abbildung 3.6 c) passenden Rohbilder zu sehen. Neben dem 1 bar(a) Versuch sind die Aufnahmen bei höheren Drücken bei vergleichbarem Radius abgebildet. Die Zunahme des Initialdruckes hat den vorteilhaften Nebeneffekt, dass der Kontrast der Aufnahmen zunimmt. Allerdings ist unter höherem Druck die Neigung zum Zerfall der geschlossenen Oberflächenstruktur in oberflächenvergrößernde Formen erkennbar.

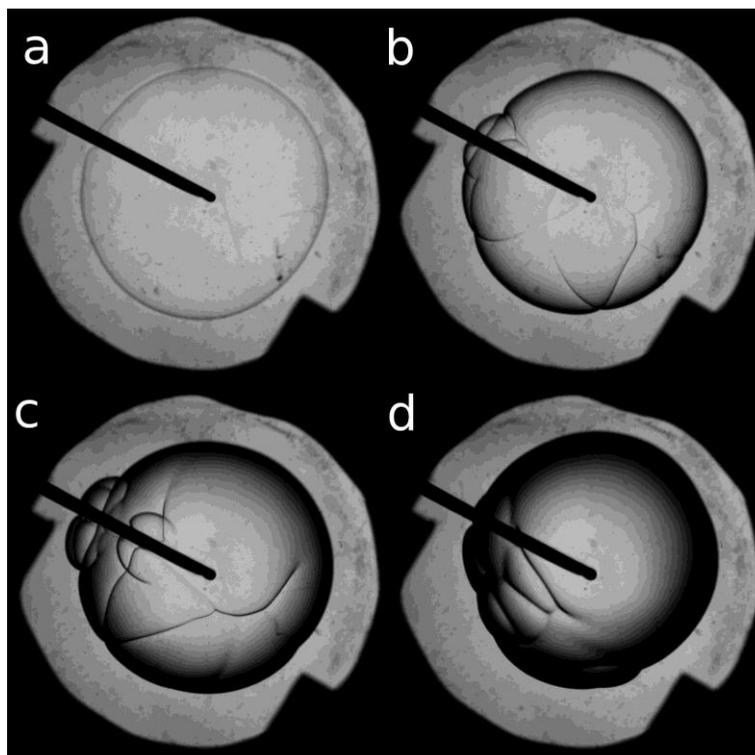


Abbildung 3.7 – Rohbilder der Flammenausbreitung bei der stöchiometrischen Verbrennung von iso-Butanol bei 373 K und Anfangsdrücken von a) 1 bar(a), b) 5 bar(a), c) 10 bar(a) und d) 15 bar(a)

Dies können, wie bei b) und a) besonders deutlich, durch die Zündelektroden verursacht werden. Abgesehen von den äußeren Störungen werden diese Flammenfrontinstabilitäten durch hydrodynamische und thermodiffusive Prozesse verstärkt oder abgeschwächt.

Die in dieser Arbeit eingesetzte Kugelbrennkammer hat ein Volumen von ca. 0,5 Liter. Die Zündung erfolgt über eine Zündkerze mit verlängerten Elektroden im Zentrum der Kammer. Die zwei gegenüberliegenden optischen Zugänge mit einem Durchmesser von 50 mm erlauben den Einsatz der Schlierenmethode, um den Flammenfortschritt zu visualisieren. Abbildung 3.8 zeigt den Aufbau des optischen Systems. Ausgehend von einer weißen LED wird das Licht über eine konvexe Linse parallelisiert. Die Lichtstrahlen durchqueren anschließend die Kammer und werden durch den Dichtegradienten der Flammenfront gebeugt (rote Linie). Eine zweite konvexe Linse fokussiert das Licht auf eine Irisblende, die die gebeugten Strahlen blockiert und die Flammenfront als dunklen Bereich erkennen lässt. Die letzte konvexe Linse fokussiert das Bild auf die Hochgeschwindigkeitskamera, die das Abbild der Kammer mit einer Auflösung von 768 x 768 und einer Framerate von 10.000 Frames pro Sekunde speichert.

3.2.4 HeatFlux Brenner

Die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit dem HeatFlux Brenner wurde 1993 durch de Goey [51] vorgestellt und basiert auf den vorherigen Arbeiten von Botha und Spalding [52]. Der aktuelle Stand der Methode sowie eine erweiterte Unsicherheitsbetrachtung wurde durch Alekseev und Konnov publiziert [53]. Die Besonderheit der Methode liegt in der Stabilisierung einer streckungsfreien eindimensionalen Flamme unter quasi-adiabaten Bedingungen [54].

Der HeatFlux Brenner wurde vorrangig für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit unter atmosphärischen Randbedingungen konzipiert. Unter erhöhtem Druck wurde die Methode lediglich durch Goswami [56] von der Eindhoven University of Technology durch die Einhausung in eine Hochdruckkammer verwendet. Je nach Brennstoff ist die Methode auf Drücke zwischen 4 atm [57] und 10 atm [58] durch Flammeninstabilitäten limitiert. Eine weitere gesonderte Nutzung der Methode erfolgte durch van Maaren [58], der damit die Flammentemperatur bestimmte.

In Abbildung 3.9 ist der prinzipielle Aufbau des Brenners zu sehen. Von der Unterseite des Brenners strömt das Brennstoff-Luftgemisch in die Vorkammer ein und wird auf die Temperatur des Kühlkreislaufes gebracht. Da diese Temperierung nicht immer ausreichend ist, wird das Gemisch zusätzlich vor dem Eintritt in den Brenner konditioniert.

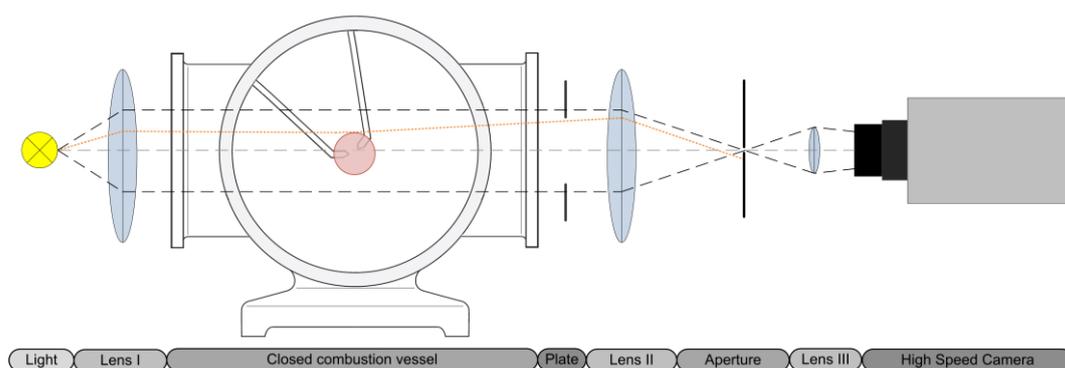


Abbildung 3.8 – Aufbau des optischen Systems der Kugelbrennkammer mit Schlierenmethode

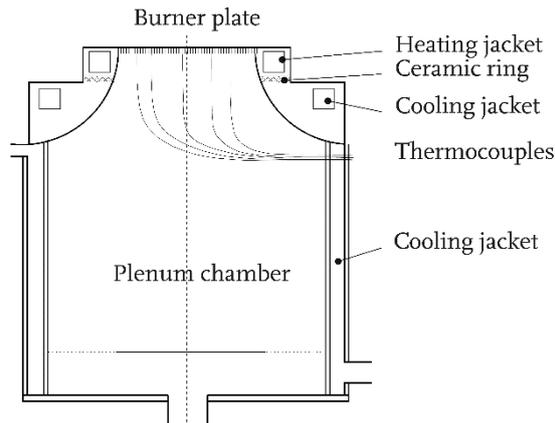


Abbildung 3.9 – Aufbau des HeatFlux-Brenners [59]

Eine Lochplatte sorgt im unteren Bereich für eine gleichmäßige Strömungsverteilung. Den oberen Abschluss bildet die 2 mm starke Brennerplatte, die aus Messing gefertigt ist, und in den meisten Fällen sowie in dieser Arbeit eine Perforierung mit 0,5 mm Durchmesser und einen Abstand von 0,7 mm aufweist.

Der bedeutendste Vorteil der Methode liegt in einer brennerstabilisierten Flamme, die bereits die Eigenschaft einer eindimensionalen Flammenfront erfüllt und keine Streckungskorrektur benötigt [54]. Der adiabate Zustand wird durch die Konditionierung der perforierten Brennerplatte ermöglicht, wodurch der Wärmeverlust für die Flammenstabilisierung an die Brennerplatte durch Wärmezufuhr an das Brennstoff-Luftgemisch kompensiert wird.

Mittels integrierter Thermoelemente wird die Temperaturverteilung in der Brennerplatte ermittelt, die der Gleichung (3.9) folgt [60].

$$T_p(r) = T_c + C * r^2 \quad \text{mit} \quad C = -\frac{Q}{4\lambda_p h} \quad (3.9)$$

Somit hängt die Plattentemperatur T_p von der Temperatur im Zentrum der Platte T_c und dem Produkt aus dem parabolischen Koeffizienten C und dem Radius r ab. Der Koeffizient C setzt sich aus der Summe der Wärmeströme Q , der Wärmeleitfähigkeit λ_p und der Höhe h der Brennerplatte zusammen. Die bilanzierten Wärmeströme sind zum einen von der Flamme zur Brennerplatte und zum anderen von der Brennerplatte zum Brennstoff-Luftgemisch. Das Verhältnis der Wärmeströme wird durch variierende Anströmgeschwindigkeiten und damit variierenden Volumenströmen aus Brennstoff und Luft verändert. Im adiabaten Zustand gleichen sich die Wärmeströme aus und die Summe der Wärmeströme und folglich auch der parabolische Koeffizient werden null. Somit ist die Temperaturverteilung unabhängig vom Radius und ein ebenes Temperaturprofil stellt sich in der Platte ein.

Abbildung 3.10 a) zeigt beispielhaft radiale Temperaturprofile für verschiedene Anströmgeschwindigkeiten. Die Betrachtung erfolgt von der Brennermitte (Position 0 mm) zum Rand des Brenners. Zwischen den beiden unteren Temperaturverläufen liegt die gesuchte Anströmgeschwindigkeit, die der laminaren Brenngeschwindigkeit und damit dem adiabaten Zustand entspricht. Aus den Verläufen wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der parabolische Koeffizient ermittelt und gemeinsam mit der Anströmgeschwindigkeit in Abbildung 3.10 b) dargestellt.

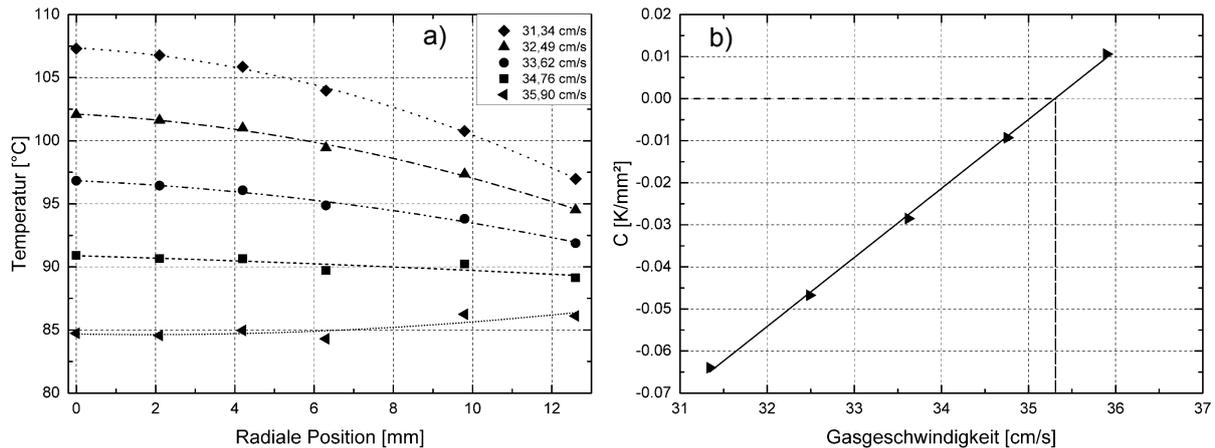


Abbildung 3.10 – Notwendigen Schritte zur Ermittlung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit der Messmethode HeatFlux Brenner am Beispiel Methan bei 298 K, a) Temperaturverteilung der Brennerplatte, b) abgeleitete parabolische Koeffizienten

Für das dargestellte Experiment ergibt sich durch Interpolation auf einen adiabaten Zustand, also ohne Wärmeströme und damit gemäß Gleichung (3.9) für einen Koeffizienten von null, eine laminare Brenngeschwindigkeit von 35,3 cm/s.

Die Messungen der Abbildung 3.10 wurden mit einer Differenz von 70 K zwischen Plattentemperatur und der Temperatur des unverbrannten Gemisches durchgeführt. Gemäß verschiedenen Studien, z.B. [58,59], sollte die laminare Brenngeschwindigkeit unabhängig von der gewählten Plattentemperatur sein. Daher finden sich in der Literatur verschiedene Werte. Dirrenberger [62] nutzt eine Differenz von ca. 50 K und geht von einer minimalen Temperaturdifferenz von 40 K aus. Hermanns [59] temperiert auf 60 K über Frischgastemperatur und hält mindestens 30 K für notwendig. De Goey [63] nutzt für seine Experimente 70 K und empfiehlt mindestens 50 K.

Um die Konfiguration für die eigenen Messungen zu ermitteln, wurden Untersuchungen neben den häufig eingesetzten stöchiometrischen Methanflammen [59] zusätzlich bei zwei weiteren Brennstoff-Luftverhältnissen in einem Bereich von 20 K bis 100 K durchgeführt, Abbildung 3.11 a), b) und c). Während der Versuche zeigte sich deutlich, dass eine minimale Energiezufuhr notwendig ist, um das Abheben der Flamme zu verhindern. So waren bei den stöchiometrischen Versuchen mindestens 40 K notwendig, um eine optisch eindimensionale Flamme zu stabilisieren. Die beiden anderen Versuche zeigten eine erforderliche Flammenform bei mindestens 60 K. Somit ist die minimale Temperaturdifferenz abhängig vom Brennstoff-Luftverhältnis. Ab den Mindesttemperaturen befinden sich alle Messwerte bei steigenden Temperaturen innerhalb der Messunsicherheits toleranzen. Bei stöchiometrischen Brennstoff-Luftverhältnissen zeigt sich eine sehr geringe Abhängigkeit der Brenngeschwindigkeit von der Plattentemperatur, die auf die hohe Sensitivität des parabolischen Koeffizienten durch hohe Flammentemperaturen zurückzuführen ist [61]. Nichts desto trotz scheint zumindest bei überstöchiometrischen und stöchiometrischen Luftverhältnissen, Abbildung 3.11 a) und b), ein Anstieg der ermittelten Brenngeschwindigkeiten ersichtlich, der eventuell durch Platteninteraktionen (chemisch oder strömungstechnisch) entsteht, da höhere Plattentemperaturen eine plattennähere Flammenposition bedeuten. Daher wurde eine Temperaturdifferenz von 70 K für alle Messungen gewählt.

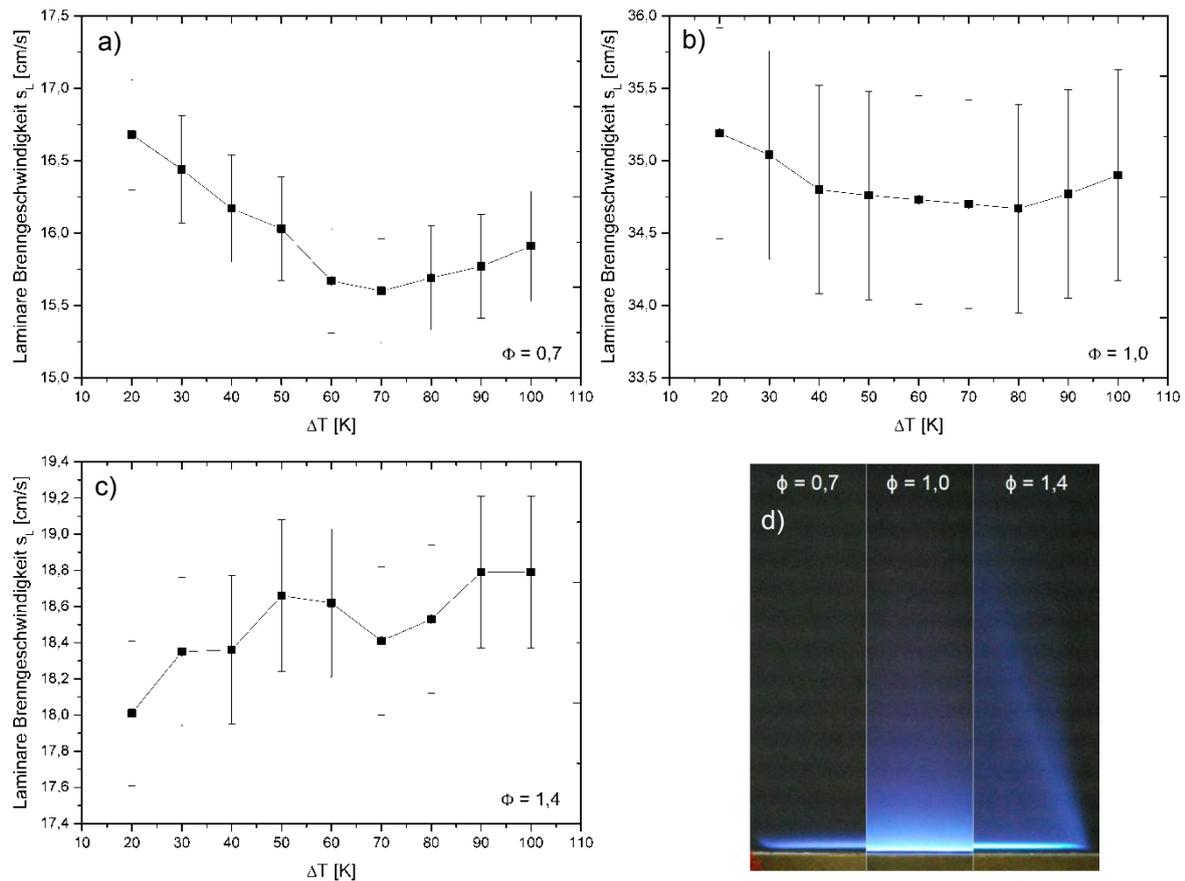


Abbildung 3.11 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Methan bei 298 K für Temperaturdifferenzen zwischen Brennerplatte und Gemischtemperatur von 20 K bis 100 K für drei Kraftstoff-Luftverhältnisse a) 0,7; b) 1,0 und c) 1,4 sowie die visuelle Erscheinung bei 70 K in d)

Abbildung 3.11 d) zeigt die Flammenformen nahe dem adiabaten Zustand der drei gewählten Brennstoff-Luftverhältnisse im Vergleich. Die brennstoffarme Flamme auf der linken Seite hat konkave Enden, die durch eine reduzierte Brenngeschwindigkeit verursacht werden. Dem gegenüber hat die brennstoffreiche Flamme konvexe Enden durch eine Beschleunigung der Verbrennung durch Anreicherung mit Sauerstoff aus der Luft. Über der Flammenfront ist die Nachoxidationszone deutlich sichtbar. Nicht abgebildet sind die ebenfalls konkaven Ränder der stöchiometrischen Flamme. Am deutlichsten fällt hier die Nähe zur Brennerplatte auf, da eine höhere Brenngeschwindigkeit vorliegt. Letztendlich führen die erwähnten Randeffekte zu einer Reduzierung des auswertbaren Radius auf 12,5 mm, wie in Abbildung 3.10 a) erkennbar.

Der Anstieg der Brenngeschwindigkeiten durch höhere Plattentemperaturen aus Abbildung 3.11 könnte neben Platteninteraktionen auf eine inhomogene Beheizung der Brennerplatte zurückzuführen sein, da der Wärmeeintrag nur einseitig erfolgt. Die HeatFlux Methode setzt allerdings eine rotationssymmetrische Plattentemperierung für die Stabilisierung einer eindimensionalen Flamme voraus. Hierfür wurden thermografische Aufnahmen der beheizten Brennerplatte mit und ohne Luftdurchfluss aufgenommen und voneinander abgezogen, Abbildung 3.12 a). Durch die Subtraktion des Bildes ohne Luftdurchfluss entfallen die falschen Darstellungen von Oberflächen mit anderen Emissionsgraden. Die Aufnahmen erfolgten mit einer ungekühlten Thermokamera mit einer thermischen Auflösung von 0,08 K bei einer Messgenauigkeit von ± 2 K oder ± 2 %.

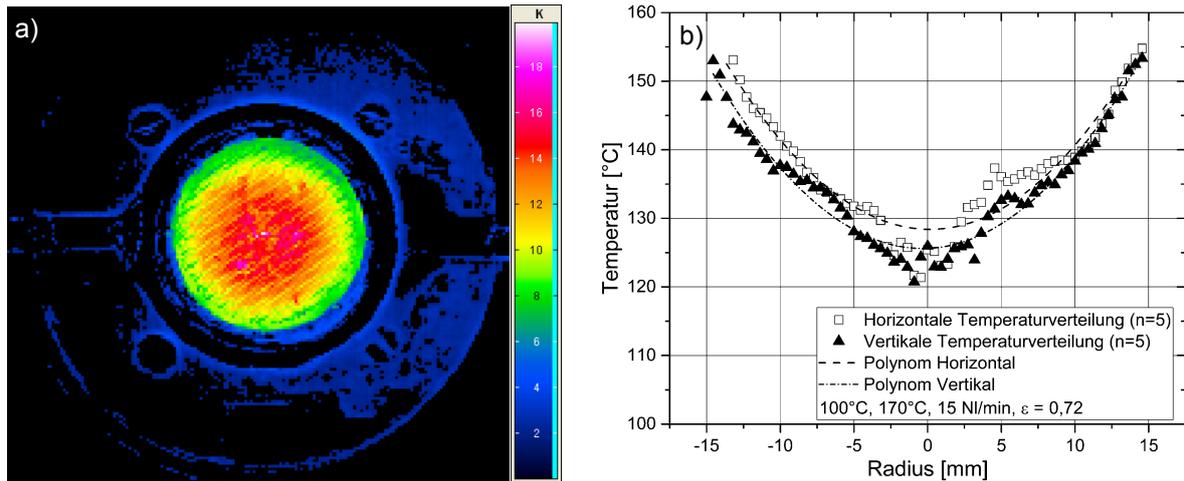


Abbildung 3.12 – a) Thermographische Aufnahme der Brennerplattenbeheizung als Differenzbild zwischen den Aufnahmen mit und ohne Luftdurchfluss bei 100°C Gemischtemperatur und 70 K Plattendifferenz, $\varepsilon = 0,72$; b) Temperaturverlauf derselben thermographischen Messung entlang des horizontalen und vertikalen Durchmessers bei der Messung mit Luftdurchfluss

Wie Abbildung 3.12 a), aber auch die Einzelaufnahmen zeigen, ist keine Abkühlung der Platte durch die Temperierung mit Thermoöl, das von links nach rechts durch den Heizmantel strömt, zu erkennen. Bei den einzelnen farblich hervorstechenden Punkten, z.B. genau im Zentrum des Brenners, handelt es sich um die in die Brennerplatte eingebrachten Thermolemente.

Für eine genauere Betrachtung der Temperaturverteilung wurden jeweils die fünf Pixelreihen entlang der horizontalen und vertikalen Symmetrieachse gemittelt und über den Radius der Brennerplatte aufgetragen, Abbildung 3.12 b). Die Polynome haben ein Minimum in der Brennermitte und damit sind die beiden betrachteten Achsen rotationssymmetrisch. Allerdings zeigt sich bei Radien zwischen -15 mm und -10 mm im Mittel eine erhöhte Temperatur von 6 K entlang der horizontalen Achse, sodass der Bereich unmittelbar nach dem Eintritt des Thermoöls in den Heizmantel stärker erwärmt wird. Im Gegensatz dazu sind die Messpunkte ab 10 mm deckungsgleich. Daher wurden die Querschnitte des Heizmantels und der Thermoölzuleitung vergrößert. Anschließend wird die Temperierung als rotations-symmetrisch angenommen und als Fehlerquelle ausgeschlossen.

3.3 Unsicherheitsbetrachtung

3.3.1 Herstellung der flüssigen Brennstoffgemische

In dieser Arbeit werden 2-Komponenten Gemische aus iso-Oktan und Ethanol oder iso-Butanol untersucht. Die Gemische werden nach dem Volumenanteil des Alkohols entsprechend bezeichnet, z.B. E85 oder B20. Da diese Gemische aus den beiden Reinstoffen hergestellt werden, unterliegen sie je nach Mischmethode unterschiedlichen Unsicherheiten. Auf Grund der zu erwartenden hohen Genauigkeit wurden die Reinstoffe über Einwiegen vermischt. Neben der Reinheit der Grundstoffe ist damit die Präzisionswaage eine Quelle für Unsicherheiten. Da die beiden Komponenten jeweils eingewogen wurden, spielt die Raumtemperatur bei der Gemischherstellung keine Rolle. Somit ergibt sich der Volumenanteil des Alkohols φ_A aus der eingewogenen Masse m_A des Alkohols und dessen Dichte ρ_A und Stoffreinheit P_A sowie dem Gesamtvolumen des Gemisches V .

$$\varphi_A = \frac{m_A \cdot P_A}{V \cdot \rho_A} \quad (3.10)$$

Gemäß der Richtlinie zur Beschreibung der Messunsicherheit von Messungen [64], kurz GUM, werden nach der Unsicherheitsbetrachtung Typ B alle relevanten Messunsicherheitsbeiträge zusammengetragen. Anschließend werden die einzelnen Unsicherheitsbeiträge durch eine quadratische Addition der einzelnen Taylorreihenentwicklungen ohne Glieder höherer Ordnung zusammengetragen. Die partiellen Ableitungen bilden damit die Vorfaktoren für die kombinierte Messunsicherheit. Diese Gleichung wird durch die GUM als Gesetz zur Messunsicherheitsfortpflanzung bezeichnet. Da als Messunsicherheitsquellen die Reinheit der Einzelkomponenten u_{P_A} und die Präzisionswaage u_{m_A} festgestellt wurden, gilt für Gleichung (3.10) in allgemeiner Form:

$$u_{\varphi_A} = \sqrt{\left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial P_A}\right)^2 u_{P_A}^2 + \left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial m_A}\right)^2 u_{m_A}^2} \quad (3.11)$$

Gleichung (3.11) wird um einen Erweiterungsfaktor k erweitert, der den Vertrauensbereich angibt. Dieser Bereich wird in der Regel auf zwei gesetzt und beinhaltet bei einer Normalverteilung damit den wahren Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%. Die PTB beispielsweise legt das Intervall mit dem Faktor drei auf eine höhere Wahrscheinlichkeit von 99% fest.

$$u_{\varphi_A} = \frac{k}{V \cdot \rho_A} \cdot \sqrt{m_A^2 u_{P_A}^2 + P_A^2 u_{m_A}^2} \quad (3.12)$$

Nach der Ableitung und Vereinfachung zeigt sich, dass die Messunsicherheitsbeiträge direkt proportional zur jeweils anderen Unsicherheitsquelle sind. Des Weiteren ist es vorteilhaft, größere Mengen des Gemisches zu präparieren, um die Unsicherheit möglichst klein zu halten.

Für die Bestimmung der beiden Messunsicherheiten muss deren Herkunft geklärt werden. Für die Messunsicherheit u_{P_A} müssen die Reinstoffe genauer betrachtet werden, die von der Firma VWR International GmbH aus Darmstadt bezogen wurden. Die Komponenten iso-Oktan und Ethanol stammen aus der AnalaR NORMAPUR Reihe mit einer Reinheit von min. 99,9 Vol.-%. Das iso-Butanol der Reihe Analytical reagents hat eine Reinheit von min. 99,6 Vol.-%. Da keine nähere Information über die Verteilung vorliegt, wird eine Rechteckverteilung angenommen, um die Standardunsicherheit zu erhalten. Dadurch ergeben sich Standardunsicherheiten von 0,06% bzw. 0,23%. Der Präzisionswaage liegt ein Kalibrierschein eines akkreditierten Labors (KERN & Sohn GmbH) bei. Dieser weist eine Standardunsicherheit von 0,015 g im verwendeten Messbereich aus. Als typisches Gesamtvolumen des präparierten Gemisches wurden 1,5 Liter gewählt, da diese Menge an einem Messtag aufgebraucht wurde. Damit entstanden keine langen Verweilzeiten der Gemische im Messaufbau, die zu Entmischung oder Wasseraufnahme hätten führen können.

Der Beitrag der Waage zur kombinierten Standardunsicherheit des Alkoholanteils ist vernachlässigbar klein (0,0015%). Somit ist die Reinheit des Alkohols entscheidend und führt zu Maximalwerten von 0,06% bei Ethanol und 0,23% bei iso-Butanol. Die weiteren Werte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.3.2 HeatFlux Brenner

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der laminaren Brenngeschwindigkeit u_{s_L} , gemessen am HeatFlux Brenner, teilt sich in zwei Teile auf. Der erste Teil erfolgt gemäß GUM Typ B und fasst damit

alle relevanten Messunsicherheitsbeiträge der eingesetzten Messtechnik zusammen. Da es sich bei den Messungen um zeitlich gemittelte Werte handelt, kann die Standardabweichung gemäß GUM Typ A als zweiter Teil herangezogen werden. [64]

Der erste Teil der Messunsicherheit u_{v_g} wird über die Geschwindigkeit des unverbrannten Gases ermittelt, da die laminare Brenngeschwindigkeit s_L direkt aus der Anströmgeschwindigkeit ermittelt wird und damit die Unsicherheiten identisch sind.

Die Anströmgeschwindigkeit des unverbrannten Gases v_g wird aus dem Massenstrom der flüssigen Brennstoffe \dot{m}_F , dem Luftvolumenstrom \dot{V}_{Air} und der Brenneröffnung, die durch den Durchmesser d gegeben ist, errechnet. Der Massenstrom wird mit Hilfe der molaren Masse M und dem molaren Volumen V_m in den dampfförmigen Normvolumenstrom der Brennstoffe umgerechnet. Die beiden Stoffströme werden bei Normbedingungen von $T_N = 0^\circ\text{C}$ und $p_N = 101.325 \text{ Pa}$ gemessen und müssen in die Testbedingungen (T_T, p_T) überführt werden. Daraus ergibt sich Gleichung (3.13).

$$v_g = \left(\dot{m}_F \cdot \frac{V_m}{M} + \dot{V}_{Air} \right) \cdot \frac{4}{\pi d^2} \cdot \frac{T_T}{T_N} \cdot \frac{p_N}{p_T} \quad (3.13)$$

Die molare Masse und das molare Volumen sind Größen mit einer hohen Genauigkeit und werden für die Messunsicherheitsbetrachtung nicht berücksichtigt. Somit ergibt sich gemäß dem Messunsicherheitsfortpflanzungsgesetz aus den verbliebenen Unsicherheitsquellen die Gleichung (3.14).

$$u_{v_g} = \sqrt{\left(\frac{\partial v_g}{\partial \dot{m}_F} \right)^2 u_{\dot{m}_F}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial \dot{V}_{Air}} \right)^2 u_{\dot{V}_{Air}}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial T_T} \right)^2 u_{T_T}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial p_T} \right)^2 u_{p_T}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial d} \right)^2 u_d^2} \quad (3.14)$$

Die Messunsicherheiten des Coriolis Massendurchflusssensors (0,2% MW + 0,1 g/h), der thermischen Massendurchflusssensoren für Gase (0,5% MW + 0,1% EW) und des Drucksensors (1% EW) können den Produktdatenblättern entnommen werden. Die Messunsicherheit des Thermoelementes Typ E zur Messung der Testtemperatur ist $\pm 1,5 \text{ K}$ gemäß DIN EN 60584-2. Da keine näheren Informationen vorliegen, wird eine Rechteckverteilung angenommen, die zu einer Standardmessunsicherheit von 0,87 K führt.

Der zweite Teil der kombinierten Messunsicherheit umfasst die stochastische Unsicherheit. Hierfür wird die Standardabweichung des parabolischen Koeffizienten C bei stationären Messungen möglichst nahe dem adiabaten Zustand ermittelt.

Tabelle 3.1 – Kombinierte Standardmessunsicherheit der Alkoholanteile in den untersuchten Gemischen ($k=2$)

Ethanol	u_{φ_E}	iso-Butanol	u_{φ_B}
E10	0,01%	B16	0,04%
E24	0,02%	B30	0,08%
E40	0,03%	B85	0,24%
E65	0,05%		
E85	0,06%		

Auf Grund der Beobachtung, dass für geringe Abweichungen zum adiabaten Zustand ($C < \pm 0,05$) ein linearer Zusammenhang zwischen laminarer Brenngeschwindigkeit und Koeffizient C besteht, kann der mathematische Zusammenhang über eine lineare Gleichung beschrieben werden, wobei m der Anstieg und n der y-Achsenabschnitt der linearen Regression sind.

$$s_L = \frac{C + n}{m} \quad (3.15)$$

Durch die Berechnung der Messunsicherheit gemäß dem ersten Teil der kombinierten Messunsicherheit ergibt sich der stochastische Anteil an der Messunsicherheit, der gemäß GUM auf der experimentellen Standardabweichung des Mittelwertes des parabolischen Koeffizienten $s(\bar{C})$ beruht. Für eine hinreichend genaue Abschätzung wird die Standardabweichung aus 700 Einzelmessungen gewonnen, womit die Forderung nach einer Normalverteilung erfüllt ist.

$$u_{s_{Lr}} = \frac{1}{m} * s(\bar{C}) \quad (3.16)$$

Abschließend werden die beiden Unsicherheitsbeiträge zur kombinierten Messunsicherheit der laminaren Brenngeschwindigkeit des HeatFlux Brenners addiert und mit dem Faktor k versehen. Der Faktor bestimmt den Vertrauensbereich. Bei einer normalverteilten Unsicherheit ergibt sich bei einem Faktor von zwei ein Vertrauensbereich von 95,45% [64].

$$u_{s_L} = k * \sqrt{u_{v_g}^2 + u_{s_{Lr}}^2} \quad (3.17)$$

Die Brenngeschwindigkeit wird häufig in Abhängigkeit zum Äquivalenzverhältnis dargestellt. Das Verhältnis setzt sich aus den Volumenströmen des Brennstoffes und der Luft sowie des brennstoffspezifischen Mindestluftbedarfs L_{Min} zusammen.

$$\phi = \frac{\dot{m}_F * \frac{M}{V_m} * L_{Min}}{\dot{V}_{Air}} \quad (3.18)$$

Aus dieser Gleichung sind die Werte für Brennstoffmassenstrom und Luftvolumenstrom mit Unsicherheit behaftet. Die Unsicherheitsbeiträge sind aus der Brenngeschwindigkeitsbetrachtung bekannt, somit ergibt sich für Gleichung (3.19) als kombinierte Messunsicherheit des Äquivalenzverhältnisses.

$$u_\phi = k * \sqrt{\left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{m}_F}\right)^2 u_{\dot{m}_F}^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \dot{V}_{Air}}\right)^2 u_{\dot{V}_{Air}}^2} \quad (3.19)$$

Durch die Zusammenfassung aller Messungen dieser Arbeit ergeben sich mittlere Werte für die Messunsicherheit für die laminare Brenngeschwindigkeit von $\pm 1,1$ cm/s und eine Eingrenzung für das Äquivalenzverhältnis von $u_\phi \leq 0,02$.

3.3.3 Kugelbrennkammer

Bei der Kugelbrennkammer ist die Erfassung der Messunsicherheit der laminaren Brenngeschwindigkeit gemäß GUM Typ B nicht möglich. Es werden Drucksensoren für die Mischung der Edukte und die Kammerfüllung sowie Thermolemente für die Kammertemperierung verwendet. Jedoch wird deren Einfluss

auf die Bestimmung der Brenngeschwindigkeit im Gegensatz zur Bilddatenauswertung, Extrapolation und Änderung der Flammenausbreitung durch die Zündelektroden gering ausfallen. Somit wird ausschließlich die Typ A Bestimmung der Unsicherheit verwendet. Hierfür wird die Standardabweichung von mindestens drei Messungen angegeben.

Diese Unsicherheiten fließen in die Bestimmung der Unsicherheit des Parameters β ein. Der Parameter β gibt den Einfluss des Druckes auf die laminare Brenngeschwindigkeit wieder und wird mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus Messungen mit variierendem Druck p ermittelt.

$$S_L = S_{L,0} \left(\frac{p}{p_0} \right)^\beta \quad (3.20)$$

Für die Bestimmung der Unsicherheit des Parameters β wird diese Gleichung durch Logarithmieren linearisiert und eine Parameterschätzung für den Anstieg vorgenommen, sodass der mathematische Zusammenhang zwischen Zielgröße und den unsicherheitsbehafteten Größen besteht.

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i y_i) - n \bar{x} \bar{y}}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - n \bar{x}^2} \quad (3.21)$$

Anschließend kann das Gesetz zur Unsicherheitsfortpflanzung angewendet werden, sodass die Unsicherheit des Parameters u_β aus den Unsicherheiten der einzelnen Messungen $u_{S_{L,i}}$ und dem Drucksensor u_p gemäß Gleichung (3.22) errechnet wird.

$$u_\beta = k * \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{d\beta}{dS_{L,i}} \right)^2 * u_{S_{L,i}}^2 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{d\beta}{dp_i} \right)^2 * u_p^2} \quad (3.22)$$

Als Drucksensor kommt der Absolutdrucksensor 4045A von Kistler mit einer Messspanne von 20 bar(a) oder 50 bar(a) zum Einsatz. Die Sensoren haben eine Linearitätsunsicherheit von $\leq \pm 0,1\%$, eine thermische Nullpunktänderung von $\leq \pm 0,5\%$ und eine thermische Empfindlichkeitsänderung von $\leq \pm 1,0\%$. Die thermischen Komponenten werden nicht berücksichtigt, da die entsprechenden Sensoren während den Messungen durch die abgesetzte Anordnung keinem Temperaturwechsel ausgesetzt sind. Es wird eine Dreieckverteilung angenommen.

Die in dieser Arbeit ermittelten β Parameter liegen je nach Äquivalenzverhältnis und Brennstoff in einem Bereich zwischen -0,21 und -0,30. Die Drucksensoren führen zu einem Unsicherheitsintervall von $\pm 0,003$ bis $\pm 0,006$ und die Brenngeschwindigkeiten von $\pm 0,009$ bis $\pm 0,067$.

Die kombinierte Messunsicherheit des Äquivalenzverhältnisses der Kugelbrennkammer ist auf die Messunsicherheit des bereits erwähnten Absolutdrucksensors in der Vorkammer zurückzuführen, da Brennstoff und Luft über die Partialdrücke p_i , die aus den Stoffmengenanteilen x_i hervorgehen, gemischt werden. Der gleiche Sensor misst auch den Gesamtdruck in der Vormischkammer p_g .

$$\phi = \frac{L_{Min}}{\frac{x_i * p_g}{p_i} - 1} \quad (3.23)$$

Durch die Anwendung des Gesetzes zur Messunsicherheitsfortpflanzung, der Erweiterung der Messunsicherheit des Äquivalenzverhältnisses auf ein Vertrauensintervall von 95,45% und einem üblichen Gesamtdruck in der Vorkammer von 15 bar(a) ergeben sich Unsicherheiten in der Größenordnung von 10^{-6} . Somit ist die Mischung der Kraftstoff-Luftgemische mit der Partialdruckmethode in Kombination mit einem genauen Drucksensor ein sehr genaues Verfahren und führt zum Entfall von Unsicherheitsbalken bei Ergebnissen der Kugelbrennkammer bezüglich des Äquivalenzverhältnisses.

3.4 Numerische Methodik

3.4.1 Grundlagen der numerischen Modellierung

Die numerischen Untersuchungen wurden mit dem Programm ANSYS Chemkin-Pro durchgeführt, welches als Industriestandard für die Modellierung komplexer Reaktionen der Gasphasen- und Oberflächenchemie eingesetzt wird. Mit dieser Software wurden im Rahmen dieser Arbeit laminare vorge-mischte Flammen (Premixed Laminar Flame-speed Calculation [40]) und idealisierte Propfenströmungen (PlugFlow Reactor [40]) modelliert. Die Simulationen wurden auf einem IBM x3850 X5 mit 80 Kernen und 200 GB Arbeitsspeicher sowie auf einem IBM x3850 M2 mit 16 Kernen und 256 GB Arbeitsspeicher in virtuellen Maschinen mit der Linuxdistribution Debian durchgeführt. Der Einsatz der IBM Server war durch den hohen Arbeitsspeicherbedarf, die erhöhte Rechenzeit sowie für die Auswertung der Simulationen mit detaillierten Mechanismen notwendig. Zum Beispiel benötigt eine Simulation der laminaren Brenngeschwindigkeit von iso-Butanol mit einem detaillierten Mechanismus unter den gewählten Gitterkriterien ca. 4 Stunden und 40 GB Arbeitsspeicher.

Das Modell Premixed Laminar Flame-speed Calculation wird zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit Hilfe der Berechnung einer stationären eindimensionalen adiabaten Vormischflamme genutzt. Dafür werden die Erhaltungsgleichungen für Masse, Spezies und Energie gelöst. Durch die in Chemkin-Pro verwendete implizite finite Differenzenmethode und einer Gitterverfeinerung, die an Stellen mit hohen Gradienten und Krümmungen Gitterpunkte setzt, wird die laminare eindimensionale isobare Flamme berechnet. Um die Berechnungen durchführen zu können, müssen zusätzliche Nebenbedingungen geschaffen werden [41]. Hierfür wird die Flamme mit Hilfe der Temperatur im Raum so fixiert, dass keine Temperatur- und Speziesgradienten in den Randregionen bestehen. Im Rahmen der Berechnungen ist es somit möglich, die Eigengeschwindigkeit der Flamme und damit die laminare Brenngeschwindigkeit als Eigenwertproblem zu bestimmen. Basierend auf diesen Ergebnissen können die Spezies- und Temperaturprofile ermittelt werden.

Für die Genauigkeit der numerischen Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit ist ein feines Berechnungsgitter entscheidend [41]. Eine entsprechende Gitterunabhängigkeitsstudie, die Änderungen von unter 3% vorsieht, ergab eine Mindestanzahl von 1500 Gitterpunkten. Dafür wurden in Chemkin die beiden Parameter für die Gitterverfeinerung nach Gradienten und Krümmungen auf 0,01 gesetzt. Um eine Konvergenz der Simulationen zu begünstigen, wurden die Berechnungen in vier aufeinander aufbauende Teile, sogenannte Continuation, zerlegt. Im letzten Berechnungsteil wurde die thermische

Diffusion in die Berechnungen aufgenommen, da diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Brenngeschwindigkeit hat, wie die Voruntersuchungen ergaben. Für sehr kleine Moleküle wie z.B. Wasserstoff berücksichtigt Chemkin-Pro die thermische Diffusion unabhängig von den gewählten Einstellungen allerdings immer [41].

Für die Diffusionsmodellierung wurden Mischungsgemittelte Diffusionskoeffizienten verwendet. Im Vergleich zur Verwendung von binären Diffusionskoeffizienten war ein vernachlässigbarer Unterschied in den Berechnungsergebnissen mit einem Vorteil in der Berechnungszeit zu sehen. Die Konvergenz mit Mischungsgemittelten Koeffizienten wird zusätzlich verbessert [41].

Bei dem Modell des PlugFlow Reaktors handelt es sich um eine stationäre Simulation in einem Rohrreaktor, welche für die Modellierung des Brennvorgangs des Brennstoff-Luftgemisches im Zylindervolumen zum Zeitpunkt der Zündung genutzt wurde. Folgend ermöglichten die Ergebnisse der numerischen Simulation, die Abgaszusammensetzung der Methan/Wasserstoffverbrennung zu diskutieren. Es werden auch hier die drei Erhaltungsgleichungen mit Gitterverfeinerung und impliziter finiter Differenzenmethode wie bei dem numerischen Modell zuvor gelöst. Durch die eindimensionale Reaktorgestaltung erlaubt auch dieses Modell eine räumliche Auflösung der Spezies und Temperatur in axialer Richtung. Als Modellvereinfachung wird ein homogenes Gemisch als Randbedingung im Reaktor angenommen. Dadurch erfolgt die Berechnung des Stofftransportes ohne die Berücksichtigung von Diffusion.

3.4.2 Verwendete Reaktionsmechanismen

Für die Schließung der Spezieserhaltungsgleichungen werden chemische Reaktionsmechanismen verwendet, welche die für die Reaktion notwendigen Quelltherme zur Verfügung stellen. Dabei kann die Reaktionschemie als global oder elementar betrachtet werden, wobei bei einem Elementarmechanismus jede für die Verbrennung des Brennstoff-Luftgemisches notwendige Reaktion abgebildet wird. Für die Berechnungen der laminaren Brenngeschwindigkeit und der Propfenströmung bieten sich reduzierte Elementarmechanismen an.

Jeder chemischer Reaktionsmechanismus beinhaltet Reaktionen und Parameter für die Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten. Des Weiteren gehören thermodynamische Eigenschaften und Daten über das Transportverhalten der Spezies dazu [65].

Die Geschwindigkeitskonstanten einer jeden Reaktion werden mit der verallgemeinerten Arrhenius-Gleichung (3.24) bestimmt, die der nichtlinearen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gerecht wird [66]. Für die Lösung der Arrhenius-Gleichung werden neben dem präexponentiellen Parameter A, dem Temperaturkoeffizienten b und der Aktivierungsenergie E_A weiterhin die universelle Gaskonstante R und die Temperatur T benötigt.

$$k(T) = A * T^b * e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (3.24)$$

Der präexponentielle Parameter A repräsentiert die Anzahl der Stöße zwischen den Reaktionspartnern und der Term E_A im Exponenten bestimmt, wie viele dieser Stöße hinreichend Energie besitzen, damit die Reaktion abläuft. Daher wird der Parameter A auch als Stoßzahl bezeichnet [66]. Mit dem Tempe-

raturkoeffizienten b wird die Temperaturabhängigkeit der Stoßzahl beschrieben. Die drei Parameter entstammen aus experimentellen oder theoretischen Studien und können kinetischen Datenbanken wie der vom National Institute of Standards and Technology (NIST) entnommen werden.

Um die Verbrennungsreaktionen der Brennstoffe iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol abzubilden, steht eine Auswahl an Reaktionsmechanismen in der Literatur zur Verfügung. In dieser Arbeit wurden sieben Mechanismen verwendet, deren Anzahl an Spezies und Reaktionsgleichungen in Tabelle 3.2 zusammengefasst sind. Der Reaktionsmechanismus von CRECK fällt durch seine Größe auf, während der Großteil der betrachteten Mechanismen mit einer Speziesanzahl von 50 bis 60 auskommt.

Für die Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan wurden die Mechanismen von Zhong und Huang genutzt. Der Mechanismus von Zhong basiert auf dem detaillierten Ethanolmechanismus von Marinov [73] und wurde u.a. für die Berechnung der Zündverzugszeit und der Verbrennung von Ottokraftstoffen mit Ethanolanteilen entwickelt. Durch die Fokussierung auf dreidimensionale Berechnungen wurde eine maßgebliche Reduktion der Spezies und Elementarreaktionen angestrebt. Für die Validierungsrechnungen wurde Chemkin eingesetzt. Der Mechanismus wurde mit Zündverzugszeiten, laminaren Brenngeschwindigkeiten, Temperatur- und Speziesprofilen validiert.

Der iso-Oktanmechanismus von Huang wurde nach dem hierarchischen Prinzip aufgebaut. Danach wurden die Verbrennung in aufsteigender Komplexität von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid über Methan bis zu den höheren Kohlenwasserstoffen inkludiert. Der Mechanismus wurde ebenfalls für die Verbrennung von Gemischen aus Ottokraftstoff und Ethanol entwickelt. Die Validierung erfolgt auf Zündverzugszeiten und laminaren Brenngeschwindigkeiten. Zusätzlich wurden die Brenngeschwindigkeiten von Ottokraftstoffen für atmosphärische Bedingungen und bis zu Drücken von 25 bar in die Validierung eingeschlossen.

Die Prädiktionen der Brenngeschwindigkeiten von Ethanol erfolgten mit den Mechanismen von Saxena und Olm. Der Mechanismus von Saxena ist für eine Vielzahl von weiteren Brennstoffen einsetzbar, z.B. Methan und Methanol. Um den Mechanismus dennoch klein zu halten, beschränkt er sich auf Verbrennungstemperaturen über 1000 K, Drücke unter 100 bar und Äquivalenzverhältnisse unter 3. Um auch Ethanolflammen berechnen zu können, wurden explizit 33 Reaktionsgleichungen hinzugefügt. Für die Validierungsrechnungen wurde auf Chemkin zurückgegriffen.

Tabelle 3.2 – Übersicht der eingesetzten Reaktionsmechanismen für die jeweiligen Brennstoffe mit der Anzahl der Spezies und Reaktionen

Name	Ref.	Brennstoff	# Spezies	# Reaktionen
Zhong	[67]	iso-Oktan	51	204
Huang	[68]	iso-Oktan	120	677
Saxena	[69]	Ethanol	57	383
Olm	[70]	Ethanol	47	250
CRECK	[71]	iso-Butanol	317	12251
Chang	[72]	iso-Butanol	66	196
GRI-Mech3.0	[43]	Methan	53	325

Der Mechanismus zeigt gute Übereinstimmungen mit Experimenten zur Selbstzündung und Verlöschung sowie mit Speziesprofilen einer teilgemischten Gegenstromflamme und laminaren Brenngeschwindigkeiten.

Olm nutzt den eben beschriebenen Saxena Mechanismus als Ausgangspunkt für weitere Optimierungen. Ziel ist ein detaillierter Mechanismus für die Prädiktion der Ethanolverbrennung hinsichtlich Zündung, Flammenfortschritt und Speziesprofilen. Die Optimierung des Mechanismus erfolgte mit experimentellen Ergebnissen zu Zündverzugszeiten, laminaren Brenngeschwindigkeiten, Speziesprofilen und direkt gemessenen und berechneten Geschwindigkeitskonstanten. Hierzu tragen eigene Messungen am He-atFlux Brenner zu Ethanolflammen und Ethanol-/Wasserflammen bei. Die Validierung des Mechanismus erfolgte durch den Vergleich mit anderen Mechanismen.

Die Mechanismen der CRECK Modelling Gruppe und von Chang dienen der numerischen Berechnung von iso-Butanol. Der CRECK Mechanismus deckt neben allen vier Isomere von Butanol auch höhere Kohlenwasserstoffe bis Dieselkraftstoff ab. Dies führt zu einer relativ großen Anzahl an Spezies und Elementargleichungen, trotz der Beschreibung höherer Kohlenwasserstoffe mit Pauschalreaktion und einer Detaillierung erst ab kleineren Spezies. Die Validierung erfolgte hauptsächlich mit Hilfe von Profilen von Haupt- und Zwischenspezies aus Pyrolyseversuchen, aus Verbrennungen im Rührreaktor und brennerstabilisierten Flammen.

Der Mechanismus von Chang ist ein Skelettmechanismus für Butanol-Isomere. Skelettmechanismen entstehen, wenn bei detaillierten Mechanismen Spezies und Reaktionen entfernt werden, die die Genauigkeit der Prädiktionen nicht beeinflussen [74]. Werden weitere Reduktionsmethoden, z.B. das Zusammenfassen von Isomeren, verwendet, wird der Mechanismus zu einem reduzierten Mechanismus. Diese führen bei komplexen Simulationen zu genauen Berechnungen bei verhältnismäßigem Zeitaufwand. Für die Erstellung des Butanol-Skelettmechanismus stützen sich die Autoren auf die These, dass die Kinetik der Butanol-Isomere mit der von höheren Kohlenwasserstoffen vergleichbar ist. Sie begannen mit der detaillierten Abbildung der Kinetik von Wasserstoff bis zu einfachen Kohlenwasserstoffen ($\leq C_1$). Es folgt ein reduzierter C_2 - C_3 -Submechanismus. Ein stark vereinfachter brennstoffspezifischer Submechanismus beschreibt die Reduktion von Butanol. Die Validierung erfolgte mit Berechnungen in Chemkin und dem Vergleich mit experimentellen Daten zur laminaren Brenngeschwindigkeit, der Zündverzugszeit und Speziesprofilen. Zusätzlich wurde eine dreidimensionale Berechnung eines Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Motors durchgeführt und eine hohe Übereinstimmung mit dem Druckverlauf im Zylinder und den Kohlenstoffmonoxidemissionen erzielt.

Für die Berechnung der Abgaszusammensetzung in Kapitel 4 wurde der Mechanismus GRI-Mech 3.0 verwendet. Er ist einer der prominentesten Mechanismen für die Erdgasverbrennung und beinhaltet die Oxidation für Kohlenwasserstoffen bis zur Größe von Propan ($\leq C_3$). Der Mechanismus bildet weiterhin die gesamte Stickstoffmonoxidchemie ab, die bei der letzten Überarbeitung hinsichtlich des prompten Pfades verbessert wurde. Dafür wurde die CH-Kinetik an neueste Erkenntnisse angepasst. Außerdem werden Formaldehydkonzentrationen dadurch genauer prädiziert. Durch experimentelle Messungen der Zündverzugszeiten, der laminaren Brenngeschwindigkeit, Speziesprofilen und detaillierten Messungen zur prompten Stickstoffmonoxidbildung wurde der Mechanismus validiert.

3.5 Validierung der Versuchsstände

3.5.1 HeatFlux Brenner

Für die Validierung des HeatFlux Brenners wurde ein Ringversuch unternommen und im Rahmen des 35. Internationalen Symposiums für Verbrennung in San Francisco veröffentlicht [75]. Im Ringversuch wurden die eigenen Ergebnisse mit denen der Technischen Universität Eindhoven, der Lund Universität und der OWI Oel-Waerme-Institut gGmbH verglichen. Als Brennstoffe wurden Methan, Methanol und Ethanol gewählt.

Der Aufbau der Versuchsapparaturen ist überwiegend gleich. Die wesentlichsten Unterschiede liegen in der Versuchsdurchführung, der Brennerplattentemperatur, dem Verdampfungssystem für flüssige Brennstoffe und die Wahl der Thermoelemente.

Die Bandbreite der Temperaturdifferenz zwischen Brennerplatte und Frischgas liegt zwischen 60 K und 75 K. Die Temperaturdifferenz ist nötig, um die Wärmeverluste der Flamme an die Brennerplatte zu kompensieren und so einen adiabaten Zustand zu erlauben, um einer der Randbedingungen der laminaren Brenngeschwindigkeit gerecht zu werden. Die Gruppe aus Eindhoven verwendete die niedrigste Differenz und OWI die höchste. Lund und die eigenen Einstellungen liegen bei 70 K und damit dicht an denen vom OWI. Die Messung dieser Differenz und der Temperaturverteilung der Brennerplatte erfolgte in Eindhoven und Lund mit Thermoelementen des Typs T und bei OWI und dem eigenen Aufbau mit Thermoelementen des Typs E. Typ T Thermoelemente bestehen aus Kupfer und Nickel und haben eine geringe maximale Temperaturgrenze ($< 350^{\circ}\text{C}$), aber auch eine geringere Messunsicherheit von $\pm 0,5$ K im relevanten Temperaturbereich. Die Besonderheit der Typ E Thermoelemente ist die hohe Sensitivität gegenüber Temperaturänderungen, welches sich durch die höchste Thermospannung ausdrückt. Damit kann die Messunsicherheit der gesamten Messkette reduziert werden.

Die Verdampfung und die Dosierung des flüssigen Brennstoffs erfolgten auf unterschiedliche Weise. In der Universität Lund und dem eigenen System kamen kommerzielle Verdampfer zum Einsatz, wobei in Lund ein Trägergasverdampfer (Bronkhorst® CEM) und am eigenen Aufbau ein Direktverdampfer (aDROP aSTEAM®) jeweils mit Massendurchflussreglern von Bronkhorst® eingesetzt wurden. Das OWI verwendete eine Eigenentwicklung, die auf einer HPLC Pumpe und einem beheizten porösen Medium basierte. Zum Zeitpunkt des Ringversuches hatte die Technische Universität Eindhoven keine Adaption des Brenners auf flüssige Brennstoffe vorgenommen, sodass sich der Vergleich auf gasförmige Brennstoffe beschränkt.

Abbildung 3.13 a) zeigt den Vergleich der Methanmessungen bei 298 K aller Teilnehmer des Ringversuchs. Für Äquivalenzverhältnisse kleiner 1,0 ist eine sehr genaue Messung der Brenngeschwindigkeit ersichtlich, ausgenommen der Ergebnisse aus Eindhoven. Die höchste Brenngeschwindigkeit bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1 ist im Mittel aller Messungen 36,1 cm/s mit einer Standardabweichung von 0,6 cm/s. Für noch höhere Brennstoffanteile zeigen die Messungen aus Eindhoven eine Unregelmäßigkeit bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,2. Die Daten aus Lund tendieren zu allgemein geringeren Geschwindigkeiten.

Gemittelt über alle Methanmessungen ergibt sich die geringste Abweichung folglich zwischen den eigenen Messungen und denen des OWI (0,3 cm/s) und die höchste zwischen denen aus Lund und Eindhoven (1,4 cm/s). Ein Teil wird durch die angegebenen Messunsicherheiten abgedeckt, die von 0,3 cm/s (Lund und OWI) über 0,6 cm/s (eigenen) bis zu 0,8 cm/s (Eindhoven) reichen. Dabei erlaubt die Datentabelle die Schlussfolgerung, dass es sich bei den Unsicherheiten der Arbeitsgruppe in Eindhoven um eine allgemeine Abschätzung handelt, da sie, im Gegensatz zu den anderen Untersuchungen, keinen Einfluss des Äquivalenzverhältnisses zeigt. Die höheren Unsicherheiten bei den eigenen Ergebnissen im Gegensatz zum OWI und Lund lassen sich auf die Erweiterung des Vertrauensbereichs auf 96% zurückführen, was auf einen Erweiterungsfaktors von zwei zurückgeht. Die Aussagen treffen ebenfalls auf die Unsicherheiten im Brennstoff-Luftverhältnis zu, die zwischen ca. 0,01 und 0,03 liegen.

Für die weitere Validierung der unterschiedlichen Verdampfungs- und Dosierstrategien wurden Messungen für Ethanol bei 318 K durchgeführt, Abbildung 3.13 b). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich im Fall der Daten vom OWI um erneute Messungen handelt, da im Rahmen des Ringversuches größere Differenzen zu anderen Ergebnissen auftraten, die auf Fehler im Messaufbau gründen. Insgesamt ergibt sich ein geschlossenes Bild, wobei das OWI Abweichungen bei sehr brennstoffarmen Bedingungen zeigt und der allgemeine Trend von Lund zu geringeren Brenngeschwindigkeiten bei höheren Äquivalenzverhältnissen bleibt. Diesmal zeigen die Messungen aus Lund und die eigenen mit durchschnittlich 0,3 cm/s die beste Übereinstimmung.

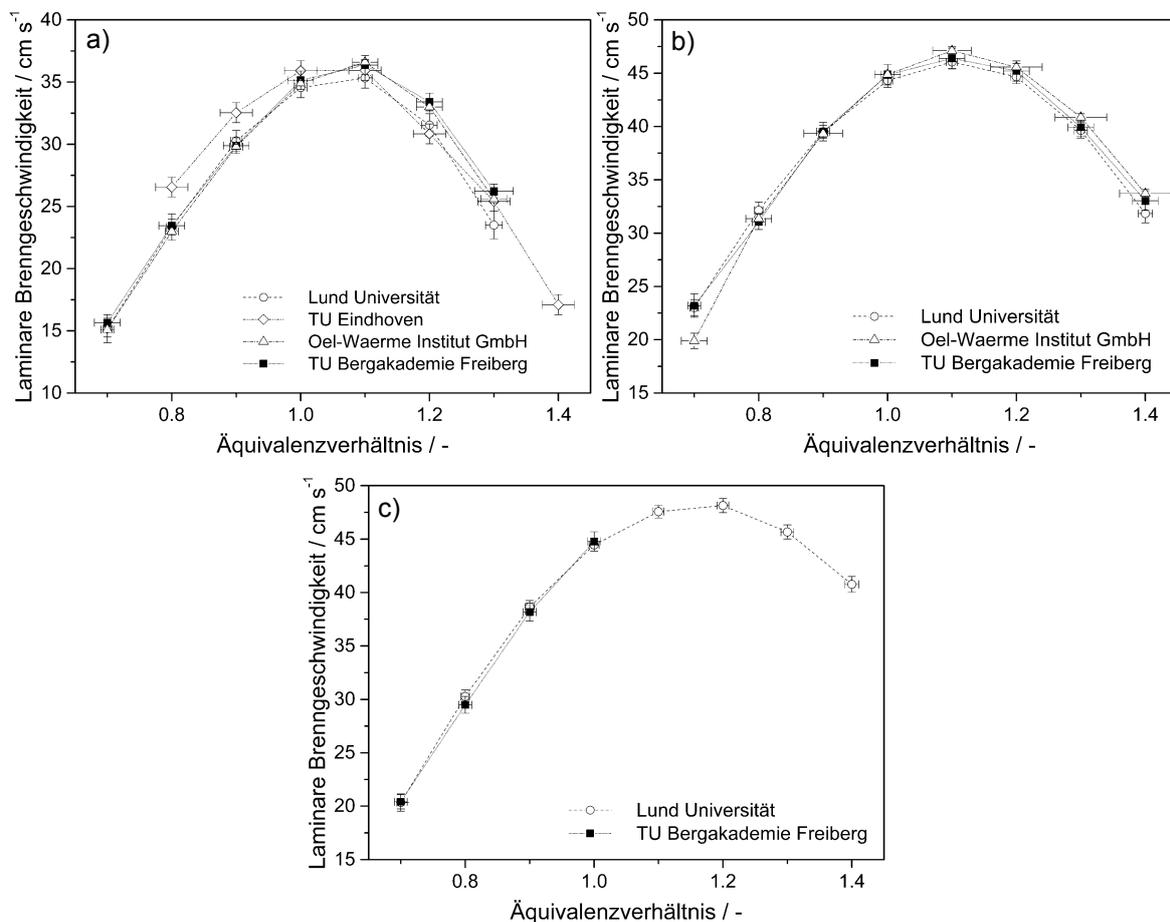


Abbildung 3.13 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Methan bei 298 K (a), Ethanol bei 318 K (b) und Methanol bei 318 K (c) gemessen mit dem HeatFlux Brenner und 1 atm

Die höchste Brenngeschwindigkeit wurde mit 46,5 cm/s mit einer Standardabweichung von 0,5 cm/s beziffert. Auffällig sind die breiten Unsicherheitsbalken des OWI, die doppelt so groß wie die eigenen Unsicherheiten und viermal so groß wie die der Lund Universität sind. Ursache hierfür ist die Verwendung einer Pumpe bei sehr geringen Durchflüssen, im Gegensatz zu den Massendurchflussreglern der Versuchsstände aus Lund und des eigenen. Dafür sind die Unsicherheiten des OWI bezüglich der Brenngeschwindigkeit gering und im Mittel vergleichbar mit den Werten aus Lund, sodass sich erneut das Bild aus den Methanmessungen ergibt.

Als weiterer Brennstoff wurde Methanol bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Abbildung 3.13 c) beinhaltet die Ergebnisse mit 318 K Frischgastemperatur. Die gezeigten Daten ergeben eine mittlere Abweichung von 0,3 cm/s. Bei einer Temperatur von 298 K ist die Abweichung kleiner 0,1 cm/s. Die Messunsicherheiten der Lund Universität sind durchschnittlich 0,4 cm/s bzw. 0,01. Die eigenen Messungen weisen eine Unsicherheit von 0,8 cm/s bzw. 0,01 für beide Temperaturmessreihen auf.

Abschließend hat der Ringversuch gezeigt, dass es sich bei dem HeatFlux Brenner um eine reproduzierbare Messeinrichtung für laminare Brenngeschwindigkeiten von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen handelt. Die Temperaturdifferenz zwischen Brennerplatte und Frischgas sollte mindestens 70 K betragen. Des Weiteren ist zwingend auf eine leckagefreie Brennstoff- und Luftversorgung zu achten.

Neben der Validierung der Messmethode mit Hilfe eines Ringversuches ist der Vergleich mit Literaturwerten üblich. Für die Validierung des HeatFlux Brenners mit Literaturdaten hat sich der Brennstoff Methan bei 298 K bei der Diskussion von Messungen gasförmiger Brennstoffe etabliert. Sollen flüssige Brennstoffe untersucht werden, wie in dieser Arbeit, wird oft iso-Oktan eingesetzt, dem Ersatzbrennstoff von Benzin. Dieser Vergleich erfolgte ebenfalls bei 298 K. Da die Datenlage bei Ethanol vergleichbar ist, wurde die Validierung um einen Brennstoff erweitert. Die Validierungen finden beim HeatFlux Brenner methodenbedingt unter atmosphärischen Druck statt.

In Abbildung 3.14 a) sind die eignen Messungen von iso-Oktan den Werten aus der Literatur und den Ergebnissen der numerischen Simulation mit dem Mechanismus von Zhong [67] gegenübergestellt. Die Messungen wurden von Davis [79] mit der Kugelbrennkammer, von Huang [76] und Kelley [77] mit dem Gegenstrombrenner und von Lipzig [78] und Dirrenberger [62] mit dem HeatFlux Brenner durchgeführt. Insgesamt betrachtet liegen die Messungen bei den verschiedenen Äquivalenzverhältnissen in einem maximalen Streuband von $\pm 2,5$ cm/s. Für Äquivalenzverhältnisse kleiner gleich 1,0 befinden sich die eigenen Messungen im unteren Drittel aller Messergebnisse. Dieses Verhalten ist beim HeatFlux Brenner in der Literatur häufiger zu sehen. So wurden die überwiegend zweitniedrigsten Werte von Dirrenberger ebenfalls mit dieser Methode gewonnen. Der maximale Wert der laminaren Brenngeschwindigkeit bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1 ist mit 33 cm/s mit einer Messunsicherheit von 0,9 cm/s beziffert. Damit bleibt er knapp 1 cm/s unterhalb der Literaturwerte. Für höhere Äquivalenzverhältnisse ist die Systematik nicht eindeutig, gipfelt aber in einer 1,5 cm/s höheren Brenngeschwindigkeit bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,4. Allerdings zeigt sich über den gesamten Äquivalenzverhältnissbereich eine gute Übereinstimmung mit dem Gradienten der numerischen Ergebnisse, wobei dieser den maximalen Wert der Brenngeschwindigkeit untypischerweise zwischen einem Äquivalenzverhältnis zwischen 1,1 und 1,2 prädiziert und damit eine leichte Verschiebung in Richtung höhere Verhältnisse aufweist.

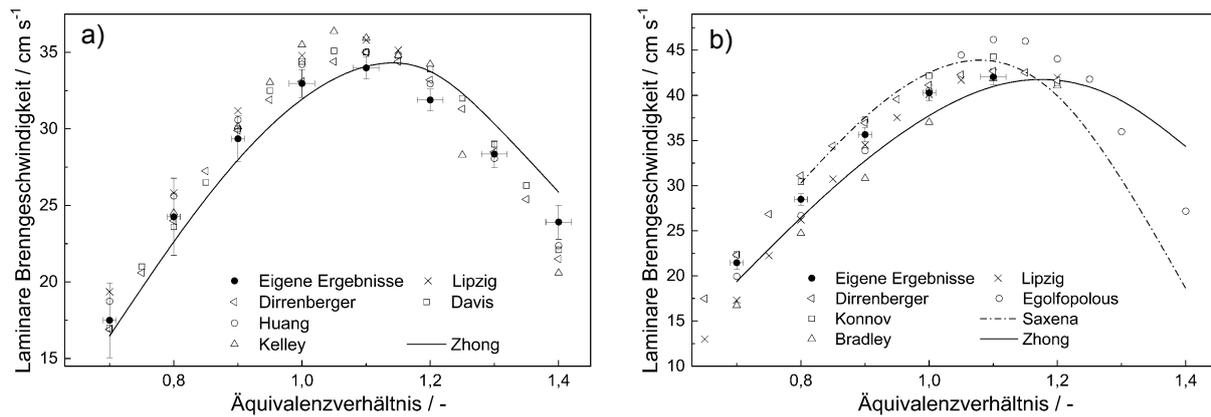


Abbildung 3.14 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan (a) und Ethanol (b) gemessen mit dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu den Mechanismen von Zhong [67] und Saxena [69] und Literaturwerten von Dirrenberger [62], Huang [76], Kelley [77], Lipzig [78], Davis [79], Bradley [80], Konnov [81] und Egolfopolous [82] bei 298 K und 1 atm

Der Literaturvergleich für Ethanol ist in Abbildung 3.14 b) zu finden. Bei diesem Vergleich ist die HeatFlux Methode durch Lipzig, Dirrenberger und Konnov [81] vertreten. Daneben sind noch der Gegenstrombrenner durch Egolfopolous [82] und die Kugelbrennkammer durch Bradley [80] enthalten. Als durchgängige Linien sind die Ergebnisse der Simulation mit den Mechanismen von Saxena [69] und Zhong dargestellt. Im Vergleich zu iso-Oktan musste die Messreihe bei brennstoffreichen Bedingungen gekürzt werden, da eine Kondensation des flüssigen Brennstoffes möglich war. Dies liegt zum einen an der geringeren Siedetemperatur von Ethanol aber in erster Linie an dem deutlich geringeren Luftbedarf, der einen höheren Partialdruck zur Folge hat.

Die Streuung der Messergebnisse ist mindestens um den Faktor zwei größer als bei iso-Oktan. Die Messungen mit dem Gegenstrombrenner liefern dabei die höchsten Werte und untypischer Weise markieren die Ergebnisse der Kugelbrennkammer von Bradley die untere Grenze. Bradley stellte in seiner Arbeit fest, dass seine Werte tendenziell zu niedrig sind, was eventuell durch die lineare Extrapolation und/oder die überhöhte Zündenergie verursacht wird. Im Äquivalenzbereich von 0,9 bis 1,1 ist die Übereinstimmung der Messergebnisse der HeatFlux Methode am größten und läuft mit steigender Abmagerung des Gemisches auseinander. Die Daten von Dirrenberger und die eigenen Messungen zeigen im gemessenen Brennstoff-Luftverhältnis eine gute Übereinstimmung. Der Mechanismus von Zhong zeigt erneut die Tendenz der Verschiebung der maximalen Brenngeschwindigkeiten zu höheren Äquivalenzverhältnissen, bleibt leicht unter den meisten Messpunkten und prädiziert genau die höchste gemessene Brenngeschwindigkeit. Der Mechanismus von Saxena hat eine leicht überhöhte maximale Brenngeschwindigkeit bei dem erwarteten Äquivalenzverhältnis und hat im Bereich von 0,7 bis 1,0 einen vergleichbaren Anstieg zu Zhong. Die Simulationsergebnisse liegen im oberen Feld der Messungen und in einer sehr guten Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Konnov. Da für höhere Äquivalenzverhältnisse bei diesen Temperaturen nur eine Messreihe vorliegt, bleibt ungewiss, wie der Verlauf der Brenngeschwindigkeit genau ausfällt und welcher Mechanismus der Realität gerecht wird. Dieser Fakt wird im Kapitel 3.6.2 bei höheren Temperaturen aufgegriffen.

Schlussendlich zeigt der Ringversuch, dass der eingesetzte HeatFlux Brenner, die Brennstoff- und Luftdosierung sowie die Auswerteroutine genaue Werte für die laminare Brenngeschwindigkeit von gasförmigen und flüssigen Brennstoffen liefert. Mit mittleren Abweichungen zwischen den Gruppen von 0,3 cm/s bis 1,4 cm/s bei gasförmigen Brennstoffen und 0,1 cm/s bis 1,2 cm/s bei flüssigen Brennstoffen

konnte die Reproduzierbarkeit und damit die Zuverlässigkeit der Methode bewiesen werden. Die von Chen [38] gezeigten Abweichungen bei der Messung der Brenngeschwindigkeit von Methan mit Hilfe der Kugelbrennkammer im Bereich von 8% bis 41% sind bei diesem Ringversuch nicht zu finden. Vielmehr bewegen sich die Abweichungen zwischen 0% bis 15% und ohne die Daten aus Eindhoven sogar unter 10%. Der Vergleich mit der Literatur zeigt, dass die eigenen Daten meist zwischen den bekannten Daten oder im unteren Bereich liegen. Dabei ist es in der Literatur häufiger vorzufinden, dass neuere Daten allgemein zu geringeren Geschwindigkeiten tendieren. Eine gute Übereinstimmung ist ebenfalls mit numerischen Ergebnissen gegeben.

3.5.2 Kugelbrennkammer

Die Kugelbrennkammer ist die zweite Methode zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit in dieser Arbeit. Für die Validierung dieser Methode werden die drei Brennstoffe iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol bei 373 K und atmosphärischem Druck mit der Kugelbrennkammer (CV) und dem HeatFlux Brenner (HF) vermessen. Außerdem wird der Vergleich um Literaturdaten von Varea [83] und Knorsch [84] ergänzt.

In Abbildung 3.15 a) sind die eigenen Messungen für iso-Oktan mit vollen Symbolen und die Literaturdaten mit offenen Symbolen dargestellt. Für Äquivalenzverhältnisse kleiner 1,0 ist die Standardabweichung zwischen den vier Messdaten mit Werten zwischen 2,1 cm/s und 2,5 cm/s am höchsten. Für brennstoffreichere Verhältnisse, also ab 1,1, ergeben sich gemittelte Werte für die Brenngeschwindigkeiten von 48,2 cm/s bis 39,7 cm/s mit den geringeren Standardabweichungen im Bereich von 0,6 cm/s bis 1,2 cm/s.

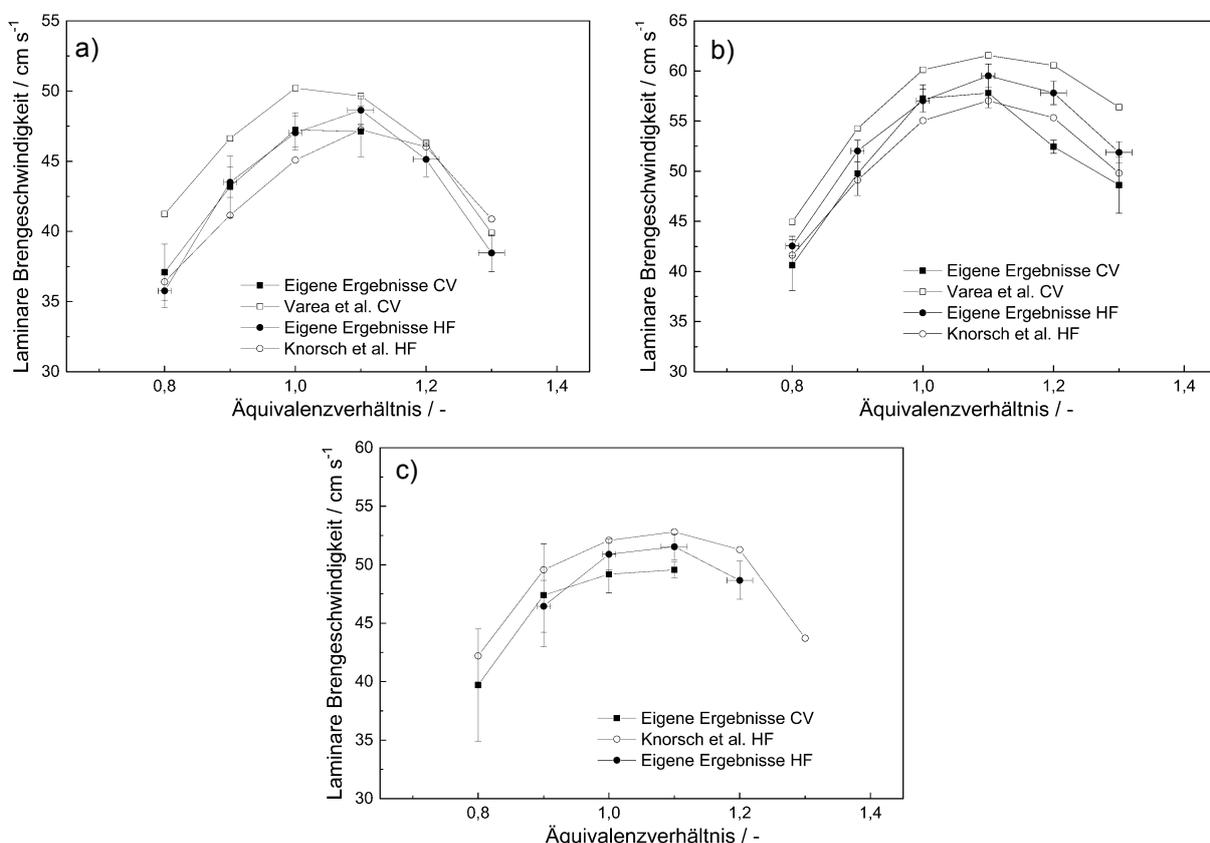


Abbildung 3.15 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan (a), Ethanol (b) und iso-Butanol (c) gemessen mit Kugelbrennkammer (CV) und HeatFlux Brenner (HF) im Vergleich zu Literaturwerten [83,84] bei 373 K und 1 atm

Insgesamt resultiert daraus eine gemittelte Standardabweichung von 1,6 cm/s für die Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan. Die Einzeldifferenzen der Messdaten liegen zwischen 0,6 cm/s und 4,2 cm/s. Reduziert man die Auswertung auf Ergebnisse einer Messmethode, ergeben sich im Fall der Kugelbrennkammer Differenzen im Bereich von 2,5 cm/s bis 4,2 cm/s und beim HeatFlux Brenner von 0,6 cm/s bis 2,4 cm/s. Die eigenen Daten zeigen eine mittlere Differenz von 0,8 cm/s, die besonders bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1 und 0,8 hoch ausfällt. Allgemein ergibt sich jedoch ein konsistenter Verlauf der beiden Brenngeschwindigkeitsreihen zum Äquivalenzverhältnis. Im Vergleich zur Literatur ergibt sich gerade bei mageren Bedingungen eine stärkere Abweichung, die bei den eigenen Daten eine höhere Reduktion der Brenngeschwindigkeit mit fallendem Äquivalenzverhältnis beschreibt. Im Vergleich zu Abbildung 3.17 a) wird dieser steilere Verlauf durch die numerischen Berechnungen gestützt.

Ein Vergleich für die Validierung der Kugelbrennkammer war für Ethanol mit den gleichen Literaturstellen wie für iso-Oktan gegeben, siehe Abbildung 3.15 b). Der Verlauf der vier Messreihen ist über den betrachteten Bereich vergleichbar. Die Daten mit der HeatFlux Methode von Knorsch bilden erneut überwiegend die untere Grenze und die Ergebnisse von Varea mit der Kugelbrennkammer die höchsten. Im Gegensatz zu iso-Oktan ist die Streuung für magere Gemische geringer. Die höchsten Standardabweichungen mit 3,5 cm/s liegen bei Äquivalenzverhältnissen von 1,2 und 1,3 und werden durch die Abweichung der Methoden untereinander verursacht. Gleiches gilt für die minimale Standardabweichung bei 0,8 mit 1,8 cm/s. Es ergibt sich eine mittlere Standardabweichung aller Ethanolmessungen von 2,5 cm/s. Damit einher gehen höhere Einzeldifferenzen von 0,9 cm/s bis 8,1 cm/s bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,8 bzw. 1,3. Die methodenspezifischen Abweichungen sind für die Kugelbrennkammer erneut höher (2,8 cm/s bis 8,1 cm/s) als für die HeatFlux Methode (0,9 cm/s bis 2,9 cm/s). Die Differenz der eigenen Daten und die gemittelte Standardabweichung aller vier Ethanolreihen mit jeweils 2,5 cm/s liegen über denen von iso-Oktan. Alle Abweichungen und Differenzen sind damit größer als die von iso-Oktan und spiegeln das Verhältnis der Messergebnisse der beiden Brennstoffe aus der Literatur in Abbildung 3.14 wider.

Für die Validierung der Kugelbrennkammer mit dem Brennstoff iso-Butanol stehen nur Literaturdaten von Knorsch zur Verfügung, Abbildung 3.15 c). Auf Grund der Siedetemperatur von 108°C wurden einige brennstoffreiche Messungen ausgespart, da die Gefahr der Kondensation des Brennstoffes bestand. Das Verhalten der Brenngeschwindigkeit zum Brennstoff-Luftgemisch wird in den drei Messreihen konsistent abgebildet. Die Messungen mit dem HeatFlux Brenner von Knorsch liefern diesmal die höchsten Werte. Die Standardabweichungen liegen zwischen 1,5 cm/s und 1,9 cm/s mit einem arithmetischen Mittel von 1,6 cm/s und damit gleich auf bzw. unterhalb der anderen beiden Messreihen. Die Einzeldifferenzen der jeweiligen Äquivalenzverhältnisse liegen mit einem Bereich von 0,9 cm/s bis 3,1 cm/s, eventuell auch durch das Fehlen der Daten von Varea, allgemein unterhalb der anderen beiden Brennstoffe. Die Unterschiede in den eigenen Messergebnissen liegen mit 0,9 cm/s bis 2,0 cm/s zwischen den bisherigen. Die Differenzen der HeatFlux Methode sind gegenüber den Messreihen der anderen beiden Brennstoffe leicht erhöht (1,2 cm/s bis 3,1 cm/s).

Die Differenzen zwischen den Messreihen und damit auch zwischen den Messmethoden könnten auf verschiedene Brennstoffaufbereitungen und -dosierungen aber auch Versuchsrandbedingungen zurückzuführen sein. Auch dann, wenn der Aufbau der Kugelbrennkammer oder des HeatFlux Brenners auf denselben Messprinzipien beruht. Im Allgemeinen zeigt der HeatFlux Brenner eine hohe Abhängigkeit von den Randbedingungen der Versuchsdurchführung, während bei der Kugelbrennkammer die Methode der Extrapolation ausschlaggebend ist [44]. Beispielsweise wurde im Fall der hier aufgeführten Vergleiche bei den HeatFlux Brennern die Brennstoffdosierung im eigenen Versuchsaufbau über einen Hydrospeicher und einen Coriolis Massendurchflussregler dosiert, während Knorsch mit einer Einspritzdüse und einer Druckregelung [84] arbeitet. Auch wurden unterschiedliche Temperaturdifferenzen für die Versuchsdurchführung genutzt (50 K statt 70 K).

Insgesamt zeigen die Vergleiche in Abbildung 3.15, dass die Kugelbrennkammer zu leicht höheren Brenngeschwindigkeiten neigt. Allerdings zeigen die eigenen Ergebnisse mit der Kugelbrennkammer und der Vergleich aus Abbildung 3.14, dass bei sorgfältiger Brennstoffpräparation und gewissenhafter Datenauswertung vergleichbare bis sogar geringere Geschwindigkeiten gemessen werden. Die Entwicklungen der Methoden lassen vermuten, dass die Kugelbrennkammer tendenziell niedrigere Messergebnisse erzielen wird. Mögliche Gründe hierfür wären die Berücksichtigung der Strahlung und der Schwerkraft sowie eine geänderte Berechnung der nichtlinearen Streckungskorrektur und der Extrapolation auf eine eindimensionale Flammenfront [38]. Eine weitere Möglichkeit könnte in der eventuell fehlerhaften Berechnung des Dichtverhältnisses für die Umrechnung der Flammenfortschrittsgeschwindigkeit in die laminare Brenngeschwindigkeit liegen [85].

Nichts desto trotz bescheinigen die Validierungen dieses Kapitels eine sehr gute Zuverlässigkeit für die beiden verwendeten Messapparaturen HeatFlux Brenner und Kugelbrennkammer durch eine mittlere Abweichung über alle Messergebnisse von unter 2,0 cm/s. Daher werden beide Messverfahren für die folgende Diskussion der Brenngeschwindigkeiten von flüssigen Brennstoffen und dem Zusammenhang zu verschiedenen Randbedingungen genutzt.

3.6 Ergebnisse der Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeit

3.6.1 Die drei Reinstoffe iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol im Vergleich

In dieser Arbeit wird die laminare Brenngeschwindigkeit von drei Brennstoffen untersucht. Der erste Brennstoff ist iso-Oktan, der als Ersatzbrennstoff für Benzin genutzt wird und als Referenz dient. Der nächste Untersuchungs-brennstoff ist Ethanol. Es ist ein bereits im Einsatz befindliches Surrogat für Benzin mit Beimengungen von zum Beispiel 5 Vol.-% bis 10 Vol.-% in Deutschland und 40 Vol.-% bis 85 Vol.-% in Brasilien. Der letzte Brennstoff ist iso-Butanol, welches ebenfalls über die alkoholische Gärung gewonnen werden kann. Die Vorteile von iso-Butanol gegenüber Ethanol sind der höhere Brennwert und die höhere Oktanzahl.

Den Vergleich der laminaren Brenngeschwindigkeiten der drei Brennstoffe über verschiedene Äquivalenzverhältnisse zeigt Abbildung 3.16. Diese wurden mit dem HeatFlux Brenner unter atmosphärischem Druck und Brennstoff-Lufttemperaturen von 373 K gemessen.

Alle drei Kohlenwasserstoffe haben die höchste Brenngeschwindigkeit erwartungsgemäß bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,1. Mit höherem oder niedrigerem Äquivalenzverhältnis fallen die Brenngeschwindigkeiten der drei Brennstoffe in gleicher Weise ab. Die niedrigste laminare Brenngeschwindigkeit hat iso-Oktan. Eine um ca. 2,5 cm/s höhere Geschwindigkeit hat iso-Butanol und zeigt damit ein vergleichbares Verhalten zum Referenzbrennstoff im Gegensatz zu Ethanol. Ethanol hat eine maximale Brenngeschwindigkeit bei den gegebenen Randbedingungen von 59,5 cm/s. Damit erreicht es eine um ca. 11 cm/s höhere Geschwindigkeit.

3.6.2 Untersuchung des Einflusses des Druckes auf die Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol

Die Abhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit vom Initialdruck wurde mit der Kugelbrennkammer für verschiedene Äquivalenzverhältnisse untersucht. Dabei wurde die Temperatur auf 373 K für alle Versuche fixiert. Für die folgenden Diskussionen wurde der Parameter β eingeführt, der die Korrelation zwischen Druck und laminarer Brenngeschwindigkeit wiedergibt.

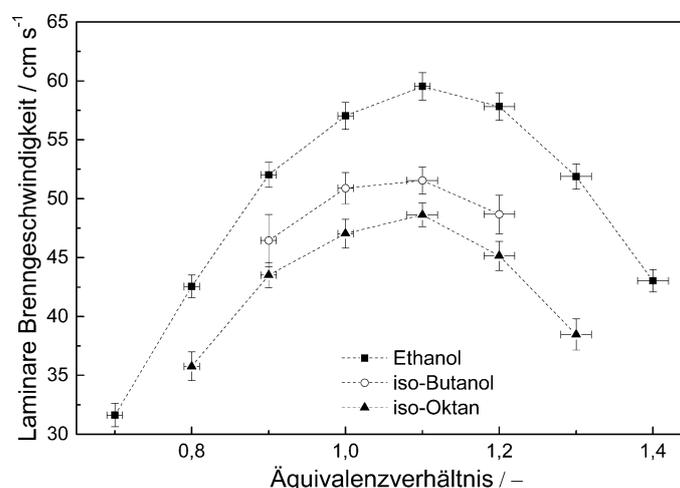


Abbildung 3.16 – Laminare Brenngeschwindigkeit der Reinstoffe im Vergleich, gemessen mit dem HeatFlux Brenner bei 373 K und 1 atm

Der Parameter ist abhängig vom Brennstoff, dem untersuchten Druckbereich und vom Äquivalenzverhältnis [9]. Eine detaillierte Darstellung der Möglichkeiten zur Berechnung von β wird in [34] gegeben, wobei die gebräuchlichste aus Gleichung (3.1) abgeleitet werden kann und sich bei Druck als einzige Variable zu Gleichung (3.25) reduziert. [46]

$$S_L(p) = S_{L,0}^0 \left(\frac{p_u}{p_{u,0}} \right)^\beta \quad (3.25)$$

Hierbei ist $S_{L,0}$ die bekannte laminare Brenngeschwindigkeit bei bekanntem Druck p_0 . Mit Hilfe von β ist es anschließend möglich, die Brenngeschwindigkeit für weitere Drücke analytisch zu berechnen.

Die Unsicherheit des Parameters β wird im Kapitel 3.3.3 detailliert erläutert. Sie beruht auf der Fortpflanzung der Messunsicherheiten der Einzelmessungen der laminaren Brenngeschwindigkeit bei dem jeweiligen Druck. Der mathematische Zusammenhang ergibt sich aus der Ableitung von Gleichung (3.25) mit einer Näherungslösung für die Parameter der einfachen linearen Regression.

Die Messungen für iso-Oktan bei 1 bar(a) und 10 bar(a) sowie die numerischen Ergebnisse der Mechanismen von Zhong [67] und Huang [68] sind in Abbildung 3.17 a) dargestellt. Die Erhöhung des Initialdruckes reduziert die laminare Brenngeschwindigkeit um annähernd 50%. Gleichzeitig wird dadurch der Einfluss des Äquivalenzverhältnisses auf die Brenngeschwindigkeit herabgesetzt. Der Vergleich mit den Ergebnissen des Mechanismus von Huang zeigt eine sehr gute Übereinstimmung bis zu einem Äquivalenzverhältnis von 1,0. Der Mechanismus von Zhong zeigt den gleichen Verlauf jedoch mit einem Offset von ca. 5 cm/s unterhalb der Messwerte. Die deutliche Verringerung der Brenngeschwindigkeit oberhalb eines Äquivalenzverhältnisses von 1,1 wird durch die Mechanismen nicht abgebildet, wird aber durch alle gegebenen Messreihen vorgegeben, vergleiche Abbildung 3.15. Somit limitiert sich der Einsatz des Huang Mechanismus auf bestimmte Kraftstoff-Luftverhältnisse und vor allen Dingen auf höhere Drücke. Dies wird durch die genaue Vorhersage der Brenngeschwindigkeiten bei einem Initialdruck von 10 bar(a) ersichtlich. Die mittlere Abweichung reduziert sich durch die Druckzunahme von 2,7 cm/s auf 2,1 cm/s und resultiert in Einzeldifferenzen von 0,3 cm/s bis maximal 3,6 cm/s. Somit unterstreicht der Mechanismus sein typisches Anwendungsfeld bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe im Verbrennungsmotor. Der Mechanismus von Zhong zeigt bei atmosphärischen Bedingungen eine gleiche gemittelte Abweichung, die auf 7,4 cm/s für die 10 bar(a) Versuche anwächst.

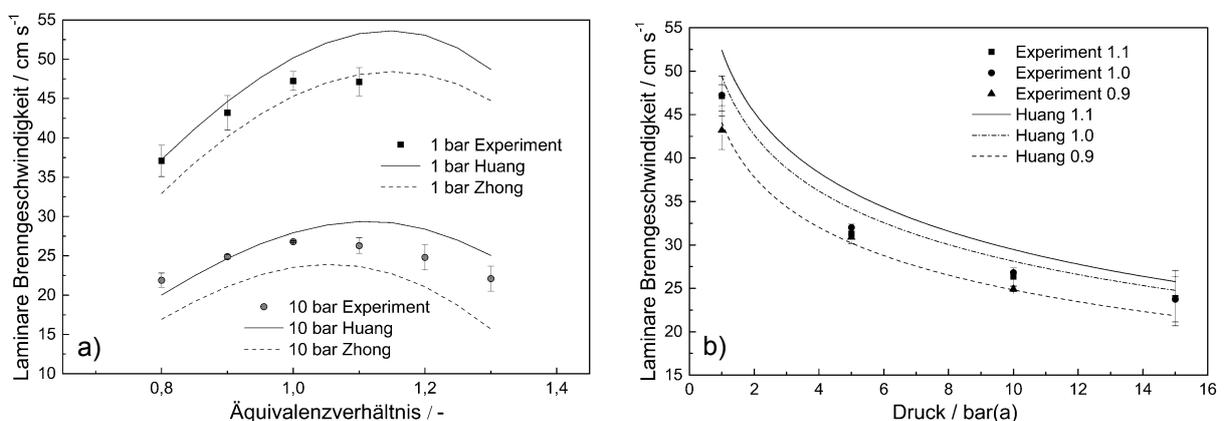


Abbildung 3.17 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von Huang [68] und Zhong [67] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b)

Die Differenzen bleiben bis zu einem Äquivalenzverhältnis von 1,2 in einem engen Bereich von 6,4 cm/s bis 7,8 cm/s und geben damit zumindest den Trend der Abhängigkeit der experimentell ermittelten laminaren Brenngeschwindigkeit vom Äquivalenzverhältnis gut wieder.

Auf Grund der sehr guten Übereinstimmungen mit den Messungen von iso-Oktan wird der Mechanismus von Huang für die Diskussion der Ergebnisse unter verschiedenen Drücken bei einem engen Band des Äquivalenzverhältnissen um die stöchiometrischen Bedingungen in Abbildung 3.17 b) genutzt. Hier zeigt sich zunächst, dass für Drücke ab 5 bar(a) die gemessenen Brenngeschwindigkeiten bei Äquivalenzverhältnissen von 1,0 und 1,1 nahezu identisch sind, während der anfangs größere Abstand zum Äquivalenzverhältnis von 0,9 nicht vollständig geschlossen wird und über den betrachteten Bereich verbleibt. Die numerischen Ergebnisse geben dieses Verhalten nicht wieder, sondern erwarten eine größere und bleibende Differenz zwischen den Geschwindigkeiten der einzelnen Äquivalenzverhältnisse.

Bei überstöchiometrischen Messungen zeigen die numerischen Prädiktionen eine sehr gute Übereinstimmung zu den Messungen durch Einzeldifferenzen kleiner 0,9 cm/s. Die stöchiometrischen und unterstöchiometrischen Bedingungen haben mittlere Abweichungen von 1,7 cm/s bzw. 3,8 cm/s. Insgesamt ergibt sich eine mittlere Abweichung für die drei Messreihen von 2,0 cm/s. Die Simulation erwartet für die drei Brennstoff-Luftgemische einen vergleichbaren Verlauf, den die Messungen bestätigt. Dies bedingt eine sehr gute Übereinstimmung der Parameter β bei den eigenen Messungen und dem Mechanismus von Huang in Tabelle 3.3.

In der Literatur finden sich weitere Parameter, die mit der gleichen Methode nach Gl. (3.25) berechnet wurden, aber anderen Randbedingungen unterliegen. Diese experimentellen Daten sind von Varea [83], Marshall [86] und Broustail [87]. Die Werte von Varea und Broustail decken einen geringeren Druckbereich ab und liegen fast immer über den eigenen Werten. Marshall schließt Drücke unter 1 bar(a) und von maximal 4 bar(a) sowie variierende Temperaturen mit ein und erhält für den Brennstoff iso-Oktan relativ hohe Werte für Parameter β und deutet somit einen flacheren Verlauf der Brenngeschwindigkeit über die Druckerhöhung an.

Im Verhalten des Parameters β zum Äquivalenzverhältnis zeigen die Experimente von Marshall und Broustail eine Erhöhung mit steigendem Äquivalenzverhältnis. Die eigenen Messungen zeigen eine gegenteilige Beobachtung. Bei Varea findet sich ein Minimum bei stöchiometrischen Bedingungen. Die numerischen Ergebnisse zeigen keinen Einfluss des Brennstoff-Luftbedarfs.

Tabelle 3.3 – Parameter β für iso-Oktan mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit dem Mechanismus von Huang bei 373 K

Φ	Experimente	Varea	Marshall	Broustail	Huang
0,9	-0,23 ± 0,02	-0,30	-0,21	-0,28	-0,25
1,0	-0,25 ± 0,03	-0,27	-0,20	-0,27	-0,25
1,1	-0,25 ± 0,04	-0,29	-0,19	-0,24	-0,25
Randbedingungen					
T_{Min}	373 K	373 K	310 K	423 K	373 K
T_{Max}	373 K	373 K	450 K	423 K	373 K
p_{Min}	1 bar	1 bar	0,5 bar	1 bar	1 bar
p_{Max}	15 bar	10 bar	4 bar	10 bar	15 bar

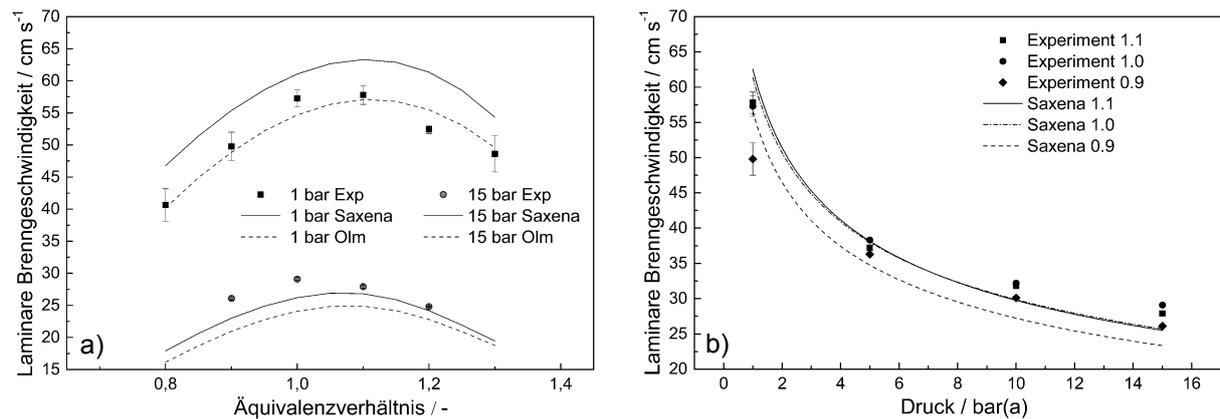


Abbildung 3.18 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von Saxena [69] und Olm [70] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b)

Wie die angegebenen Unsicherheiten belegen, liegen alle Ergebnisse, bis auf die von Marshalls, im Vertrauensbereich der eigenen Messungen. Um die hohe Güte der Ergebnisse zu zeigen, sei beispielhaft die Differenz des Parameters β von 0,02 bei stöchiometrischen Bedingungen aufgegriffen. Bei einer Extrapolation der laminaren Brenngeschwindigkeit mit Hilfe der Gl. (3.25) würden sich die berechneten Brenngeschwindigkeiten bei 15 bar(a) lediglich um 1,3 cm/s unterscheiden.

Die diskutierten Messungen wurden ebenfalls für Ethanol durchgeführt. In Abbildung 3.18 a) ist zu sehen, dass für die Messreihe unter erhöhtem Druck der Initialdruck auf 15 bar(a) angehoben wurde. Der Druckanstieg von 1 bar(a) auf 15 bar(a) reduziert die höchste Brenngeschwindigkeit von 57,8 cm/s auf 27,9 cm/s.

Im Fall der Normaldruckuntersuchungen zeigt der Mechanismus von Olm [70] eine sehr gute Prädiktion der Brenngeschwindigkeiten der experimentellen Untersuchungen. Eine erhöhte Diskrepanz zeigt sich bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,2, die auch im Vergleich zu Abbildung 3.15 b) zu Lasten der Experimente geht. Die Differenzen zwischen dem Mechanismus von Olm und den Experimenten sind im Bereich von 0,5 cm/s bis 3,0 cm/s. Die gemittelte Abweichung liegt bei 1,4 cm/s. Der Mechanismus von Saxena [69] zeigt Differenzen zwischen 4,7 cm/s bis 9,7 cm/s und liegt oberhalb der Messungen mit einem ähnlichen Verlauf wie der Mechanismus zuvor. Da der Mechanismus von Saxena als Grundlage für den von Olm dient, ist diese Ähnlichkeit der Verläufe möglich. Die Reduktion der Brenngeschwindigkeit mit steigendem Initialdruck wird durch beide Mechanismen überschätzt. Allerdings zeigt der Mechanismus von Saxena mit einer mittleren Abweichung von 2,0 cm/s eine sehr gute Reproduktion der Druckversuche, die durch Olm im Mittel mit 3,8 cm/s unterschätzt werden.

Daher wird der Saxena Mechanismus auf Grund seiner guten Übereinstimmung mit den 15 bar(a) Versuchen für die Untersuchungen mit steigendem Druck in Abbildung 3.18 b) verwendet. Der Verlauf der Brenngeschwindigkeit ist vergleichbar mit iso-Oktan und zeigt erneut die Annäherung der Messungen bei Äquivalenzverhältnissen von 1,0 und 1,1 und den verbleibenden Abstand der dritten Messreihe. Dieses Verhalten wird durch die Numerik abgebildet. Abbildung 3.18 b) zeigt, dass sich die Druckkurven der experimentellen und numerischen Brenngeschwindigkeiten durch die anfängliche Über- und abschließende Unterschätzung kreuzen. Dies führt zu den geringsten Differenzen bei 5 bar(a) von 0,3 cm/s bis 1,5 cm/s. Dadurch liegen die abgeleiteten Werte der Simulation für den Parameter β , letzte Spalte in Tabelle 3.4, über den Experimenten und den Vergleichsdaten aus der Literatur.

Tabelle 3.4 – Parameter β für Ethanol mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit dem Mechanismus von Saxena bei 373 K

Φ	Experimente	Varea	Marshall	Broustail	Saxena
0,9	$-0,22 \pm 0,02$	-0,29	-0,27	-0,29	-0,31
1,0	$-0,25 \pm 0,01$	-0,26	-0,26	-0,27	-0,30
1,1	$-0,27 \pm 0,01$	-0,32	-0,25	-0,26	-0,31

Randbedingungen					
T_{Min}	373 K	373 K	310 K	423 K	373 K
T_{Max}	373 K	373 K	450 K	423 K	373 K
p_{Min}	1 bar	1 bar	0,5 bar	1 bar	1 bar
p_{Max}	15 bar	10 bar	4 bar	10 bar	15 bar

Durch die Zusammenfassung aller experimentellen Parameter für Ethanol aus Tabelle 3.4 ergeben sich für unter- und stöchiometrische Brennstoff-Luftverhältnisse deutliche Tendenzen für β von jeweils $-0,26 \pm 0,01$. Auch im Vergleich zu den Parametern für iso-Oktan aus Tabelle 3.3 ergeben sich vergleichbare Werte für die Parameter innerhalb der jeweiligen Messreihe.

Des Weiteren zeigen alle Messreihen den gleichen Einfluss des Brennstoff-Luftverhältnisses auf β wie bei iso-Oktan. Beide Tatsachen unterstreichen die Vergleichbarkeit der Druckabhängigkeiten der Brennstoffe iso-Oktan und Ethanol. Es sei auf die geringen Unsicherheiten für die drei Parameter β für Ethanol hingewiesen, die auf die konsistenten Messungen bei hohen Drücken zurückzuführen sind.

In Abbildung 3.19 a) sind die Druckuntersuchungen für iso-Butanol bei 1 bar(a) und 5 bar(a) dargestellt. Für den Vergleich bieten sich der detaillierte Mechanismus der CRECK Modelling Group [71] und der Skelettmechanismus von Chang [72] an. Wie auf den ersten Blick ersichtlich, liefert der Chang Mechanismus sehr gute Resultate bei beiden Messreihen. Für die 1 bar(a) Versuche liegen die Differenzen zwischen 0,8 cm/s und 1,6 cm/s und erhöhen sich bei 5 bar(a) auf ein Maximum von 2,6 cm/s. Das beruht auf der Unterschätzung der maximalen Brenngeschwindigkeit im Vergleich zur atmosphärischen Messreihe. Die mittlere Abweichung steigt leicht von 1,2 cm/s auf 1,6 cm/s an, bleibt damit aber unter den bisherigen Abweichungen der anderen beiden Brennstoffe. Der detaillierte Mechanismus prädiziert höhere Brenngeschwindigkeiten vor allen Dingen im unterstöchiometrischen Bereich.

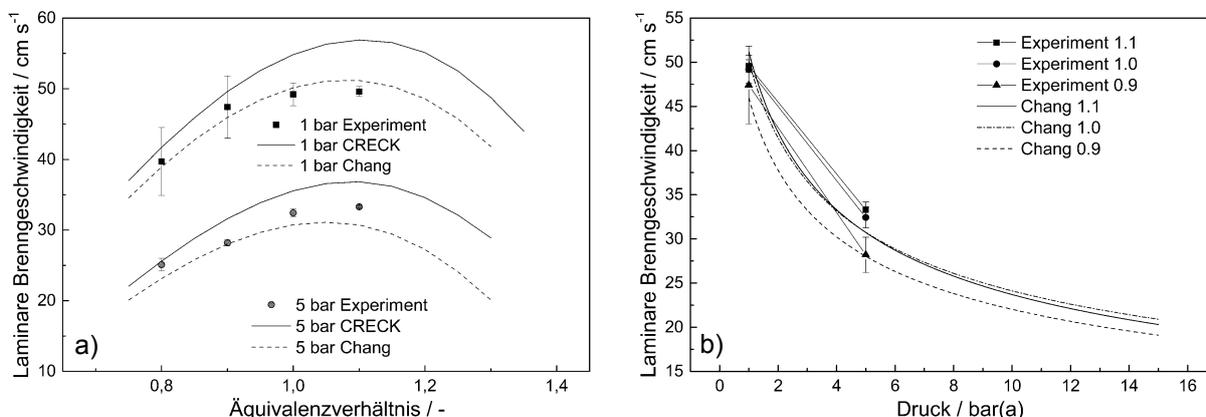

Abbildung 3.19 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Butanol gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von CRECK [71] und Chang [72] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b)

Tabelle 3.5 – Parameter β für iso-Butanol mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit den Mechanismen von CRECK und Chang bei 373 K

Φ	Experimente	Gu	Broustail	CRECK	Chang
0,9	-0,32 ± 0,07		-0,26	-0,29	-0,32
1,0	-0,26 ± 0,03	-0,11	-0,23	-0,28	-0,32
1,1	-0,25 ± 0,02		-0,23	-0,29	-0,33
Randbedingungen					
T_{Min}	373 K	428 K	423 K	373 K	373 K
T_{Max}	373 K	428 K	423 K	373 K	373 K
p_{Min}	1 bar	1 bar	1 bar	1 bar	1 bar
p_{Max}	5 bar	7,5 bar	10 bar	15 bar	15 bar

Die mittleren Abweichungen sind mit 4,3 cm/s bzw. 2,7 cm/s bei den 1 bar(a) und 5 bar(a) Versuchen höher als die des Chang Mechanismus. Auf Grund der sehr guten Performance des Chang Mechanismus wird dieser für die Diskussion der Druckuntersuchungen verwendet.

Genauso wie die experimentellen Brenngeschwindigkeiten für iso-Oktan und die gemessenen und berechneten Werte für Ethanol zeigt iso-Butanol in Abbildung 3.19 b) die Ähnlichkeit der Brenngeschwindigkeiten bei Äquivalenzverhältnissen von 1,0 und 1,1 ab Drücken von 5 bar(a). Diesem Umstand werden auch die numerischen Ergebnisse gerecht. Höhere Druckuntersuchungen sind für iso-Butanol nicht verfügbar, da die relative hohe Siedetemperatur von 108°C bei den Randbedingungen zur Kondensation von Brennstoff führen könnte. Nichts desto trotz kann der Druckparameter β in Tabelle 3.5 den Werten von Broustail und Gu [88] gegenübergestellt werden. Varea und Marshall haben iso-Butanol nicht vermessen. Der eigene Parameter für ein Äquivalenzverhältnis von 0,9 stimmt mit der Simulation mit dem Mechanismus von Chang überein und zeigt nur geringe Abweichungen zum Mechanismus von CRECK. Die beiden anderen Äquivalenzverhältnisse sind denen von iso-Oktan und Ethanol ähnlich und fallen höher als die Simulationsergebnisse aus. Die Ergebnisse von Broustail sind die höchsten seiner Messkampagne und sind durchgängig oberhalb der eigenen, wobei sie dabei innerhalb der Grenzen der eigenen Messunsicherheiten bleiben.

Der Parameter β von Broustail steigt auch beim dritten Brennstoff mit der Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses an. Die eigenen Ergebnisse stimmen bei diesem Brennstoff mit diesem Verhalten überein. beiden Mechanismen haben ein Minimum bei Stöchiometrie. Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass die eigenen Parameter lediglich über zwei Stützstellen verfügen. Der Parameter β unterliegt bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 verhältnismäßig hohen Unsicherheiten auf Grund der hohen Messunsicherheit der atmosphärischen Messung. Die Abweichung von 0,06 zu den Ergebnissen von Broustail würde in diesem Fall eine Differenz der jeweils berechneten laminaren Brenngeschwindigkeit über Gl. (3.25) von 3,7 cm/s bei 15 bar(a) bedeuten.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel zeigen, dass die beiden biogenen Ersatzbrennstoffe Ethanol und iso-Butanol bei unter- und stöchiometrischem Brennstoff-Luftverhältnis eine gleiche Charakteristik bzgl. des Initialdruckes und der laminaren Brenngeschwindigkeit wie der Referenzbrennstoff iso-Oktan aufweisen. Bei iso-Oktan führen die gemessenen Brenngeschwindigkeiten unter Drücken von 1 bar(a) bis

15 bar(a) zu den höchsten β Parameter in der Literatur. Diese stimmen mit den numerischen Ergebnissen sehr gut überein. Auch die β Parameter für Ethanol sind höher als die der Literaturquellen. Die Reaktionsmechanismen führen zu deutlich niedrigeren Werten. In der Literatur findet sich für iso-Butanol lediglich eine Quelle. Diese hat höhere β Parameter. Auch hier sind die numerisch ermittelten Druckparameter niedriger.

3.6.3 Untersuchung des Einflusses des Druckes und der Temperatur auf die Brenngeschwindigkeit von Gemischen

Sarathy zeigt in seinem Artikel über Ersatzbrennstoffe für Benzin [8] die Notwendigkeit weiterer experimenteller Untersuchungen für die Validierung von Reaktionsmechanismen. Zwei der Vertreter sind das bereits eingesetzte Ethanol und das möglicherweise zukünftige iso-Butanol. Eine Übersicht der untersuchten bekannten bzw. favorisierten Beimengungsraten zeigt Abbildung 3.20. Im Fall von Ethanol waren dies die Anteile von 10, 24, 40, 65 und 85 Vol.-% und bei iso-Butanol 16, 30 und 85 Vol.-%. Dabei beziehen sich die Volumenanteile auf die Flüssigphase der Brennstoffe. Als Notation wird dem E bei Ethanol und B bei iso-Butanol der Volumenanteil des Alkohols angehängt, sodass das bekannte E10 einem Anteil von 10 Vol.-% Ethanol und 90 Vol.-% iso-Oktan entspricht. Es handelt sich damit in dieser Arbeit immer um Zweikomponentengemische. In Abbildung 3.20 sind neben den Gemischen mit 0 Vol.-% reines iso-Oktan und mit 100 Vol.-% die reinen Alkohole hinzugefügt.

Auf Grund des aus Abbildung 3.16 bekannten geringeren Unterschiedes der Brenngeschwindigkeiten der Reinstoffe iso-Oktan und iso-Butanol ist der Verlauf der iso-Butanol Messreihe deutlich flacher im Vergleich zu Ethanol. Dabei zeigt Ethanol eine um genau 10,0 cm/s (21,3%) und iso-Butanol um ca. 2,5 cm/s (8,2%) höhere Brenngeschwindigkeit im Gegensatz zu iso-Oktan bei 373 K und stöchiometrischem Brennstoff-Luftverhältnis. Für eine beispielhafte Erhöhung der Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan um ungefähr 5% sind ca. 40 Vol.-% Ethanol aber 85 Vol.-% iso-Butanol nötig. Auf der anderen Seite zeigt die hohe Toleranz gegenüber der iso-Butanol Beimischung, dass der Brennverlauf einer eventuellen Verbrennung im Motor keine wesentlichen Änderungen z.B. beim Zündzeitpunkt bei schwankender Beimischquote bedeuten würde.

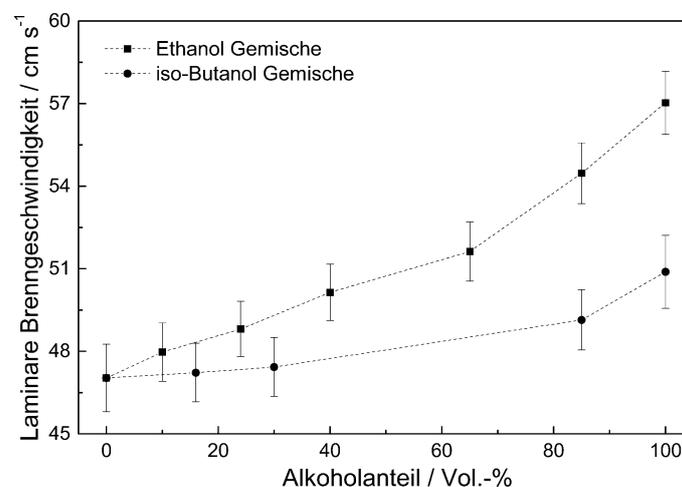


Abbildung 3.20 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Gemischen aus Ethanol und iso-Oktan sowie iso-Butanol und iso-Oktan gemessen mit dem HeatFlux Brenner bei 373 K, Stöchiometrie und 1 atm

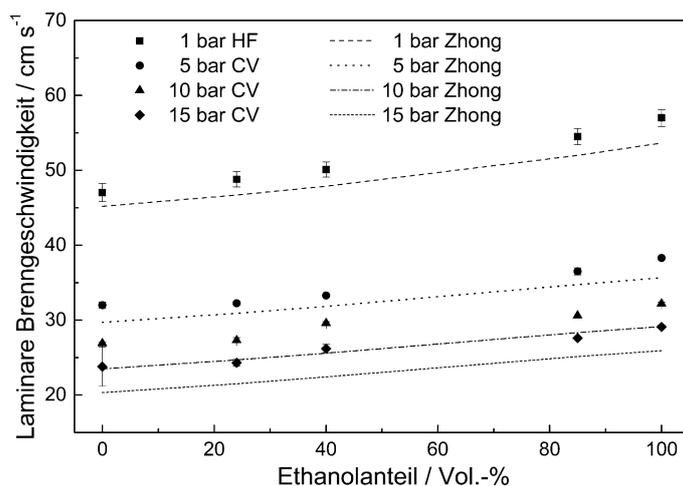


Abbildung 3.21 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol/iso-Oktan Gemischen gemessen mit dem HeatFlux Brenner (HF) und der Kugelbrennkammer (CV) im Vergleich zu den Ergebnissen des Mechanismus von Zhong [67] bei 373 K, Stöchiometrie und verschiedenen Initialdrücken

Da die Änderungen bei der Beimischung von Ethanol drastischer ausfallen, lässt sich die Brenngeschwindigkeit von Ethanol/iso-Oktan Gemischen deutlicher darstellen. Daher wurde für die Untersuchung des Einflusses des Druckes auf den Verlauf der Brenngeschwindigkeit zunächst diese Brennstoffpaarung in Abbildung 3.21 gewählt. Die Messreihe bei atmosphärischem Druck wurde mit dem HeatFlux Brenner (HF) durchgeführt und alle weiteren Versuche unter Druck mit der Kugelbrennkammer (CV). Die Abbildung wurde um die numerischen Ergebnisse des Mechanismus von Zhong erweitert, da dieser für die drei Brennstoffe iso-Oktan, n-Heptan und Ethanol und deren Gemische validiert wurde.

Es ergibt sich eine stetig steigende laminare Brenngeschwindigkeit mit der Erhöhung des Ethanolanteils. Die aus der vorhergehenden Abbildung bekannte Erhöhung der Brenngeschwindigkeit bei atmosphärischen Untersuchungen von 10 cm/s reduziert sich auf 6 cm/s für 5 bar(a) und 5 cm/s für die beiden höheren Drücke. Der Mechanismus von Zhong bildet diesen Trend sehr gut ab. Allerdings liegen die prädiktierten Brenngeschwindigkeiten unterhalb der Messungen, wobei sich dieser Abstand mit steigendem Druck vergrößert. Somit liegen die mittleren Abweichungen bei den atmosphärischen Untersuchungen bei 2,4 cm/s und erhöhen sich auf 3,1 cm/s bei den Versuchen mit 10 bar(a) und 15 bar(a). Die Erhöhung der Abweichung stagniert ab 10 bar(a), was sich eventuell auf die fallende Signifikanz des Druckes auf die Brenngeschwindigkeit erklären lässt.

Die gemessenen Brenngeschwindigkeiten der jeweiligen Ethanol/iso-Oktan Gemische bei Stöchiometrie zeigen eine vergleichbare Reduktion mit steigendem Druck wie die Reinstoffe. Dies lässt sich durch den β Parameter nach Gleichung (3.25) genauer beurteilen, der im Fall der Gemische Werte zwischen -0,24 und -0,26 und für die beiden Reinstoffe von -0,25 annimmt. Die Variation des Parameters von 0,01 liegt im Bereich der Messunsicherheit. Die Werte der Reinstoffe weichen von denen aus Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 nicht ab, auch wenn für die atmosphärischen Untersuchungen die Werte des HeatFlux Brenners genutzt wurden, die niedriger ausfallen. In den beiden genannten Tabellen wurden die Werte der Kugelbrennkammer verwendet, um die direkte Vergleichbarkeit zu den Literaturwerten sicherzustellen. Bei den Untersuchungen in diesem Kapitel konnten die verfügbaren Werte des HeatFlux Brenners in die Bestimmung des β Parameters einfließen und untermauern damit die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Messmethode sowie die Zuverlässigkeit beider Messmethoden.

Die Parameter β des Mechanismus von Zhong sind niedriger, da die prädiktierten Brenngeschwindigkeiten im Vergleich zu den Messungen unter erhöhtem Initialdruck niedriger ausfallen. Damit sieht der Mechanismus einen höheren Einfluss des Initialdrucks auf die laminare Brenngeschwindigkeit vor. Die Werte beginnen bei -0,28 für iso-Oktan und verringern sich auf -0,26 mit steigendem Ethanolanteil. Dieses Verhalten des Parameters über dem Ethanolanteil kann durch die Messungen nicht beobachtet werden. Daher ist das Einsatzgebiet des Mechanismus auf Grund der eigenen Daten zwar auf geringere Drücke beschränkt, aber es kann der gesamte Bereich der möglichen Kombinationen aus Ethanol und iso-Oktan dargestellt werden.

Neben Ethanol erfolgten Untersuchungen zum Ersatzbrennstoff iso-Butanol. Hierfür wurden die laminaren Brenngeschwindigkeiten von zwei Gemischen mit 16 Vol.-% bzw. 30 Vol.-% iso-Butanol unter atmosphärischen und erhöhten Drücken bei Äquivalenzverhältnissen in einem engen Bereich um Stöchiometrie vermessen. Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 3.22 gemeinsam mit den Daten der Reinstoffe und den numerischen Berechnungen des CRECK Mechanismus dargestellt. Die Auflösung von 0,1 bar(a) bei den Berechnungen verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Brenngeschwindigkeit und Druck gemäß der Potenzfunktion aus Gleichung (3.25). Die laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Butanol liegt oberhalb der von iso-Oktan und den Gemischen. Mit steigendem Initialdruck nehmen die Geschwindigkeiten aller Brennstoffe unabhängig vom Äquivalenzverhältnis ab.

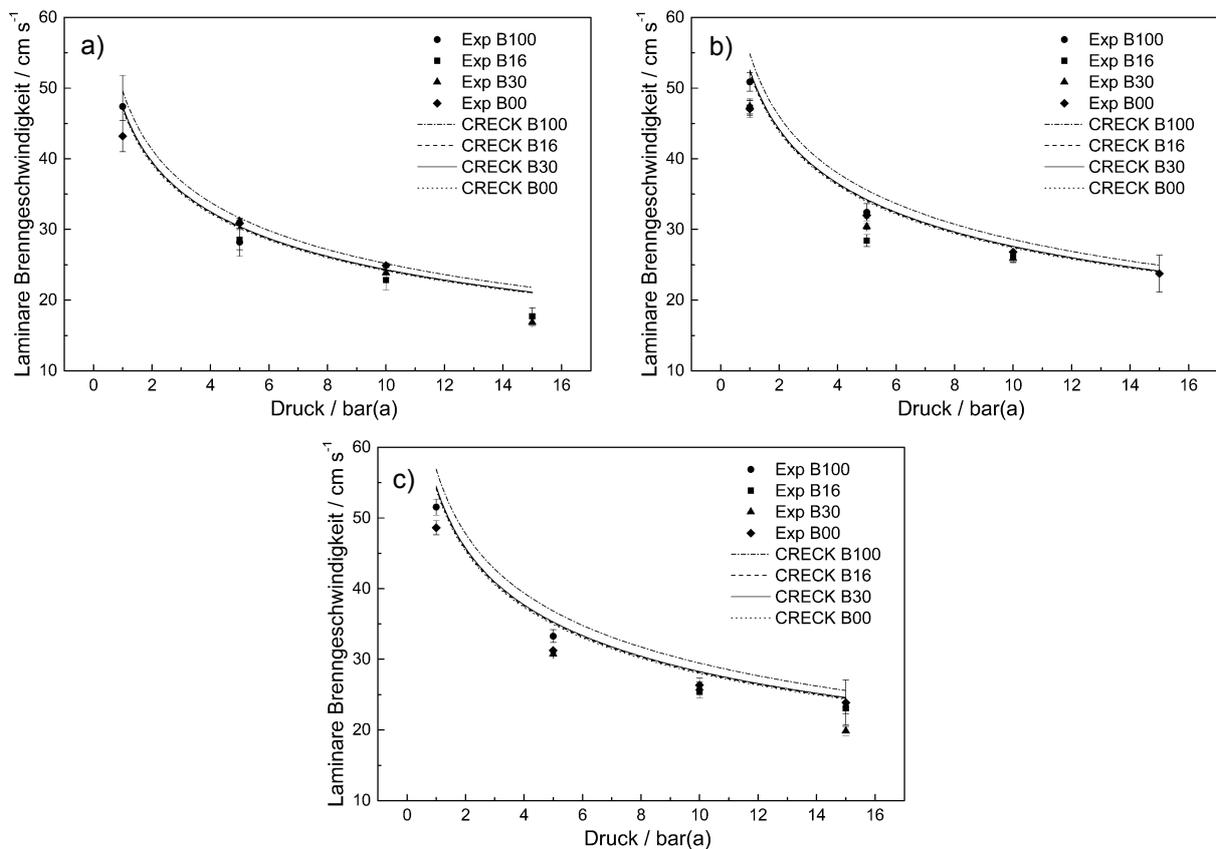


Abbildung 3.22 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan/iso-Butanol Gemischen gemessen mit der Kugelbrennkammer und dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu numerischen Simulationen mit dem CRECK Mechanismus [71] bei Äquivalenzverhältnissen von 0,9 (a); 1,0 (b) und 1,1 (c) und einer Initialtemperatur von 373 K

Bei einer leichten Abmagerung der Gemische (Abbildung 3.22 a) sind die Streuungen der einzelnen Druckuntersuchungen geringer und zeigen eine gute Übereinstimmung zu den numerisch ermittelten Geschwindigkeiten bei 5 bar(a) und 10 bar(a) mit Abweichungen zwischen 0,5 cm/s bis 1,7 cm/s. Die Werte unter atmosphärischen Bedingungen werden mit mindestens 3,5 cm/s überschätzt. Bei höheren Äquivalenzverhältnissen in Abbildung 3.22 b) und c) sind die numerischen Prädiktionen bei atmosphärischen Bedingungen erneut überhöht. Die Abweichungen reichen von 3,9 cm/s bis 5,4 cm/s. Dafür sind die Differenzen zu den experimentellen Messungen bei Drücken ab 5 bar(a) bis 15 bar(a) mit Werten von 0,2 cm/s bis 3,7 cm/s vergleichbar mit den überstöchiometrischen Versuchen.

Insgesamt beträgt die mittlere Abweichung zwischen den Experimenten und den numerischen Prädiktionen der Brenngeschwindigkeiten der Reinstoffe iso-Oktan und iso-Butanol sowie deren Gemische 2,8 cm/s. Dies wird in erster Linie durch die Überschätzung der atmosphärischen Brenngeschwindigkeiten verursacht.

Mit Hilfe der Messungen lassen sich die Parameter β für die Gemische und die Reinstoffe bestimmen. Die gemessenen Parameter werden in Tabelle 3.6 mit den Simulationsergebnissen verglichen. Die Unsicherheiten der Experimente liegen in einem Bereich von $\pm 0,01$ bis $\pm 0,03$. Bei einem stöchiometrischen Brennstoff-Luftverhältnis sind die Parameter β von iso-Oktan und iso-Butanol mit -0,25 bzw. -0,27 mit Ethanol vergleichbar. Auch die Parameter der beiden Gemische zeigen ein analoges Verhalten zu den Reinstoffen. Die Berechnungen mit dem CRECK Mechanismus ergeben geringere Parameter als die experimentellen Messungen und sind auf die Überschätzung der atmosphärischen Werte zurückzuführen. Dieses Verhalten war auf Grund der Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den Reinstoffen im vorangegangenen Kapitel zu erwarten. Weiterhin sieht der CRECK Mechanismus keine bedeutende Änderung des Parameters mit dem Brennstoff-Luftverhältnis im untersuchten Bereich vor.

Die Messungen der laminaren Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan gemischt mit Ethanol oder iso-Butanol mit Initialdrücken bis 15 bar(a) zeigen, dass die Druckabhängigkeit der Zweikomponentengemische mit denen der Reinstoffe vergleichbar ist, wenn die Randbedingungen Temperatur und Brennstoff-Luftverhältnis gleich gehalten werden.

Neben dem Einfluss des Druckes wurde die Auswirkung der Temperatur auf die laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan/Ethanolgemischen untersucht. Hierfür wurde der HeatFlux Brenner verwendet und die Eintrittstemperatur des Brennstoff-Luftgemisches variiert. Die Temperatur des Heizmantels der Brennerplatte wurde angepasst, um die 70 K Differenz beizubehalten. Auch an dieser Stelle bietet sich ein Parameter an, der den Temperatureinfluss verdeutlicht.

Tabelle 3.6 – Parameter β für iso-Oktan/iso-Butanolgemische abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer und dem HeatFlux Brenner sowie aus Simulationen mit dem CRECK Mechanismus bei 373 K

Φ	Experimente				CRECK			
	B0	B16	B30	B100	B0	B16	B30	B100
0,9	-0,23			-0,32	-0,29	-0,29	-0,29	-0,29
1,0	-0,25	-0,26	-0,27	-0,27	-0,28	-0,28	-0,28	-0,28
1,1	-0,25			-0,25	-0,28	-0,28	-0,28	-0,29

Die am häufigsten anzutreffende Korrelation [9] ist der für die Beschreibung der Druckabhängigkeit sehr ähnlich und ebenso aus Gleichung (3.1) abgeleitet:

$$S_L(T) = S_{L,0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^\alpha \quad (3.26)$$

Hierbei ist $S_{L,0}$ weiterhin die bekannte laminare Brenngeschwindigkeit bei bekannter Temperatur T_0 . Für den Exponenten verwendet man den griechischen Buchstaben α . Die Unsicherheitsbetrachtung erfolgt in gleicher Weise wie für den Parameter β in Kapitel 3.3.3.

Die Messungen der Ethanol/iso-Oktane Gemische von 0 Vol.-%, also reinem iso-Oktan, bis 100 Vol.-% Ethanol umfassen einen Temperaturbereich von 298 K bis 373 K und sind in Abbildung 3.23 dargestellt. Des Weiteren sind Vergleichsdaten aus der Literatur [89] und der numerischen Simulationen mit den Mechanismen von Zhong [67] und CRECK [71] verfügbar. Die Ergebnisse der analytischen Methode von Broustail gemäß Gleichung (3.27) [90], die für die Berechnung der laminaren Brenngeschwindigkeit von Zweikomponentengemischen die Brenngeschwindigkeiten der beiden Reinstoffe und den volumetrischen Anteil des Alkohols $f_{v,a}$ benötigt, sind ebenfalls abgebildet. Diese Berechnungsvorschrift basiert auf Broustails Messungen von iso-Oktan gemischt mit Ethanol und n-Butanol bei 373 K und 1 bar in der Kugelbrennkammer.

$$S_L(f_{v,a}) = S_{L,C_8H_{18}} \left(\frac{S_{L,C_xH_yO}}{S_{L,C_8H_{18}}} \right)^{f_{v,a}} \quad (3.27)$$

Die Berechnungen gemäß Gleichung (3.27) führen zu Abweichungen kleiner 2%, abgesehen von den Werten für E65 bei 298 K und 373 K. Insbesondere bei diesen beiden Messwerten zeigt sich die Abweichung der Näherungslösung vom eigentlichen Verlauf der Messungen. Der nicht-lineare Trend wird auch durch die Messungen von Sileghem bei 338 K deutlich, der eine Messung genau bei 50 Vol.-% durchführte. Die maximale Abweichung aller Messungen, einschließlich E65, bleibt mit 2,0 cm/s bzw. 3,8% im Rahmen einer analytischen Näherungsrechnung.

Der Mechanismus von Zhong gibt einen Trend vergleichbar zu den analytischen Rechnungen wieder. Dabei sind die Berechnungen der beiden mittleren Temperaturen besonders präzise. Bei den höchsten und niedrigsten gerechneten Temperaturen nehmen die Differenzen mit steigendem Ethanolanteil eindeutig zu. Das zeigen auch die absoluten Abweichungen, die ein Maximum bei 373 K und 100 Vol.-% Ethanol mit 2,8 cm/s aufweisen. Bei diesen hohen Temperaturen liegt die Abweichung bei mindestens 1 cm/s und im Durchschnitt bei 1,6 cm/s. Ähnlich verhält sich die 298 K Messreihe mit Abweichungen zwischen 0,8 cm/s und 2,3 cm/s mit einem Mittelwert bei 1,3 cm/s. Besondere Stärken zeigen sich bei Temperaturen zwischen 323 K und 348 K und Ethanolanteilen zwischen 0 Vol.-% und 40 Vol.-%. In diesen Bereich sind Abweichungen zwischen 0 cm/s und 0,7 cm/s zu finden.

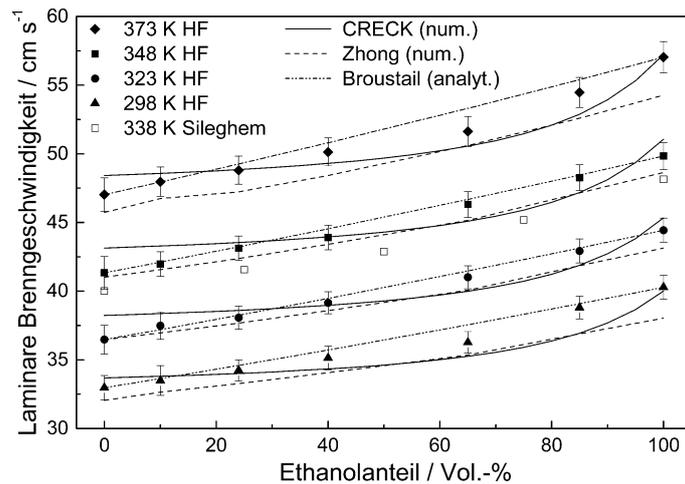


Abbildung 3.23 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol/iso-Oktan Gemischen gemessen mit dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu den Ergebnissen des Mechanismus von Zhong [67] und der analytischen Gleichung von Broustail [90] bei Stöchiometrie und verschiedenen Temperaturen und atmosphärischem Druck

Der Mechanismus von CRECK zeigt in Abbildung 3.23 einen deutlichen nicht-linearen Zusammenhang zwischen laminarer Brenngeschwindigkeit und Ethanolanteil über alle berechneten Temperaturen. Bei Ethanolanteilen bis ca. 40 Vol.-% werden keine relevanten Änderungen der Brenngeschwindigkeit erwartet. Erst ab Anteilen von über 80 Vol.-% wird ein deutlicher Anstieg der Brenngeschwindigkeit vorhergesagt. Ansätze dieses Verlaufs sind zwar bei den eigenen Messungen und denen von Sileghem zu finden, allerdings in deutlich abgeschwächter Form.

Insgesamt zeigen die Mechanismen von Zhong und CRECK eine mittlere Abweichung von 0,9 cm/s bzw. 1,1 cm/s und eine maximale von 1,9 cm/s bzw. 2,8 cm/s. Damit erzielt der CRECK Mechanismus genauere Berechnungen der Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan/Ethanol-Gemischen als die analytische Lösung von Broustail. Der Mechanismus von Zhong kann ebenfalls sehr gute Lösungen erzielen, wenn der Bereich auf ≤ 40 Vol.-% Ethanol eingeschränkt wird.

Mit Hilfe der gemessenen und gerechneten Brenngeschwindigkeiten ist es möglich, den Parameter α mit den entsprechenden Unsicherheiten zu bestimmen, Tabelle 3.7. Bei Kohlenwasserstoffen und Äquivalenzverhältnissen von 0,7 bis 1,4 liegt er in den meisten Fällen zwischen 1,4 und 2,0 [9]. Es ergibt sich im Gegensatz zum Parameter β ein positiver Wert, der eine Geschwindigkeitserhöhung mit steigender Temperatur verheißt. Die Unsicherheiten sind gegenüber denen von β erhöht, da die Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung höher sind als die der Druckmessung. Relativ gesehen liegen sie zwischen 4,0% und 5,5%.

Der Wert von α , abgeleitet aus den eigenen Messungen, nimmt von reinem iso-Oktan mit steigendem Ethanolanteil um insgesamt 0,05 ab. Dabei scheint die Änderung des Parameters zum Ethanolanteil gleichmäßig zu verlaufen. Eine Ausnahme bildet die Zugabe von geringen Mengen von Ethanol zu reinem iso-Oktan. Hier ist zunächst eine Erhöhung des Parameters zu sehen.

Die Berechnungen mit dem Mechanismus von Zhong ergeben höhere Werte für den Parameter α . Die niedrigsten Werte sind bei mittleren Ethanolanteilen zu finden. Ansonsten ist ein Trend nicht eindeutig erkennbar. Der CRECK Mechanismus wiederum zeigt eine konsequente Abnahme des Temperaturparameters mit steigendem Ethanolanteil.

Tabelle 3.7 – Parameter α für den Temperaturbereich von 298 K bis 373 K für die Reinstoffe Ethanol und iso-Oktan und deren Gemische bei einem stöchiometrischem Brennstoff-Luftverhältnis und atmosphärischem Druck im Vergleich mit den numerischen Ergebnissen der Mechanismen Zhong und CRECK und Literaturdaten

Brennstoff	α	Unsicherheit	Zhong [67]	CRECK [71]	Konnov [9]
E0	1,53	$\pm 0,08$	1,59	1,61	1,59 ... 1,82
E10	1,55	$\pm 0,08$	1,58	1,61	
E24	1,54	$\pm 0,06$	1,56	1,61	
E40	1,53	$\pm 0,07$	1,56	1,60	
E65	1,57	$\pm 0,06$	1,59	1,60	
E85	1,47	$\pm 0,06$	1,58	1,59	
E100	1,48	$\pm 0,06$	1,58	1,59	1,47 ... 1,84

Dies entspricht den experimentellen Ergebnissen, wobei deren Reduktion des Parameters stärker ausgeprägt ist. Allerdings sind die abgeleiteten Parameter aus der Simulation mit dem CRECK Mechanismus insgesamt erneut höher.

Das Review Paper von Konnov [9] zeigt Vergleichswerte aus der Literatur für die Reinstoffe, die in der letzten Spalte von Tabelle 3.7 zusammengefasst sind. Hier zeigt sich eine große Diskrepanz zwischen den verfügbaren Daten. Im Falle von iso-Oktan werden fünf Messungen mit gleichem Äquivalenzverhältnis und Druck aufgeführt. Innerhalb der Spannweite von α verdichten sich die Messergebnisse im unteren Teil und damit ist der allgemeine Trend mit den eigenen Ergebnissen konform. Für Ethanol sind zwar acht Quellen verfügbar, allerdings ist eine größere Streuung zu verzeichnen. Es bilden sich zwei methodenabhängige Schwerpunkte aus. Während die HeatFlux Methode zu geringeren Werten tendiert, führen die Messungen bei Gefäßmethoden zu höheren Werten. Somit sind auch die Werte für Ethanol im Einklang mit der Literatur. Bei den Ethanolvergleichsdaten sind Unsicherheiten angegeben, die zwischen $\pm 0,03$ und $\pm 0,2$ liegen.

Die Messreihe E65 verdeutlicht, dass der Parameter α anfällig bereits für kleinere Messabweichung ist. Da gerade der Startwert bei 298 K wichtig ist, wurde der Wert für α aus der Betrachtung ausgeschlossen und wird nur vollständigheitshalber aufgeführt.

Insgesamt zeigt sich eine hohe Sensitivität des Parameters α , die mit dem Parameter β vergleichbar ist und Änderungen nur in der zweiten Nachkommastelle bedingt. Im Vergleich zu den experimentellen Daten aus der Literatur sind sowohl die eigenen Daten als auch die beiden genutzten Mechanismen im unteren Bereich der brennstoffspezifischen Parameter α zu finden. Die Temperaturabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit ist bei iso-Oktan am stärksten ausgeprägt und nimmt mit der Zugabe von Ethanol ab.

Für die numerischen Berechnungen eignet sich insbesondere der Mechanismus von Zhong bei mittleren Ethanolbeimischungen und gleichbleibender Brennstoffkomposition. Der CRECK Mechanismus erlaubt eine Prädiktion der fallenden Temperaturabhängigkeit durch die Zugabe von Ethanol.

3.7 Ergebnisse der Abgaszusammensetzung

Mit Hilfe von vorgemischten Brennern ist es möglich, die Zusammensetzung des Abgases in verschiedenen Höhen über dem Brenner (HAB) und damit unterschiedlichen Verweilzeiten zu messen. Dadurch kann die Auswirkung der Beimischung von biogenen Brennstoffen auf die Entstehung von Abgaskomponenten sowie auf die resultierende Abgaszusammensetzung mit Hilfe von laminaren Flammen bestimmt werden.

Guiberti [91] nutzte einen Flachflammenbrenner mit Stagnationsplatte, um die Abgaszusammensetzung von Methanflammen zu untersuchen. Li [92] untersuchte Methanflammen mit Sauerstoff als Oxidator an einem ähnlichen Versuchsaufbau. Hansens [93] verwendet die Molekularstrahlmassenspektrometrie am McKenna-Brenner für die Abgas- und Temperaturmessungen verschiedener Brennstoffe. Konnov [94,95] setzte die Abgasmessung an einem HeatFlux Brenner ein, um die Entstehung von Stickstoffmonoxid bei Methan- und Ethanflammen zu messen.

Auch für diese Arbeit wurde der HeatFlux Brenner verwendet. Dieser erlaubt durch eine Brennerplattentemperaturierung die Stabilisierung einer adiabaten Flamme. Ziel der Messungen war es, die Auswirkungen der Ethanolbeimischung bezüglich der Abgaszusammensetzung zu bewerten. Als Referenz diente die Verbrennung von iso-Oktan. Die jeweiligen Massenströme und daraus resultierenden Anströmgeschwindigkeiten für die untersuchten Brennstoffe sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Für alle Versuche war die Initialtemperatur 298 K.

Der Versuchsstand des HeatFlux Brenners wurde für die Messungen der Abgaszusammensetzung um ein Entnahmesystem mit entsprechender Abgasmesstechnik erweitert, Abbildung 3.24 a). Das Messsystem besteht aus einer Quarzglassonde mit einem Innendurchmesser von 1,2 mm und einer konischen Spitze mit einem Winkel von 30°.

Die konische Form mit dem entsprechenden Winkel wurde durch Fristrom [96] als günstige Sondengeometrie beschrieben, um das Strömungsprofil geringstmöglich zu beeinflussen. Abbildung 3.24 b) zeigt neben der Sonde die lokale Aufweitung der Flammenfront durch das invasive Messsystem, falls der kritische Abstand von 6 mm HAB unterschritten wird. Der Wärmeübertrager, an den die Sonde direkt angebracht ist, hemmt durch Temperaturabsenkung die Weiterreaktion der entnommenen Abgasproben. Der stromaufwärts folgende Filter schützt das Abgasanalysesystem vor Partikeln und kondensiertem Wasser. Das gesamte Entnahmesystem wird mit Hilfe einer 2-Achstraverse positioniert. Die Abgasanteile an Stickoxiden wurden über das Messprinzip der nichtdispersiven Ultraviolettabsorption detektiert. Für die Messung der Kohlenstoffoxide wurde ebenfalls die nichtdispersive Absorption in diesem Fall im Infrarotbereich genutzt.

Tabelle 3.8 – Notwendige Brennstoffströme und resultierende laminare Brenngeschwindigkeiten zur Stabilisierung der untersuchten Flammen der flüssigen Brennstoffe unter adiabaten Zuständen am HeatFlux Brenner bei 298 K

Φ	iso-Oktan		E10		E85		Ethanol	
	S_L cm/s	\dot{m}_{BS} g/h	S_L cm/s	\dot{m}_{BS} g/h	S_L cm/s	\dot{m}_{BS} g/h	S_L cm/s	\dot{m}_{BS} g/h
0,9	29,36	48	30,31	53	35,12	86	35,66	94
1,0	32,97	62	33,49	65	38,80	106	40,28	117
1,1	33,99	70	34,16	73	40,04	120	42,04	134

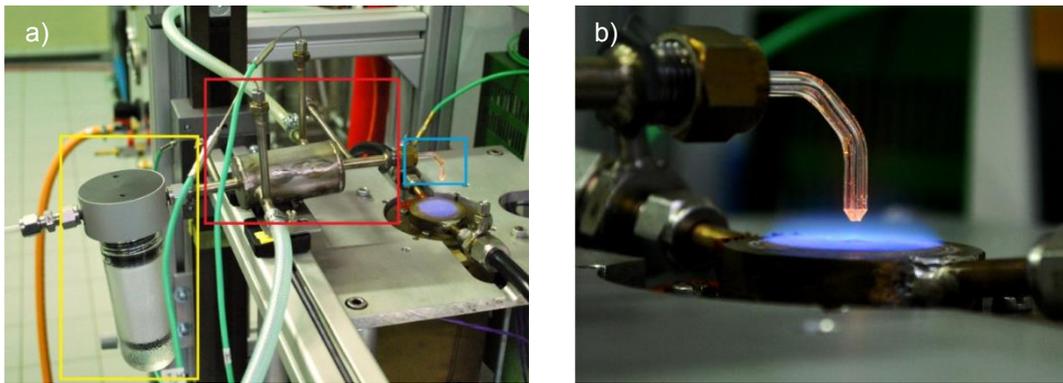


Abbildung 3.24 – a) HeatFlux Brenner mit Entnahmesystem bestehend aus Quarzglassonde (blau), Wärmeübertrager (rot) und Filter (gelb), b) Entnahmesonde beeinflusst die Flammenfront bei Unterschreitung eines kritischen Abstandes

Die Validierung des Abgasmesssystems erfolgte durch die Wiederholung der Messungen von Konnov [94]. Durch die Verwendung des HeatFlux Brenners in beiden Fällen können die radialen Konzentrationsprofile direkt verglichen werden. Abbildung 3.25 zeigt den Vergleich der Stickoxidkonzentrationen über die 30 mm breite Brennerplatte in zwei verschiedenen Höhen. Die Reduktion der Stickoxide an den Plattenrändern, in der Abbildung unterhalb von -5 mm und oberhalb von 5 mm, ist auf die Durchmischung mit der Umgebungsluft zurückzuführen, da der HeatFlux Brenner über keinen Co-Flow verfügt. Dabei sind die Abweichungen zwischen den beiden jeweiligen Messreihen gering. Ein wesentlicher Unterschied ist die Breite des Plateaus, wodurch ein größerer Bereich ohne äußere Beeinflussung deutlich wird, was auf einen geringeren Einfluss der konischen Entnahmesonde auf die Messergebnisse zurückgeführt werden kann, da andere Parameter, wie z.B. das Perforationsmuster der Brennerplatte, identisch sind. Ein Vergleich der ebenfalls verfügbaren Kohlenstoffdioxid- und Sauerstoffprofile bekräftigt die Aussagen.

Nach der erfolgreichen Validierung des Versuchsaufbaus können die Messungen für die flüssigen Brennstoffe iso-Oktan, Ethanol und den Gemischen E10 und E85 durchgeführt werden. Abbildung 3.26 zeigt die Verläufe für die Kohlenstoffoxide der vier Brennstoffe bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9. Kohlenstoffmonoxid weist einen fallenden Verlauf mit steigender HAB auf.

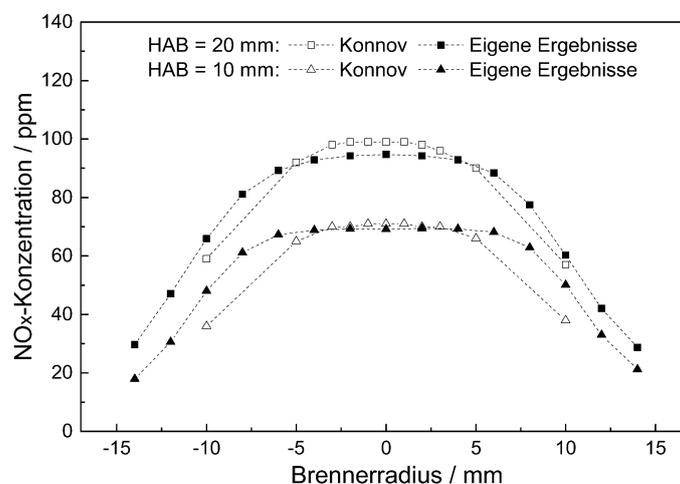


Abbildung 3.25 – Radiale Profile der Stickoxidkonzentration am HeatFlux Brenner einer Methanflamme bei Stöchiometrie und zwei Höhen über dem Brenner (HAB) im Vergleich zu den Literaturdaten von Konnov [94]

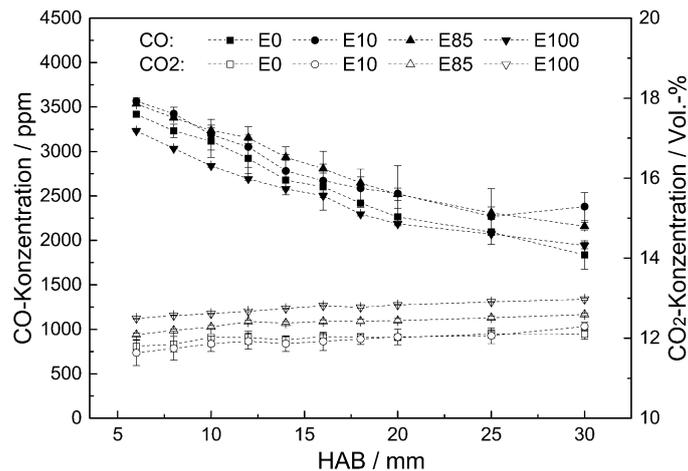


Abbildung 3.26 – Konzentrationsverlauf von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid über der Höhe über dem Brenner (HAB) bei der vorgemischten Verbrennung von iso-Oktan und Ethanol und deren Gemische bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 gemessen am HeatFlux Brenner

Die Reduktion wird durch den Luftüberschuss bedingt, der zur Oxidation zu Kohlenstoffdioxid führt. Der negative Anstieg des CO-Verlaufs spiegelt dabei die Oxidationsgeschwindigkeit wider, die neben dem Sauerstoffanteil auch von der Verbrennungstemperatur abhängig ist, wobei höhere Temperaturen eine höhere Reaktionsrate bedeuten [97]. Bei Stöchiometrie sind geringere Reduktionen über der HAB messbar, da geringere Konzentrationen an OH-Radikalen zur Verfügung stehen, die die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid bestimmen, siehe Anhang A.2. Dabei ist keine Änderung durch die Ethanolbeimischung erkennbar. In Zusammenhang mit den motorischen Untersuchungen erfolgt eine ausführliche Erklärung der Oxidationsvorgänge in Kapitel 4.4.4.

Demgegenüber stehen die Verläufe bei Äquivalenzverhältnissen von 1,1 bis 1,2, Anhang A.7. Hier sind die gemessenen Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid im betrachtenden Bereich von 6 mm bis 30 mm HAB konstant. Damit wird die Gleichgewichtslage zwischen den beiden Abgasbestandteilen deutlich. Bezüglich des Einflusses der Ethanolzugabe ist keine deutliche Tendenz mit den gegebenen Messdaten erkennbar.

Im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid steigt die Konzentration von Kohlenstoffdioxid bei der mageren Verbrennung in Abbildung 3.26 an. Gleiches gilt bei stöchiometrischen Bedingungen, jedoch in abgeschwächter Form. In beiden Fällen bestätigen die Verläufe die bereits berichtete Oxidation von Kohlenstoffmonoxid. Bei einer Absenkung des Luftanteils mit resultierenden Äquivalenzverhältnissen von 1,1 und 1,2 wurden, wie bei Kohlenstoffmonoxid, konstante Verläufe über die HAB gemessen. Diese Konstanz ist durch die gegebene Gleichgewichtslage bedingt. Bezüglich der Ethanolbeimischung ergibt sich eine stetige Steigerung der Kohlenstoffdioxidemissionen mit höherem Ethanolanteil. In Abbildung 3.26 steigt der Anteil von Kohlenstoffdioxid bei einer HAB von 30 mm von 12,1 Vol.-% auf 13,0 Vol.-% und damit um 7,3%. Bei Stöchiometrie kann eine Erhöhung von 13,0 Vol.-% auf 13,9 Vol.-% beobachtet werden. Dabei zeigt die Beimischung von geringen Anteilen (E10) keine nennenswerte Änderung. Wie Tabelle 3.8 verdeutlicht, sind höhere Brennstoffströme mit steigendem Ethanolanteil notwendig, um die Versuchsrandbedingungen zu erfüllen. Dies wird durch den geringen Luftbedarf und die höhere laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol bedingt. Broustail [98] machte die gleichen Beobachtungen bei Motorversuchen und führte den gestiegenen Brennstoffeinsatz durch den geringeren Brennwert an.

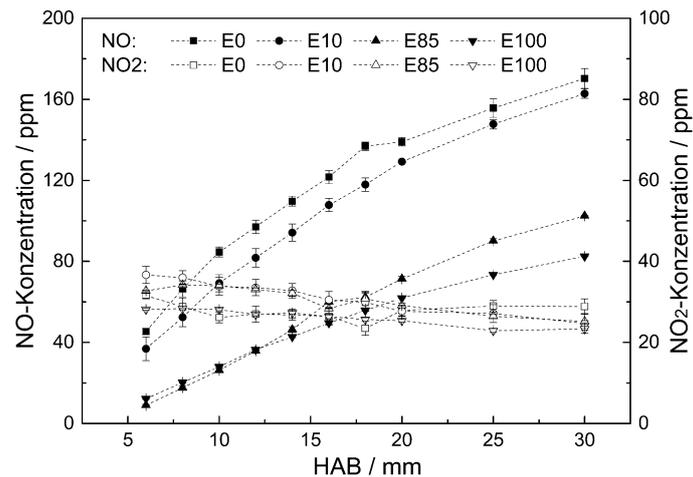


Abbildung 3.27 – Konzentrationsverläufe von Stickstoffmonoxid und -dioxid über der Höhe über dem Brenner (HAB) bei der vorgemischten Verbrennung von iso-Oktan und Ethanol und deren Gemische bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,0 gemessen am HeatFlux Brenner

Die Verläufe der Stickoxide für die verschiedenen Brennstoffe bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,0 sind in Abbildung 3.27 dargestellt. Hier zeigt sich mit steigender Verweilzeit im Abgasstrom eine deutliche Steigerung der Stickstoffmonoxidanteile bei einer gleichzeitigen Reduktion von Stickstoffdioxid. Für iso-Oktan ergibt sich beispielsweise eine Vervierfachung von Stickstoffmonoxid bei einer Absenkung der Stickstoffdioxide um ca. 25% im betrachteten Bereich über dem Brenner. Die hohen Temperaturen bedingen die Entstehung von Stickstoffmonoxid über den thermischen Pfad. Gleichzeitig wird Stickstoffdioxid wieder reduziert.

Bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 sind die Verläufe ähnlich, da hier die höchsten Verbrennungstemperaturen auftreten. Bei Äquivalenzverhältnissen von 1,1 ist der Zuwachs von Stickstoffmonoxid von 6 mm bis 30 mm HAB reduziert. Im Gegensatz zur Vervierfachung bei iso-Oktan und einem Äquivalenzverhältnis von 1,0 führt eine leichte Reduktion der Luft nur noch zu knapp einer Verdopplung. Dazu sind die Stickstoffdioxidverläufe annähernd horizontal. Die weitere Anhebung des Brennstoff-Luftverhältnisses und die damit resultierende Anfettung des Gemisches führt zur Absenkung des Sauerstoffaufkommens und zu deutlich abgeflachten Verläufen beider Stickoxide. Allerdings sind die Konzentrationen am Ende des Betrachtungsbereiches mit denen bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 vergleichbar.

Die Zugabe von Ethanol führt kontinuierlich zu geringeren Konzentrationen an Stickstoffmonoxid über den gesamten Verlauf, da die Verbrennungstemperaturen abgesenkt werden. Die Temperaturreduktion führt ebenso zu flacheren Konzentrationsverläufen in Abbildung 3.27 und damit zu verringerten Bildungsraten. Am Ende des Betrachtungsbereiches sind die Anteile von Stickstoffmonoxid um den Faktor zwei reduziert. Dies gilt auch für Äquivalenzverhältnisse von 0,9 und 1,1. Bei einem Verhältnis von 1,2 ist der Effekt der Ethanolbeimischung im Vergleich zu den anderen Messreihen stärker ausgeprägt. So führt die Zugabe von 85 Vol.-% Ethanol bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 zu einer Verringerung von Stickstoffmonoxid um 37% und bei 1,2 von 63%. Auch die Anteile von Stickstoffdioxid werden um 15% bis 20% reduziert, sodass insgesamt die Stickoxidemissionen abnehmen.

4 Einsatz von biogenen Brennstoffen bei der motorischen Verbrennung

Stationärmotoren werden bei Energieversorgern und landwirtschaftlichen Betrieben für die Stromgewinnung aus gasförmigen Brennstoffen genutzt. Durch die gleichzeitige Nutzung der thermischen Energie erfolgt eine optimale Brennstoffnutzung. Die Motoren dienen der Grundlast- und Spitzenlastabdeckung und stellen Regelenergie für fluktuierende Energiequellen bereit. Allerdings werden durch strengere Abgasgrenzwerte, teurere CO₂ Zertifikate und der Wandel zu einer klimaneutralen Energieerzeugung einige Änderungen der Betriebsparameter zwingend notwendig.

Die Biogaserzeugung aus der Fermentation von Biomasse erfüllt bereits die Bedingung der Klimaneutralität und könnte durch Aufbereitung und Einspeisung des Biogases in das Erdgasnetz Ausgangspunkt für Stationärmotoren der Energieversorger in Zukunft sein. Bisher ist die Verstromung in Motoren vor Ort die am häufigsten anzutreffende Anlagenkonfiguration. Somit ist die Verbrennung gasförmiger biogener Brennstoffe ein Thema aktueller und zukünftiger Versorgungsstrukturen. Daher soll der Einsatz von Wasserstoff, dessen ökologische Produktion in Kapitel 4.5 beschrieben wird, bei Stationärmotoren hinsichtlich der eventuellen Reduktion der reglementierten Abgasbestandteile und des Wirkungsgrades untersucht werden. Um die Effekte auf die Abgasbestandteile durch die Wasserstoffzugabe deutlicher bewerten zu können, wird der Fokus auf die Verbrennung mit Erdgas gelegt.

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Einführung in die Brennverfahren, den Prüfstand und die verwendete Messtechnik die Auswirkungen der Wasserstoffbeigabe im Erdgasbetrieb anhand von experimentellen Ergebnissen mit der Unterstützung durch numerische Simulationen beschrieben. Die Diskussion umfasst neben der Änderung der Abgaszusammensetzung und des Wirkungsgrades auch den Einfluss der Variation des Zündsystems. Neben den stationären Versuchen bei Wasserstoffanteilen bis 30 Vol.-% mit einer im Vergleich zur Literatur angehobenen Drehzahl und späten Zündung werden durch die Verwendung eines Abgasanalyse-Systems mit sekundlicher Zeitauflösung der Warmlauf eines BHKW untersucht. Dabei schließen die Messungen den Einfluss eines Oxidationskatalysators auf die Abgasbestandteile ein.

4.1 Stand der Forschung

Der Stand der Forschung wurde im Review Paper von Yan [99] für die Beimischung von Wasserstoff zu Erdgasmotoren zusammengefasst. Anhand von 59 wissenschaftlichen Arbeiten, veröffentlicht im Zeitraum von 2007 bis 2016, wurden die wesentlichen Erkenntnisse abgeleitet. Hierbei zeigt sich eine Anhebung des Wirkungsgrades auch bei geringen Mengen Wasserstoff in fast allen Studien und damit für eine Vielzahl von Motorkonfigurationen und Verbrennungsparametern. Für eine sichere Wirkungsgradanhebung sollte der Motor im Magerbrennverfahren betrieben werden. Andernfalls führen die höheren Spitzentemperaturen bei Brennstoff-Luftverhältnissen im Bereich der stöchiometrischen Verbrennung zu höheren thermischen Verlusten und zu einem gegenläufigen Effekt. Gleichzeitig werden die Emissionen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffoxiden reduziert. Gründe hierfür sind eine kürzere Brenndauer mit Erhöhung der Temperatur sowie die Substitution von kohlenstoffhaltigem Brennstoff.

Die höheren Temperaturen führen aber zu einer Anhebung der Stickoxidemissionen. Allerdings zeigen einige Studien vergleichbare oder abgesenkte Emissionen, deren Gemeinsamkeit die Anpassung des Zündzeitpunktes ist. Beispielsweise ist bei Bhasker [100] der Druckverlauf für Wasserstoffbeimischungen bis 10% zu sehen, die durch geänderte Zündzeitpunkte gleiche Verläufe mit gleichen Positionen aufweisen und lediglich in der Höhe des Maximaldruckes variieren. Dadurch ergeben sich konstante oder abgesenkte Stickoxidemissionen. Ab einem Äquivalenzverhältnis kleiner 0,6 werden die Stickoxidemissionen auch hier durch Wasserstoffzumischung erhöht.

Die Studie von Kahraman [101] ist ein Beispiel für konstante Zündzeitpunkte. Bei einer Beimischung bis 30% zeigt sich eine Erhöhung des Zylinderspitzendrucks, der in Richtung früh verlagert wird. Zusätzlich wird die Brenndauer verkürzt. Daraus resultiert eine Wirkungsgradsteigerung und die Absenkung der Anteile von unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffoxiden.

Der Einfluss der Wasserstoffzugabe wurde auch bei direkteinspritzenden Erdgasmotoren untersucht [102]. Bei Beimischungen von bis 18% Wasserstoff und variierendem Brennstoff-Luftverhältnis wurde der Einfluss des Zündzeitpunktes bei verhältnismäßig niedrigem Verdichtungsverhältnis von 8:1 untersucht. Hier zeigen sich frühe Zündzeitpunkte von bis zu 44°KW BTDC als Optimum, um die bereits beschriebenen Phänomene aus Brennverlaufsänderung und überwiegender Abgasminderung zu erzielen.

Eine weitere Erdgasstudie [103] bei fixem Zündzeitpunkt und Wasserstoffbeimischungen bis 70% sowie reinem Wasserstoffbetrieb zeigt ein Minimum bei der Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen für Zumischquoten je nach geforderter Motorleistung von 20% bis 30%. Bei reinem Wasserstoffbetrieb ist die Emission brennstoffbedingt niedriger, allerdings waren auf Grund der reduzierten Klopfestigkeit keine Messungen bei höheren Mitteldrücken möglich. Der Anteil von Kohlenstoffmonoxid fällt überwiegend über die Beimischung, wobei vereinzelte lastabhängige Überhöhungen den monoton fallenden Verlauf unterbrechen. Auch hier ist der Verlauf der Stickoxidemissionen gegenläufig. Unter Vollast ist ein lokales Maximum bei 20% Beimischung auffällig.

Die Auswirkungen der Beimischung von Wasserstoff wurde ebenso für Biogas-BHKW untersucht. Bei Versuchen mit variablem Brennstoff-Luftverhältnis und veränderlicher Brennstoffzugabe von Nadaleti [104] wurden mit der Zylinderdruckindizierung höhere Spitzendrücke und eine reduzierte Brenndauer bei einer Zugabe bis 20% beobachtet. Zusätzlich kann eine weitere Abmagerung der Verbrennung erfolgen. Diese wird durch den hohen Inertanteil im Biogas, der Klopfereignisse unterdrückt, ermöglicht. Durch die Abmagerung mit Wasserstoffzugabe kann die Emission an Kohlenstoffmonoxid und Stickoxiden reduziert werden. Allerdings führt dies zu einer Anhebung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe.

Werden der Zündzeitpunkt und die mechanische Leistung konstant gehalten, ist eine Erhöhung des Wirkungsgrades und des Spitzendrucks um bis zu 15% messbar [105]. Die größte Änderung trat bei der Zugabe von 5% Wasserstoff auf, da gleichzeitig eine Entdrosselung des Ansaugpfades erfolgte. Bei diesen Versuchen nahm die Emission von Stickoxiden zu. Allerdings wurde gezeigt, dass das Motorensetup mit maximaler Wasserstoffbeimischung bei gegebenem Grenzwert für Stickoxide die höheren Wirkungsgrade erzielte.

Eine Besonderheit stellen die Messungen von Park [106] dar, die an einem 8-Zylindermotor mit 60 kW Nennleistung bei stöchiometrischer Verbrennung durchgeführt wurden. Trotz eines geringen Verdichtungsverhältnisses musste der Zündzeitpunkt bei Beimischungen bis 30% Wasserstoff zur Klopfunterdrückung bei höheren Beimischungen angepasst werden. Das Wirkungsgradmaximum lag bei einer Wasserstoffzugabe von 5%. Höhere Mengen führten zu einem überproportionalen Anstieg der Abgas- und Kühlverlusten. Die Messungen zeigten, dass Wasserstoff zur Reduktion der Emissionen von Kohlenwasserstoffen bei gleichzeitiger Erhöhung der Stickoxide führt.

Porpatham [107] nutzte einen umgebauten Dieselmotor mit variablem Verdichtungsverhältnis für die Untersuchung von Biogas mit bis zu 15% Wasserstoff. Mit angepasstem Zündzeitpunkt wurde mit steigendem Wasserstoffanteil der Spitzendruck reduziert und nach hinten verlagert. Beispielsweise resultierte eine 10%ige Zugabe zu einem um 6°KW Richtung OT verlagertem Zündzeitpunkt. Dadurch wurde die mechanische Leistung und der Wirkungsgrad leicht gesteigert, die Abgastemperatur um ca. 50°C angehoben und die Kohlenwasserstoffe um bis zu 30% reduziert. Insgesamt zeigen die Messungen, dass eine Wasserstoffzugabe nicht zwingend zu einer Steigerung der Stickoxide führte.

Untersuchungen an einem Zündstrahlmotor, der als Zündbrennstoff Diesel verwendete, zeigten eine Erhöhung der Spitzendrücke, eine frühere Zündung und Verbrennungsschwerpunktlage [108]. Dies war besonders bei Volllast deutlich und trat in abgeschwächter Ausprägung auch bei Teillast auf. Allerdings waren Beimischung von über 5% Wasserstoff notwendig, um Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid zu reduzieren. Ein maximaler Wasserstoffanteil von 20% führte zu einer Reduktion beider Bestandteile um ca. 30%. Gegenläufiges war bei den Stickoxidemissionen zu beobachten, die allerdings deutlich unter denen des reinen Dieselbetriebs lagen.

Wasserstoff kann auch Motoren zugegeben werden, die mit Benzin oder Diesel betrieben werden. Verhelst [109] verwendete einen Benzinmotor, der in einem relativ großen Lambdabereich zwischen 1,0 und 3,5 betrieben werden kann. Für Lambda größer 2,0 lagen die Stickoxidanteile unterhalb von 100 ppm. Beim Wechsel des Brennstoffs von reinem Benzin zu 100% Wasserstoff konnte eine Wirkungsgradsteigerung von 40% bis 60% bei geringer bis mittlerer Leistung und von 10% bis 30% bei hoher Leistung beobachtet werden. Bei den Versuchen wurden für vergleichbare Drehmomente zwischen den beiden Brennstoffen der Zündzeitpunkt und die Drosselklappenstellung angepasst.

Ji [110] verwendet für seine Untersuchungen Wasserstoff aus einer Elektrolysezelle und setzte den Zündzeitpunkt fix auf 22°KW vor OT. Damit traten höhere Spitzendrücke zu früheren Zeiten auf. Dadurch war ein Wirkungsgradzuwachs sowohl bei Stöchiometrie als auch bei Magerbetrieb gegeben. Bei der maximalen Zugabe von 6% Wasserstoff nahm der Wirkungsgrad bei Stöchiometrie um 20% und bei einem Lambda von 1,4 um 94% zu. In der mageren Fahrweise waren bereits geringe Mengen von Wasserstoff (3%) für einen Wirkungsgradzuwachs um 70% ausreichend. Durch die Zugabe von 6% Wasserstoff wurden die unverbrannten Kohlenwasserstoffe durchgängig halbiert, die Stickoxide um den Faktor zehn erhöht und Kohlenstoffmonoxid bei Stöchiometrie vervierfacht aber im Magerbetrieb halbiert.

Wasserstoff kann auch in Dieselmotoren eingesetzt werden. Dies zeigen die Messungen von Vavra [111], der dem Motor bei einem Lambda von ca. 2,3 bis zu 98% (energetisch) Wasserstoff zuführte. Der Zylinderspitzendruck blieb stabil. Erst Beimengungen über 60% führten zu einer Reduktion.

Der induzierte Wirkungsgrad des Dieselmotors konnte mit Wasserstoffzugabe nicht wieder erreicht werden. Dafür wurden Kohlenstoffoxide proportional zur Dieselsubstitution reduziert und der Anteil unverbrannter Kohlenwasserstoffe blieb konstant. Stickoxide wurden bei der geringsten und höchsten Last eindeutig reduziert. Insbesondere bei der geringsten Leistung ging der Stickoxidanteil auf ein Zehntel zurück. Für mittlere Leistungen war eine Zunahme zu beobachten.

Die Auswirkungen der Beimischung von Wasserstoff sind bei gasförmigen und flüssigen Brennstoffen ähnlich. Sie führt in den meisten Fällen zu einer Beschleunigung der Verbrennung mit höheren Zylinder-spitzendrücken und -temperaturen. Dies geht mit einer Anhebung des Wirkungsgrades einher. Zusätzlich erfolgt eine Reduktion der Abgasbestandteile an unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffoxiden. Im Gegenzug werden die Stickoxide erhöht. Dem kann durch die Erweiterung des Betriebsbereiches zu mageren Brennstoff-Luftgemischen entgegengewirkt werden.

In dieser Arbeit wird die Auswirkung der Mitverbrennung von Wasserstoff neben den bereits erwähnten Abgasbestandteilen auch für Formaldehyd diskutiert. Außerdem werden die beiden Hauptbestandteile der Stickoxidemission getrennt behandelt. Die Untersuchungen zur Änderung der Abgaszusammensetzung am Verbrennungsmotor werden um die Variation des Zündsystems erweitert. Um den Wasserstoffeinfluss auf die Reaktionskinetik und damit auf die Entstehung der Abgaskomponenten, z.B. die verschiedenen Stickoxidpfade, näher zu beleuchten wird der Verbrennungsmotor zum Zeitpunkt des OT numerisch nachgebildet.

Die bisherigen Untersuchungen wurden vorrangig bei Drehzahlen von ca. 1500 min^{-1} durchgeführt. Um die Gültigkeit der bisherigen Aussagen auch bei schnelllaufenden Motoren zu prüfen, wurden die Drehzahlen verdoppelt, um z.B. bei Generatoren mit einer Polpaarzahl von eins die Netzkopplung zu simulieren. Ein ähnlicher Umstand trifft auf den Zündzeitpunkt zu. Hier wurde ein im Vergleich zur Literatur späterer Zündzeitpunkt von 7°KW vor OT gewählt. Dieser kann bis zu Wasserstoffanteilen von 30% konstant gehalten werden, da das geringe Verdichtungsverhältnis des verwendeten Motors zuverlässig Klopfereignisse verhindert.

Durch die kurzen Messzeiten des verwendeten Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers war es möglich, den zeitlichen Verlauf der Abgasbestandteile vor und nach dem Katalysator beim Kaltstart eines BHKW zu untersuchen.

4.2 Brennverfahren

Die Brennverfahren von Verbrennungsmotoren werden allgemein in die beiden Hauptklassen Otto- und Dieserverfahren unterteilt, siehe Abbildung 4.1. In Erdgas- und Biogas-BHKW wird eines der beiden Brennverfahren mit dem Vier-Takt-Verfahren kombiniert. Die vier Takte sind Ansaugen, Kompression, Expansion und Ausstoßen. Das Zwei-Takt-Verfahren wird bei kleinen mobilen Geräten oder sehr großen Dieselschiffsmotoren eingesetzt und findet bei Erdgas- und Biogas-BHKW keine Anwendung. Weitere Unterteilungen erfolgen brennverfahrensspezifisch nach der Art der Zündkerze und der Brennstoffzufuhr.

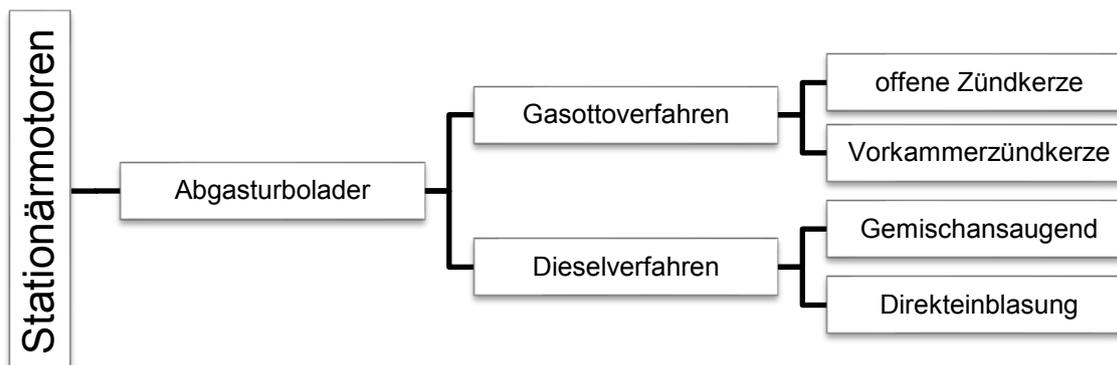


Abbildung 4.1 – Einteilung der BHKW für Biogas- und Erdgasbetrieb

Der Ottomotor zeichnet sich durch eine externe Gemischentzündung aus und wird daher auch als Fremdzündmotor bezeichnet. Für die Zündung kommen entweder klassische offene Zündkerzen oder Vorkammerzündkerzen zum Einsatz. Die Vorkammerzündkerze wird nochmals in ungespült und gespült unterteilt. Die ungespülten Vorkammerzündkerzen kommen bei mageren Brennverfahren mit einem Zylindervolumen ab drei Liter und die gespülten ab sechs Liter zum Einsatz [112]. Diese Zündkerzen haben über der Zündelektrode, die wie die klassische Zündkerze ein bis vier Elektroden haben kann, eine Abdeckung, die einen getrennten Brennraum erzeugt, der über einige Bohrungen mit dem Hauptbrennraum verbunden ist. Das Brennstoff-Luftgemisch im abgetrennten Brennraum ist geringeren Ladungsbewegungen ausgesetzt und kann im Fall einer gespülten Vorkammerzündkerze mit zusätzlichem Brennstoff angefettet werden. Dadurch vereinfachen sich die Zündbedingungen und eine Entflammung auch bei starker Abmagerung ist sichergestellt. Die anschließend aus der Vorkammer austretenden und durch die Bohrungen beschleunigten Fackeln entzünden das restliche Gemisch durch die großflächige und tiefe Einbringung der Zündenergie in den Brennraum.

Das Brennstoff-Luftgemisch wird bei gasbetriebenen Stationärotomotoren immer vor dem Zylinderraum erzeugt. Dadurch ergibt sich ein homogenes Kraftstoff-Luftgemisch, da das Gemisch eine lange Wegstrecke zurücklegt und Bauteile wie den Abgasturbolader passiert. Die Direkteinbringung des Brennstoffes in den Brennraum wie sie zum Beispiel bei Pkw-Motoren zum Einsatz kommt, wird nicht eingesetzt, da die Problematik des Wandniederschlags von Kraftstoff und eine daraus resultierende ungleiche Kraftstoffzylinderfüllung nicht auftritt. Der eventuelle Vorteil der Entdrosselung des Ansaugpfades durch den Wegfall der Drosselklappe zur Lastregelung des Motors ist bei Stationärmotoren von untergeordneter Rolle, da sie hauptsächlich im Vollastbetrieb und fester Drehzahl betrieben werden und weniger Einbauteile im Ansaugtrakt haben.

Die zweite Hauptklasse bildet der Dieselmotor. Es handelt sich um einen Selbstzündmotor, da das Gemisch durch den Temperaturanstieg bei der Kompression des Zylindervolumens entzündet wird. Im Zylinder befindet sich je nach Kraftstoffeinbringart ein Luftgemisch oder ein Brennstoff-Luftgemisch. Im Fall von einem Brennstoff-Luftgemisch wird, wie bereits vom Ottomotor bekannt, der Kraftstoff vor dem Brennraum zur Luft dosiert. Der bekannteste Vertreter dieser Kategorie ist der Zündstrahlmotor. Hier wird zur Einleitung der Zündung flüssiger Kraftstoff, sogenanntes Zündöl, im Kompressionstakt zum Brennstoff-Luftgemisch hinzugegeben. Ist der Motor auch für höhere Mengen an Zündöl ausgelegt, kann zwischen den Anteilen der beiden Brennstoffe nach Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit variiert werden und man spricht vom Dual-Fuel-Verfahren.

Die zweite Kraftstoffeinbringart beim Dieselmotor ist die Direkteinblasung des gasförmigen Brennstoffs in den Brennraum. Bei der Direkteinblasung müssen zusätzliche Verdichter das Brenngas auf höhere Drücke bringen, um den Druck im Zylinder zu überwinden und eine erhöhte Ladungsbewegung zu induzieren, um ein homogenes Gemisch in kurzer Zeit zu erzeugen. Durch den höheren Aufwand bei der Peripherie werden sie erst bei höheren Leistungsklassen eingesetzt.

Bei Stationärmotoren hat sich der Gasottomotor insbesondere bei größeren Aggregaten etabliert. Durch geringere Zylinderspitzen drücke ist ein reduzierter Materialeinsatz gegeben. Es ist kein weiterer Kraftstoff wie bei den Zündstrahlmotoren notwendig und keine Hochdruckverdichter wie sie der direkteinblasende Dieselmotor benötigt. Des Weiteren haben Dieselmotoren eine ungünstigere Verbrennungsschwerpunktlage und benötigen aufwändigere Stickoxidreduktionsmaßnahmen. Somit sind höhere effektive Wirkungsgrade beim Gasottomotor möglich, wie die Verlustanalyse in Abbildung 4.2 beschreibt. Der theoretisch mögliche Wirkungsgrad des vollkommenen Groß-Dieselmotors ist auf Grund des höheren Verdichtungsverhältnisses zwar überlegen, wird aber durch die erwähnten Verluste unter das Niveau des Gasmotors abgesenkt. Auch das Spitzenmodell aus der Jenbacherreihe belegt, dass bei Großmotoren die Vorteile des Ottomotors für dessen industrielle Anwendung sprechen. Das erdgasbetriebene BHKW mit der Bezeichnung J920 Flextra kann innerhalb von 3 Minuten eine elektrische Leistung von 10 MW mit einem prognostizierten Wirkungsgrad von 49,9% bereitstellen und ist ausschließlich als Fremdzündmotor erhältlich [113].

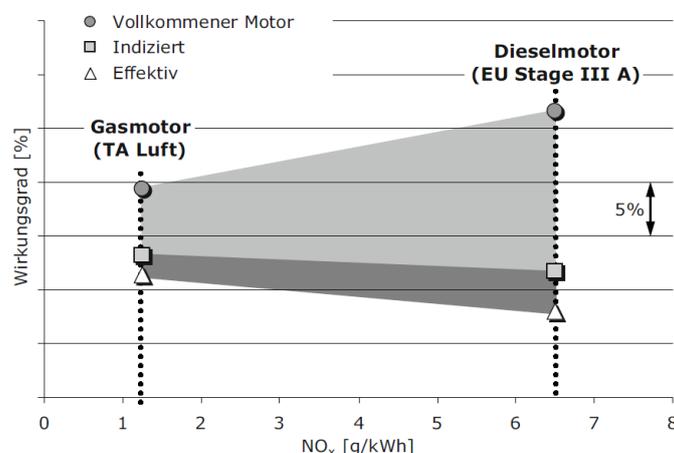


Abbildung 4.2 – Wirkungsgradvergleich der beiden gängigen Brennverfahren von Großmotoren [112]

4.3 Prüfstand

4.3.1 Aufbau

Für die Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff auf das Brennverhalten im Verbrennungsmotor musste zunächst eine geeignete Umgebung für die Versuchsmotoren geschaffen werden. Das entsprechende Fließschema der Gesamtanlage ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die beiden Blockheizkraftwerke (BHKW) produzieren elektrische Energie über Asynchrongeneratoren von insgesamt 11 kW(el) und thermische Energie von bis zu 40 kW(th) durch die Kühlung des Generators und des Abgasstranges.

Das BHKW1 verbrennt gasförmige Brennstoffe nach dem Otto-Verfahren. Die Gasversorgung des BHKW erfolgt entweder über die systemeigene Erdgasregelstrecke oder über einen Massendurchflussregler (MFC der Firma Bürkert GmbH & Co. KG). Die Erdgasregelstrecke dient dem Start und Warmlauf des BHKW und besteht aus einem Druckregler, einem Massendurchflussmesser (FR100; MFM der Firma Bronkhorst High-Tech B.V.) einem Druckwächter, einem Nulldruckregler, einer mechanischen Gasdosierung und verschiedenen Absperrarmaturen. Die MFC für Erdgas (FCR101), Kohlenstoffdioxid (FCR200) und Wasserstoff (FCR300) werden für die Versuche zur Wasserstoffbeimischung in synthetisches Biogas (60 Vol.-% Methan, 40 Vol.-% Kohlenstoffdioxid) am Gasotomotor genutzt.

Das BHKW2 ist ein Dieselmotor und verbrennt flüssige Brennstoffe, im Normalbetrieb Heizöl EL. Das Heizöl wird in einem 200 l Fass gelagert. Das BHKW saugt das Öl durch einen Kraftstofffilter an. Anschließend wird das Heizöl in einer Hochdruckpumpe verdichtet und in den Brennraum mit ca. 120 bar(a) eingespritzt [115]. Dieser Motor ist nicht Teil der Untersuchungen in dieser Arbeit.

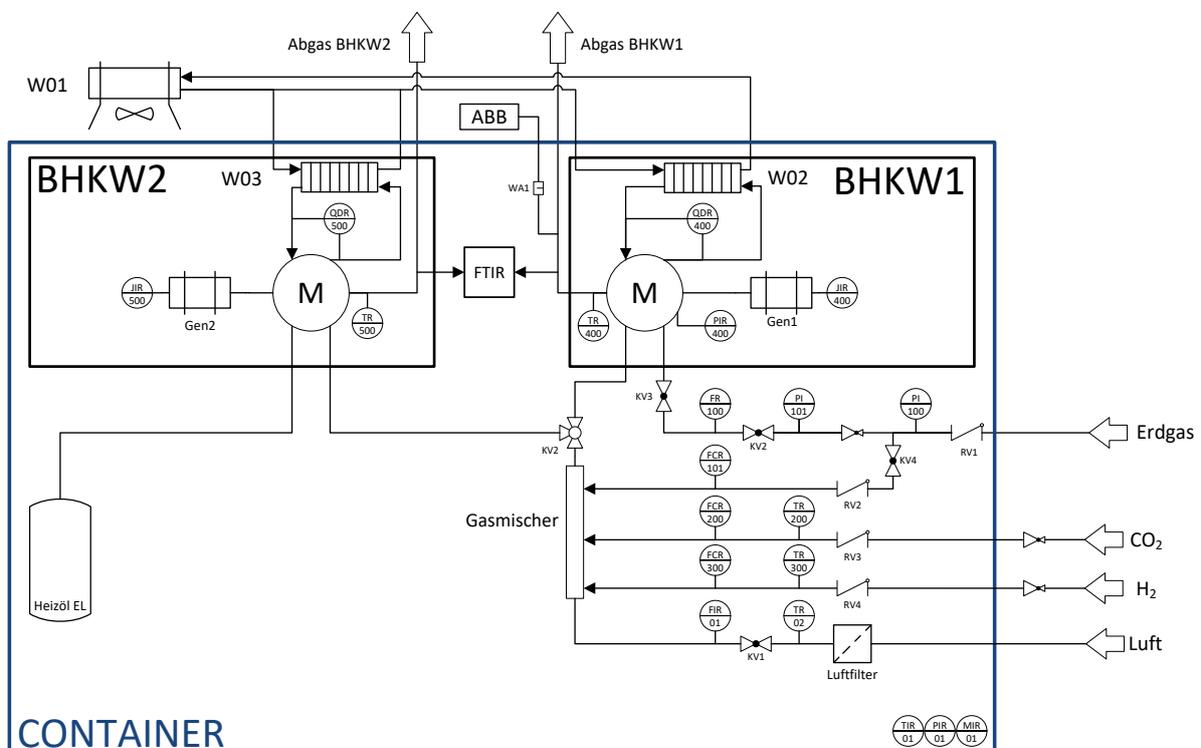


Abbildung 4.3 – Fließschema der BHKW-Prüfstände einschließlich hydraulischer Anschlüsse

Neben den motorspezifischen Anlagenteilen gibt es gemeinsam genutzte Peripherien. So wird die benötigte Verbrennungsluft durch einen thermischen MFM (FIR01) der Firma Testo SE & Co. KGaA gemessen. Eine gemeinsame Messstelle für die Luftmenge ist ausreichend, da ein Parallelbetrieb der Anlagen für die Untersuchung des Wasserstoffeinflusses nicht vorgesehen war. Die thermische Energie wird zur Systemkopplung über Plattenwärmeübertrager (W02, W03) an ein Rückkühlwerk (W01) abgegeben. Die abgegebene Wärmemenge wird über Wärmemengenzähler (QDR400, QDR500) der Firma ista Deutschland GmbH erfasst. Ein wichtiger Parameter der BHKW ist die erzeugte elektrische Energie, die über Energiezähler der Firma Socomec Group gemessen werden. Diese Zähler messen die Spannungen und Ströme der einzelnen Phasen und berechnen die Wirk-, Blind- und Scheinleistung sowie den Wirkfaktor. Daneben werden klassische Temperaturmessverfahren wie Widerstandsthermometer und Thermoelemente an verschiedenen Motorbauteilen und Stoffströmen verwendet, um den Warmlauf des Motors zu erfassen und zu bewerten. Für die Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen wird ein kombiniertes Hygro-/Thermo-/Barometer der GHM Messtechnik GmbH eingesetzt. Die Zusammensetzung der Abgasbestandteile der BHKW erfolgt sequenziell und über ein FTIR und ein Messsystem von ABB, die in Kapitel 4.3.3 näher erläutert werden. Parallel werden die Konzentrationen an Kohlenstoffmonoxid und unverbrannten Kohlenwasserstoffen in der Umgebungsluft mit Geräten von ExTox Gasmess Systeme GmbH ermittelt und über eine separate Siemens Simatic S7-1200 ausgewertet, um einen sicheren Betrieb der Anlage zu gewährleisten.

Die Unterbringung des Motorprüfstandes in einem Container ist zum einen eine Sicherheitsmaßnahme durch eine räumliche Trennung mit beschränktem Zugang, da der Prüfstand mit Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff betrieben wird. Außerdem wird die unbeabsichtigte Freisetzung von Kohlenstoffoxiden und Stickoxiden bei der Verbrennung begrenzt. Zusätzlich erreichen einige Oberflächen während des Betriebs der BHKW Temperaturen über 60°C. Zum anderen ist die akustische Abschirmung deutlich einfacher realisierbar. In Abbildung 4.4 sind die beiden BHKW einmal mit und einmal ohne der grünen Schallisierung zu sehen. Links neben dem Container sind die Gase Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid als Flaschenbündel gelagert. Dahinter befindet sich das Rückkühlwerk (W01) in einer Schallschutzhülle, welches die gemeinsame Wärmesenke der BHKW darstellt.



Abbildung 4.4 – Unterbringung des Brennstoffvorrates, der Wärmesenke und der beiden BHKW in einem 15“-Container; das linke BHKW ist das Heizölaggregat ohne Schallisierung und das rechte BHKW ist der Versuchsträger für diese Arbeit

4.3.2 Versuchsmotor

Die zwei BHKW stammen von der Firma SenerTec mit dem Markennamen Dachs. Es sind 1-Zylinder-Saugmotoren mit einem Hubraum von 579 ccm und einer festen Drehzahl von 2450 min⁻¹. Die Motoren haben einen Hub von 90 mm und eine Bohrung von 91 mm. Beide erzeugen über einen wassergekühlten Asynchrongenerator eine elektrische Anschlussleistung von 5,5 kW und je nach Vorlaufemperatur eine thermische Leistung von ca. 15 kW bis 20 kW. Die Erhöhung der Drehzahl des Asynchrongenerators auf die benötigten 3000 min⁻¹ für die 50 Hz Netzsynchronisierung erfolgt über eine statische Übersetzung. Der weitere konstruktive Aufbau der BHKW mit den beiden Brennverfahren ist ähnlich. Die wesentlichsten Unterschiede liegen in der Brennstoffzugabe und -zündung, der Abgasnachbehandlung und dem Verdichtungsverhältnis.

Der Fremdzündmotor verbrennt das vorgemischte Brennstoff/Luft-Gemisch bei einer Luftzahl von $1,52 \pm 0,05$. Die Zündung erfolgt dabei über eine ungespülte Vorkammerzündkerze bei einem Zündwinkel von 7°KW vor dem oberen Totpunkt zwischen Ansaug- und Expansionstakt (ZOT). Die Vorkammerzündkerze wird bei stark abgemagerten Motoren statt der klassischen Hakenzündkerze eingesetzt, um eine sichere Entflammung des Gemisches durch den Austritt von sogenannten Fackeln zu gewährleisten. Eine weitere Maßnahme für die sichere Entflammung ist die Kolbenmulde, die für eine Strömungsrotation um die horizontale (Tumble) oder vertikale (Drall) Achse im Brennraum sorgt sowie das Brenngas im Bereich der Zündkerze konzentriert. Dadurch werden zum einen der Vorraum und die direkte Umgebung der ungespülten Zündkerze mit unverbranntem Gemisch durchströmt und zum anderen ein homogenes Gemisch im gesamten Zylinder sichergestellt. Durch die Kolbenmulde wird allerdings das Kompressionsvolumen erhöht. Das Verdichtungsverhältnis von 13,2 ist für einen Motor ohne Aufladung relativ niedrig. Zum Beispiel hat die Biogas-BHKW Serie mit Stickoxidoptimierung und ohne Aufladung der Firma MTU ein Verdichtungsverhältnis von 17,5 [116] oder aufgeladene Motoren der Firma MAN von 13,6 [117]. Abbildung 4.5 zeigt den Kolben mit der exzentrischen Kolbenmulde. Er verfügt über zwei Kompressionsringe und einen Ölabstreifring. Der linke Kolben wurde nach einer Instandsetzung ausgetauscht. Er zeigt deutliche Ablagerungen und einen erhöhten Verschleiß der Laufbahnen auf der unteren Seite, da hier beim Start des BHKW Gleitreibung ohne Motorölfilm möglich war. Auf der rechten Seite ist der fabrikneue Kolben zu sehen.



Abbildung 4.5 – Kolben des Ottomotors mit Ablagerung nach Einsatz (links) und im Neuzustand (rechts)

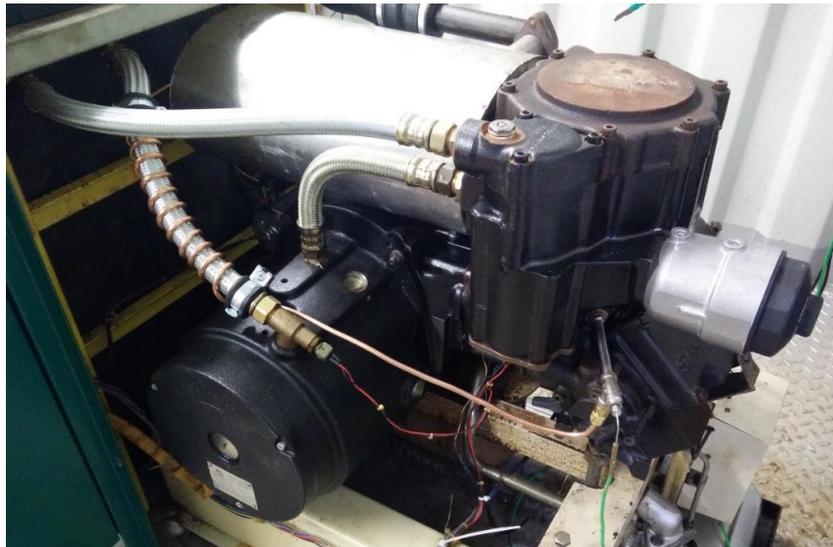


Abbildung 4.6 – BHKW1 ohne Schallschutzdämmung mit Abgasmesspunkt

Die Abgasnachbehandlung beim Gasotomotor erfolgt auf Grund des Luftüberschusses mit einem Oxidationskatalysator. Durch den Einsatz eines Katalysators ergeben sich zwei Messpunkte für die Abgaskonzentration, einmal vor der Nachbehandlung und danach. In Abbildung 4.6 ist die Messstelle vor dem Katalysator des Gasotomotors im Detail zu sehen. Die Abgasbestandteile werden direkt hinter dem Auslassventil gemessen (Kupferleitung). An der Entnahmestelle erfolgt eine Temperaturmessung mit einem Thermoelement des Typs K.

Zusätzlich zeigt Abbildung 4.6 den Asynchrongenerator, der mit einem runden schwarzen Gussmantel versehen ist und über einen Wassermantel verfügt. Das Kühlwasser wird über Stahlflexleitung zu- und abgeführt. In der Zuleitung ist ein Temperaturfühler verbaut, der bei einer Eintrittstemperatur von über 78°C das BHKW abschaltet, um den Generator vor Zerstörung zu schützen. An den Generator schließt sich das liegend ausgeführte Kurbelgehäuse an. Der Abgaswärmeübertrager, der gleichzeitig den Oxidationskatalysator beinhaltet, ist direkt angeflanscht. Abschließend ist der Schalldämpfer verbaut. Zwischen Schalldämpfer und Abgaswärmeübertrager befindet sich die Messstelle für die Abgaskonzentration nach dem Katalysator.

4.3.3 Abgasanalyse

Die Abgaskonzentrationsmessung erfolgt über ein Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) der Gaset Group und über das Messsystem AO2020 von ABB. Die wichtigsten mit dem FTIR gemessenen Abgasbestandteile sind Formaldehyd, Stickoxide, Kohlenstoffoxide und Methan. Es gibt allerdings auch Moleküle die nicht auf eine Anregung durch Infrarotstrahlung reagieren, da ein veränderliches Dipolmoment für Infrarotabsorption benötigt wird. Dies sind u.a. symmetrische zweiatomige Moleküle wie Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Allerdings wird Sauerstoff zwingend für die Umrechnung der Abgasanteile auf eine vorgegebene Restsauerstoffmenge benötigt. Daher ist dem FTIR ein paramagnetisches Messverfahren für die Sauerstoffmessung nachgeschaltet und die Wasserstoffkonzentration wird über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor im Abgasmesssystem von ABB detektiert.

Mit dem FTIR wird die Absorption von Infrarotstrahlung (IR) innerhalb einer Gasprobe detektiert, die die gleichzeitige qualitative und quantitative Bestimmung mehrerer Spezies erlaubt. Die Hauptbestandteile

eines FTIR sind eine IR-Strahlenquelle, ein Interferometer, ein Laser, eine Probenkammer und ein Detektor, siehe Abbildung 4.7.

Die IR-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen $4\ \mu\text{m}$ und $11\ \mu\text{m}$ wird durch die Beheizung eines Siliciumcarbidelements auf $1440\ \text{K}$ erzeugt. Diese wird in das Interferometer geleitet. Hier wird durch einen festen und einen beweglichen Spiegel ein Interferogramm erzeugt, welches zu jeder Zeit eine Vielzahl an unterschiedlichen Frequenzen mit variierenden Intensitäten aufweist. Der erzeugte Lichtstrahl wird durch die gespülte Probekammer geleitet und führt zur Anregung von Molekülschwingungen im Probenmaterial und damit der teilweisen Absorption. Die Absorption kann auf Grund eines charakteristischen Musters den Gasbestandteilen zugeordnet werden. So führen beispielsweise die Doppelbindungen von Kohlenstoff und Sauerstoff bei Kohlenstoffdioxid zu einem Absorptionsband um $\text{ca. } 2300\ \text{cm}^{-1}$ und die Einfachbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff der meisten Kohlenwasserstoffe um $\text{ca. } 3000\ \text{cm}^{-1}$ [118]. Nachdem der Lichtstrahl die Probekammer passiert hat, wird mit einem MCT-Detektor die transmittierte Strahlung gemessen. Der Name des Detektors leitet sich aus den drei verwendeten Materialien Quecksilber, Cadmium und Tellurid ab. Dieser Photodetektor muss gekühlt werden und erlaubt schnelle Messungen mit einer hohen Sensitivität. Für die Auswertung des detektierten Signals ist die Spiegelposition entscheidend. Daher wird diese über den verbauten Laser gemessen. Alle Informationen werden über Signalprozessoren ausgewertet, sodass am Ende eine zeitliche Auflösung der Gaskonzentration möglich ist. [119]

Für einen weiteren Einsatzbereich wird das gesamte System bei einer Temperatur von 180°C betrieben, um Kondensation und damit Korrosion zu vermeiden. Als zusätzlicher Korrosionsschutz sind die Probenkammer mit Rhodium und die Spiegel mit Gold beschichtet.

Zusätzlich zum FTIR wird das Messsystem AO2020 von ABB für die Messungen der Wasserstoffkonzentration im Abgas genutzt, um eventuellen Brennstoffschlupf zu detektieren. Hierfür wird im Speziellen der Caldos 17 eingesetzt, der die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des zu messenden Gases für die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration nutzt.

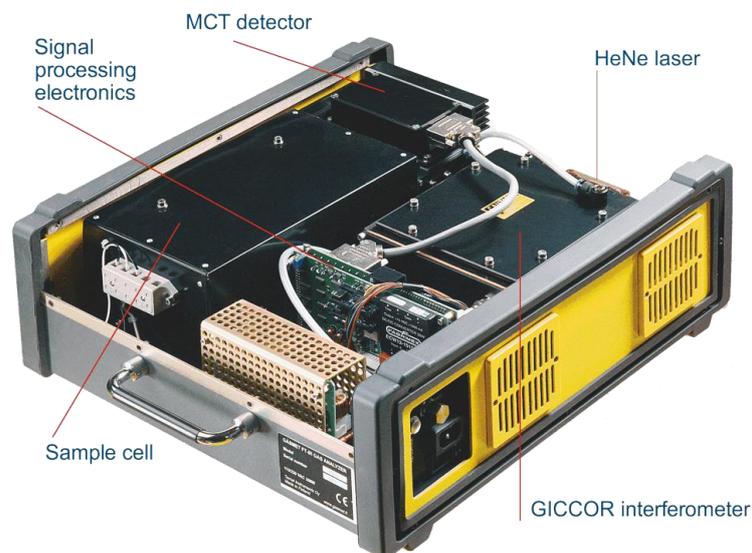


Abbildung 4.7 – Hauptkomponenten des verwendeten FTIR [119]

Die Messmethode beruht auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit der mit Messgas durchströmten Probenkammer und einer Referenzkammer, die beide auf 60°C temperiert werden. Die Wärmeleitfähigkeit wird durch eine Vergleichsmessung der Widerstände eines Dünnschichtwiderstandes in je einer der Kammern bestimmt, die auf Grund der unterschiedlichen Leitfähigkeiten unterschiedliche Temperaturen und damit Widerstände aufweisen. Das Messsignal ist eine Stromstärke, die der Differenz der beiden Widerstände entspricht. Dieses Signal wird über die Zweipunkt-Kalibrierung mit Stickstoff und einem Punkt bekannter Wasserstoffkonzentration in eine Wasserstoffkonzentration umgerechnet. Zusätzlich erfolgt eine Druckmessung für die entsprechende Kompensation. [120] Da der Messzelle ein Mehrkomponentengemisch zugeführt wird, erfolgt zusätzlich eine Querempfindlichkeitskorrektur für die mitgemessenen Gase. Dazu zählen Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid.

4.4 Ergebnisse der motorischen Untersuchungen

4.4.1 Abgasemissionen im Normalbetrieb

Für die Versuche im stationären Betrieb wurde BHKW1 mit Erdgas unter Nennleistung betrieben. Für das BHKW bedeutet dies Vollast bei einer Drehzahl von 2450 min⁻¹ und resultiert in einem elektrischen Output von 5,5 kW(el). Der Motor wird für einen zuverlässigen Start und einen Lauf ohne Zündaussetzer bei gleichzeitig hohem Wirkungsgrad und geringen Stickoxidkonzentrationen bei einem Kraftstoff-Luftverhältnis von 1,6 betrieben. Die Messungen erfolgten nach einer zweistündigen Warmlaufphase.

Tabelle 4.1 enthält die Abgaskonzentrationen des BHKW sowie die entsprechenden neuen Grenzwerte der 44. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (44. BImSchV) für Verbrennungsmotoren mit Erdgas. Die Werte wurden vor und nach dem Katalysator ermittelt. Diese sind auf trockenes Abgas bei 273,15 K und 101325 Pa umgerechnet und auf einen Restsauerstoffgehalt von 5 Vol.-% korrigiert, um die Messungen mit den Grenzwerten der 44. BImSchV zu vergleichen. Die beiden oberen Zeilen geben die Volumenkonzentration im Abgas an, während die beiden unteren die Massenkonzentration wiedergeben.

Der Vergleich der Werte vor und nach dem Katalysator zeigt den deutlichen Vorteil von Magerbrennverfahren in Kombination mit einem Oxidationskatalysator. Bei der Verbrennung mit Luftüberschuss wird durch den inerten Anteil von 79 Vol.-% Stickstoff in der Luft die Verbrennungstemperatur abgesenkt und die Bildung von Stickoxiden reduziert. Zusätzlich ist genügend Sauerstoff für die Oxidation der unvollständig umgesetzten Abgaskomponenten im Katalysator vorhanden.

Es zeigen sich somit geringe Konzentrationen an Stickoxiden bei der Verbrennung, die überwiegend aus Stickstoffmonoxid bestehen. Der Weg über die innermotorische Stickoxidreduktion mittels Abmagerung führt zwar zu einer geringeren Leistungsdichte, dafür kann eine aufwändige Abgasnachbehandlung mittels selektiver katalytischer Reduktion (SCR) entfallen. Die SCR würde Stickstoffmonoxid mit Hilfe von Ammoniak zum Beispiel nach (4.1) in Stickstoff und Wasserstoff zerlegen.



Tabelle 4.1 – Abgaskonzentrationen, umgerechnet auf trockenes Abgas mit 5 Vol.-% O₂ und 0°C, des Erdgas-BHKW im Nennbetrieb in Volumen- sowie Massenkonzentration vor und nach dem Katalysator im Vergleich zu Messungen an Biogasanlagen (BGA) nach dem Katalysator sowie mit den Grenzwerten der 44. BImSchV für den Brennstoff Erdgas

Position	CH ₄	CO	CH ₂ O	NO _x
Vor Katalysator	4393 ppm	909 ppm	39 ppm	215 ppm
Nach Katalysator	2491 ppm	8 ppm	4 ppm	277 ppm
Vor Katalysator	3146 mg/m ³	1136 mg/m ³	53 mg/m ³	441 mg/m ³
Nach Katalysator	1784 mg/m ³	10 mg/m ³	5 mg/m ³	569 mg/m ³
Nach Kat bei BGA	901...2063 mg/m ³	1...685 mg/m ³	6...97 mg/m ³	482...3408 mg/m ³
44. BImSchV	1300 mg/m ³	500 mg/m ³	20 mg/m ³	100 mg/m ³

Dies macht deutlich, dass ein Oxidationskatalysator nicht zur Reduktion von Stickoxiden beitragen kann und innermotorische Maßnahmen ergriffen werden müssen. Die Ergebnisse in Tabelle 4.1 zeigen allerdings, dass eine motornahe Position des Oxidationskatalysators auch negative Folgen haben kann. Der Katalysator begünstigt bei den hohen Abgastemperaturen die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung Stickstoffmonoxid und setzt weitere Stickstoffverbindungen, wie Odorierungsmittel, um [122].

Durch die Verbrennung mit deutlichem Luftüberschuss sind höhere Bestandteile an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Kohlenstoffmonoxid und Formaldehyd zu finden. Die beiden letztgenannten können problemlos durch den Katalysator zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert werden und sind nach dem Katalysator nur in geringer Konzentration zu finden. Anders verhält es sich bei Methan. Auch nach dem Katalysator wurden im Abgas über 2000 ppm Methan detektiert, da eine vollständige Umsetzung höhere Temperaturen oder längere Verweilzeiten im Katalysator benötigen würde, um die bei diesen Bedingungen geringen Umsetzungsraten auszugleichen. Dies zeigen beispielsweise geplante Umbauarbeiten der Erdgas-BHKW der Stadtwerke Freiberg, die zur Erfüllung der neuen Grenzwerte für Kohlenwasserstoffe, die Anzahl der verbauten Katalysatorelemente erhöht [121].

In Tabelle 4.1 werden die Abgaskonzentrationen des Erdgas-BHKW mit Messwerten von aktuellen direktverstromenden Biogasanlagen verglichen. Die Messungen wurde mit dem gleichen Messequipment durchgeführt und sind ebenfalls Langzeitmittelwerte. Die Methanemissionen sind bei allen Anlagen auf Grund der Magerverbrennung erhöht. Das Erdgas-BHKW liegt im oberen Bereich. Ein Grund hierfür könnte der Einsatz der offenen Zündkerze bei den Biogas-BHKW sein, wie das folgende Kapitel zeigen wird. Außerdem ist der Katalysator bei Biogas-BHKW auf Grund schwankender Biogasqualitäten und Bestandteile deutlich größer ausgelegt. Bei Kohlenstoffmonoxid und Formaldehyd bilden die Werte des Versuchsmotors den unteren Bereich ab. Dies ist auf den Oxidationskatalysator zurückzuführen, der bei Biogas-BHKW mit einer elektrischen Leistung unter 75 kW nicht verbaut bzw. bei größeren Aggregaten durch Schwefelbelastung erschöpft ist. Bei den Stickoxiden zeigt sich der Vorteil der Verbrennung nach dem Ottoprinzip, da die hohen Werte durch Zündstrahlmotoren verursacht werden. Alles in allem ist die Abgaskonzentration des Erdgas-BHKW vergleichbar mit bestehenden Biogas-BHKW.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen am Erdgas-BHKW im stationären Betrieb, dass die Abmagerung des Gemisches die Konzentration an Stickoxiden unter die Grenzwerte der TA Luft aber nicht die der

44. BImSchV senkt. Zeitgleich ist mit einem höheren Aufkommen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid zu rechnen. Insbesondere die hohen Anteile von Methan auch nach dem Katalysator sind problematisch und liegen oberhalb der neuen Grenzwerte. Formaldehyd, als gesondert begrenzter Kohlenwasserstoff, ist ebenfalls in höherer Konzentration anzutreffen. Allerdings können Katalysatoren in gutem Zustand diese Konzentrationen konvertieren.

4.4.2 Auswirkungen des Zündkerzenwechsels

In Kapitel 4.2 wurden verschiedene Arten von Zündkerzen vorgestellt. Die beschriebene ungespülte Vorkammerzündkerze für kleinvolumige Magermotoren ist standardmäßig in die BHKW von SenerTec verbaut. Die Zündkerzen bieten die Vorteile einer langen Standzeit und einer sicheren Entzündung stark abgemagerter Gemische. Da diese Kerzen jedoch bei besonders kalten Bedingungen keinen Start des BHKW ermöglichen, wurde eine klassische Hakenzündkerze für den Motorstart verwendet. Um zu prüfen, ob offene Zündkerzen oder Vorkammerzündkerzen für kleinvolumige Magermotoren ohne Aufladung und geringem Kompressionsverhältnis Vorteile zeigen, werden die Abgaszusammensetzungen und der elektrische Wirkungsgrad im Normalbetrieb verglichen.

Die Auswirkung der beiden Zündkerzenarten auf die trockene und auf 5 Vol.-% Restsauerstoff korrigierte Abgaskonzentration vor und nach dem Katalysator ist in Tabelle 4.2 zusammengestellt. In den oberen Zeilen sind die Volumenkonzentrationen im Abgas und in den unteren Zeilen die Massenkonzentrationen bei 273,15 K der einzelnen Bestandteile aufgeführt. Für Stickstoffmonoxid erfolgte die Umrechnung in Massekonzentration gemäß dem für Stickstoffdioxid, um der vorgegebenen Berechnung der Gesamtstickoxide gerecht zu werden. Die Werte der Vorkammerzündkerze sind bereits aus Tabelle 4.1 bekannt.

Die Vorkammerzündkerze weist in allen Punkten höhere Emissionen nach dem Katalysator auf. Die höheren Werte für Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe deuten auf einen geringeren Umsatz des Brennstoff-Luftgemisches im Zylinder bei der Vorkammerzündkerze hin, obwohl für abgemagerte Gemische diese Art der Zündkerze favorisiert wird.

Tabelle 4.2 – Abgaskonzentrationen (trocken, 5 Vol.-% O₂, 0°C) der beiden Zündkerzenarten im Vollastbetrieb vor und nach dem Katalysator

Zündkerze	CH ₄	CO	CH ₂ O	NO	NO ₂
Vor Katalysator					
Vorkammer	4393 ppm	909 ppm	39 ppm	135 ppm	80 ppm
Offen	3489 ppm	774 ppm	31 ppm	152 ppm	61 ppm
Nach Katalysator					
Vorkammer	3146 mg/m ³	1136 mg/m ³	53 mg/m ³	277 mg/m ³	165 mg/m ³
Offen	2498 mg/m ³	968 mg/m ³	42 mg/m ³	312 mg/m ³	126 mg/m ³
Nach Katalysator					
Vorkammer	2491 ppm	8 ppm	4 ppm	261 ppm	16 ppm
Offen	1806 ppm	7 ppm	1 ppm	196 ppm	14 ppm
Nach Katalysator					
Vorkammer	1784 mg/m ³	10 mg/m ³	5 mg/m ³	536 mg/m ³	32 mg/m ³
Offen	1293 mg/m ³	9 mg/m ³	2 mg/m ³	403 mg/m ³	30 mg/m ³

Eventuell kommt es zu einem Wand- oder Kolbenkontakt der Flammenfackeln, die aus der Vorkammer austreten und somit zu einer starken Abkühlung oder gar partiellen Verlöschung der Flamme. Dadurch wären die Temperatur und damit die Reaktionsrate in einigen Bereichen des Zylinders für eine Umsetzung innerhalb des Arbeitstakts nicht ausreichend.

Die Konzentration an Stickoxiden vor und nach dem Katalysator ist bei der Vorkammerzündkerze von 442 mg/m^3 auf 568 mg/m^3 gestiegen, während es bei der offenen Kerze zu einer Reduktion von 438 mg/m^3 auf 433 mg/m^3 kommt. Dabei liegt ein Großteil als Stickstoffmonoxid vor. Dies trifft insbesondere auf die Messungen nach dem Katalysator zu. Hier kommt es durch die hohen Eintrittstemperaturen der Abgase von 600°C bei der offenen Zündkerze und 550°C bei der Vorkammerzündkerze zu einer Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung der Edukte, was durch den Katalysator begünstigt wird [122]. Dies führt zu einer Sauerstoffabspaltung bei dem bereits vollständig umgesetzten Stickstoffdioxid und schlussendlich zur Anhebung der Stickstoffmonoxidkonzentration. Die zusätzlichen Stickoxide werden durch Stickstoffverbindungen gebildet, die erst im Katalysator oxidiert werden. Ein Beispiel hierfür sind Odorierungsmittel [122].

Das BHKW regelt anhand der Erdgasmenge auf eine konstante elektrische Leistung von ca. 5,5 kW. Während des Betriebs des BHKW mit der Vorkammerzündkerze wird ein Lambda von 1,60 durch die Steuerung eingestellt. Bei der offenen Zündkerze ist es 1,56. Da der Motor über keine Aufladung verfügt und bei einer festen Drehzahl betrieben wird, führt eine Abmagerung des Gemisches zu einem geringen Brennstoffanteil im Zylinder. Somit ist der Brennstoffbedarf bei gleicher elektrischer Leistung mit der Vorkammerzündkerze geringer. Daraus resultiert ein höherer Wirkungsgrad für die Vorkammerzündkerze mit 27,5% im Gegensatz zur offenen Zündkerze mit 26,3%. Dies ist durch den auf die Vorkammerkerze optimierten starren Zündzeitpunkt zurückzuführen, der den Verbrennungsschwerpunkt auf einen Zeitpunkt für einen höchstmöglichen Wirkungsgrad legt, trotz der höheren Menge an unverbrannten Kohlenwasserstoffen im Abgas. Dies wird durch die bereits erwähnte Studie [107] belegt.

Allerdings erfolgt die Wirkungsgraderhöhung zu Lasten einer um den Faktor 1,4 höheren Konzentration von Methan im Abgasstrom bei vergleichbarem Kraftstoff-Luftverhältnis. Es handelt sich insgesamt um die klassische Diskrepanz zwischen einer wirkungsgradoptimierten und einer emissionsoptimierten Motorparametrisierung. Gleiches gilt für die Position des Katalysators. Eine motornaher Einbaulage führt zu einer kurzen Warmlaufphase mit guten Umsätzen für Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid. Allerdings werden dadurch die Konzentrationen an Stickstoffmonoxid durch die Verschiebung der Gleichgewichtslage zwischen den beiden relevanten Stickoxiden erhöht und durch die Umsetzung weiterer Stickstoffverbindungen kann es zu erhöhten Stickoxidemissionen kommen, wie die Messungen der Vorkammerzündkerze zeigen. In diesem Fall wären deutlich niedrigere Eintrittstemperaturen von ca. 250°C zu bevorzugen [122].

4.4.3 Kaltstartverhalten des BHKW

Allgemein

Stationärmotoren arbeiten für gewöhnlich bei einer festen Drehzahl und Last. Damit sind die einzigen transienten Zustände das An- und Abfahren. Während beim Abfahren und damit beim Stopp des BHKW keine relevanten Beobachtungen auftraten, kann beim Anfahren der Aggregate zum einen die Warmlaufstrategie und zum anderen das Zusammenspiel aus Motor- und Katalysatorerwärmung mit den Abgasbestandteilen abgelesen werden.

Das betrachtete BHKW hat als einzige Möglichkeit des Regeleingriffs die Variation des Brennstoff-Luftverhältnisses über eine Brennstoffleitung vor dem Einlassventil und damit vorbei an der statischen Brennstoff-Luftdosierung. Diese zusätzliche Brennstoffzugabe erfolgt auch vor dem Start, um mit einem fetteren und damit zündwilligeren Gemisch im Zylinder einen erfolgreichen Startvorgang zu begünstigen. Falls der Motorstart nicht erfolgreich war, werden drei weitere Versuche mit einem gesteigerten Brennstoffeinsatz unternommen. Ein erfolgreicher Motorstart wird über den Drehzahlgeber am Schwungrad detektiert. Die nun folgende Abmagerung des Gemisches unter Wahrung der geforderten Generatorleistung von 5,5 kW erfolgt unter dem Gesichtspunkt des schnellen Erreichens der Betriebstemperatur, insbesondere des Katalysators bei gleichzeitiger Einhaltung der Emissionsgrenzwerte und der maximalen Bauteiltemperaturen. Dabei wird zwischen normalem und brennstoffangereichertem Motorstarts unterschieden. Die Abmagerung des Gemisches im Normalbetrieb setzt nach 5 Minuten und bei Anreicherung bereits nach 2 Minuten ein, um insbesondere die Temperaturbelastung der Bauteile und dabei in erster Linie den Katalysator, der sich direkt hinter dem Auslassventil anschließt, innerhalb der Grenzen zu halten. Die übergeordnete Leistungsregelung erlaubt Schwankungen von 5% (ca. $\pm 0,3$ kW) dauerhaft und 15% (ca. $\pm 0,8$ kW) für 30 Sekunden, bevor eine Notabschaltung erfolgt. Neben dem Drehzahlsensor verfügt die Regelung lediglich über eine Leistungs- und eine Kühlmitteltemperaturmessung am Generator. Dieser geringe Automatisierungsgrad wurde regelmäßig an Biogasanlagen vorgefunden, um die Investitions- und Betriebskosten zu senken.

Die Abgaszusammensetzung während des Starts und Warmlaufs des BHKW wurde vor und nach dem Katalysator gemessen. Die Vorkammerzündkerze wurde für die Messungen vor dem Katalysator verwendet, da die höheren Emissionen deutlichere Verläufe zeigen. Da die standardmäßig verbaute Zündkerze bei kaltem Motor nicht beim ersten Startversuch den Motor starten kann, wird für ein deutlicheres Bild insbesondere des Methanverlaufs die offene Hakenzündkerze für die Messungen nach dem Katalysator eingesetzt. Für eine entsprechende zeitliche Auflösung wurde das FTIR mit einem sekundlichen Messintervall verwendet. Es erfolgte keine Korrektur der Messdaten, da die Sauerstoffmessung nicht die hohe Messdynamik des FTIR besitzt und die Korrektur zu unplausiblen Werten führen würde.

Die Startbedingung für die Messungen des Warmlaufs des BHKW war eine gleichmäßige Temperaturverteilung an allen Messstellen wie Ölwanne, Kühlkreislauf und Ansaugluft von ca. 20°C, die der Außentemperatur entsprach und damit ein Erkalten aller Motorkomponenten bedeutete.

Messungen vor dem Katalysator

Die Abgasmessungen vor dem Katalysator sind in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 zusammengefasst. In Abbildung 4.8 sind die Abgaskonzentrationen von Methan und Formaldehyd und in Abbildung 4.9 die der Hauptspezies über die Zeit vom Start des BHKW bis zum Erreichen eines stationären Zustandes bei der Abgaszusammensetzung aufgetragen.

Anhand des Methanverlaufs in Abbildung 4.8 werden die zwei benötigten Startvorgänge für einen erfolgreichen Anlauf des BHKW mit der Vorkammerzündkerze ersichtlich. Der Fehlstart führte zu einem deutlichen Ausstoß an unverbranntem Methan, welcher den Messbereich des FTIR überstieg und damit nicht vollständig aufgelöst werden konnte. Ebenfalls waren geringe Konzentrationen an Formaldehyd zu detektieren, die eine beginnende Oxidation anzeigen. Kohlenstoffmonoxid wurde nicht gebildet, sodass die Reaktionskette auf Grund fehlender Energie frühzeitig beendet wurde. Eine leichte Anhebung der Emissionen an Stickstoffmonoxid und -dioxid konnte ebenso gemessen werden. Für den zweiten Motorstart wurde eine höhere Konzentration an Methan detektiert, die eine erhöhte Anfeuchtung des Gemisches für die Startwiederholung bedeutet. Die Indikatoren für den erfolgreichen Motorstart sind der Einbruch der Sauerstoffkonzentration und eine kurzzeitige Überhöhung des Anteils von Kohlenstoffmonoxid.

Abbildung 4.8 zeigt den Verlauf von Formaldehyd, welches aus der Gruppe der unverbrannten Kohlenwasserstoffe auf Grund seiner kanzerogenen Wirkung extra betrachtet wird. Die Erhöhung der Formaldehydkonzentrationen zu Beginn des Warmlaufs kann auf das erhöhte thermische Quenching durch die kalten Motorbauteile und das unbeständige Kraftstoff-Luftverhältnis zurückgeführt werden. Der Spitzenwert von 69 ppm war bereits nach zwei Minuten auf 44 ppm gefallen. Nach weiteren fünf Minuten fiel die Konzentration auf die im warmen Zustand üblichen 32 ppm ab. Die Abflachung der Formaldehydproduktion ist der einsetzenden Anpassung des Brennstoff-Luftverhältnisses geschuldet, die die Aufwärmung aller brennraumumschließender Bauteile verlangsamt.

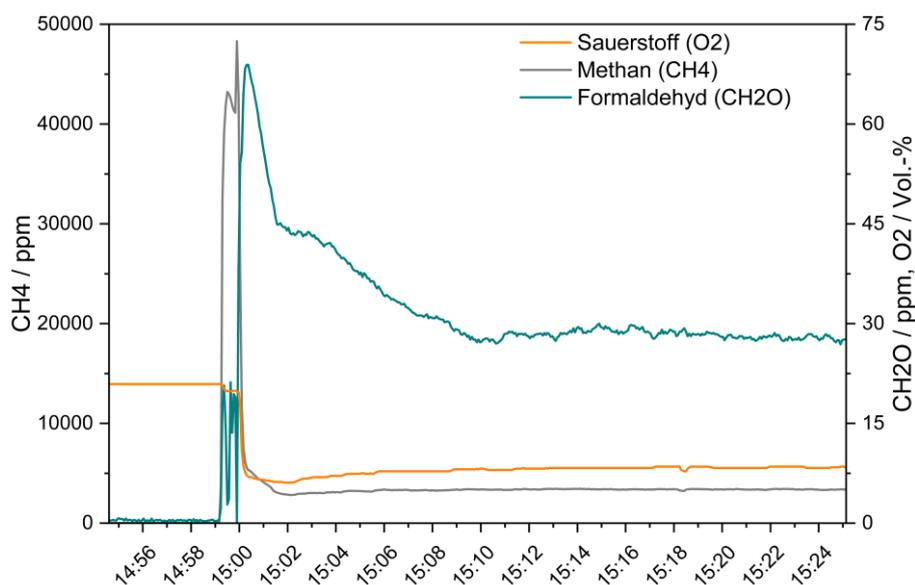


Abbildung 4.8 – Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Formaldehyd, Methan und Sauerstoff beim Kaltstart des BHKW mit Vorkammerzündkerze vor dem Katalysator

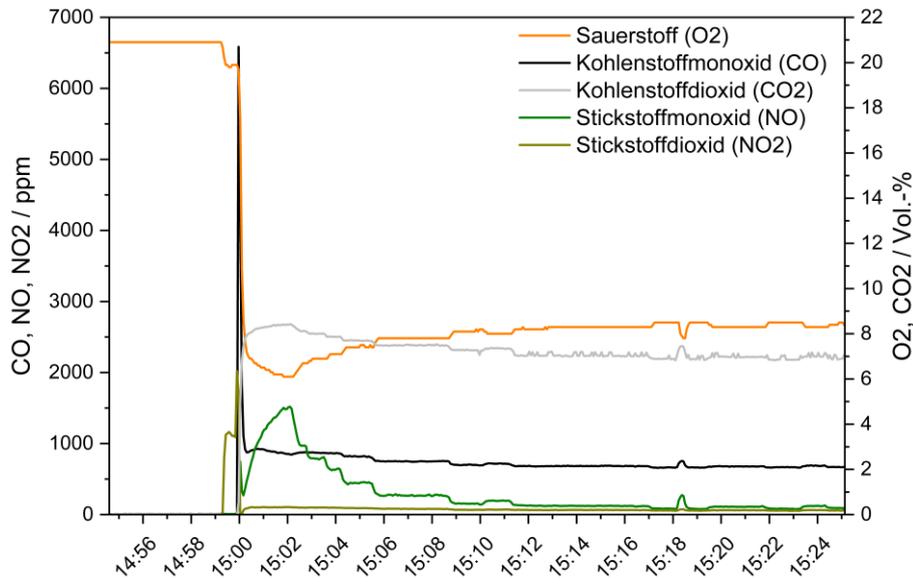


Abbildung 4.9 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung der Hauptspezies bei Kaltstart des BHKW mit Vorkammerzündkerze vor dem Katalysator

Durch eine magere Fahrweise des BHKW verblieb die Sauerstoffkonzentration bei 8,5 Vol.-%. Die Regelung glich die Anfertigung des Luft-Kraftstoff-Gemisches nach circa 10 Minuten aus. Hierfür wird die zusätzliche Brennstoffzuführung 2 Minuten nach diesem Motorstart schrittweise geschlossen, bis die Leistungsregelung eine weitere Abmagerung verhindert. Die einhergehende Reduktion der Verbrennungstemperatur führt zur deutlichen Verringerung der Konzentration an Stickstoffmonoxid, Abbildung 4.9. Zusätzlich fallen die Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid und -monoxid kontinuierlich und die von Methan bleibt annähernd konstant. Dies lässt auf einen reduzierten Brennstoffeinsatz schließen, der durch den höheren Wirkungsgrad bei betriebswarmem Motor verursacht wird.

Messungen nach dem Katalysator

Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 zeigen die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen nach dem Katalysator analog der Verläufe vor dem Katalysator. Durch den Wechsel auf eine offene Zündkerze startete der Motor bereits beim ersten Zündversuch und die Methanemission erreicht geringere Werte durch das sofortige Einsetzen der Verbrennung. Eine Umsetzung des Methans im Katalysator ist zu Beginn der Messreihe auszuschließen, da die notwendigen Temperaturen noch nicht zur Verfügung stehen. Nahezu zeitgleich wurde eine erhöhte Konzentration an Kohlenstoffmonoxid gemessen, die erneut den erfolgreichen Motorstart gemeinsam mit der Sauerstoffreduktion aufzeigt. Das Kohlenstoffmonoxid wurde allerdings durch die niedrigen Temperaturanforderungen für die Konvertierung im Katalysator und die erhöhten Abgastemperaturen durch die offene Zündkerze in weniger als eine Minute auf einen Wert unterhalb der Nachweisgrenze reduziert. Ein ähnlicher Verlauf zeigt sich bei Formaldehyd und Methan, die beide höhere Katalysatortemperaturen benötigen und damit verzögert einschwingen. Somit werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoffmonoxid nach einer Aufwärmphase von ca. fünf Minuten auf das Niveau des stationären Betriebs verringert.

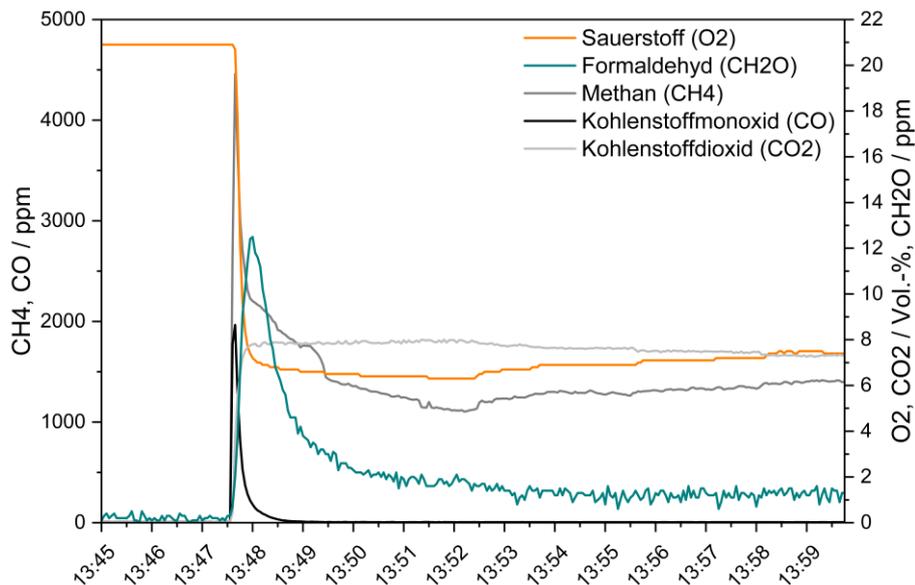


Abbildung 4.10 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung von Formaldehyd, Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Sauerstoff bei Kaltstart des BHKW mit offener Hakenzündkerze nach dem Katalysator

Die Methanemissionen nehmen um 300 ppm ab dem Minimum bei 13:52 Uhr in Abbildung 4.10 bis zum Ende der Messreihe erneut zu, da die Zunahme des Brennstoff-Luftverhältnisses die Oxidation der Kohlenwasserstoffe durch die Temperaturabsenkung hemmt. Abbildung 4.11 zeigt, dass diese Reduktion der Temperatur ausgeprägte Änderungen bei den Stickstoffmonoxidanteilen bewirkt. Zum Zeitpunkt der höchsten Emissionen lag das Brennstoff-Luftverhältnis bei 1,42. Durch die Anhebung auf 1,56 wird eine Reduktion um ca. 64% erzielt. Im Vergleich zu den Messungen vor dem Katalysator ist die Einschwingzeit für die Stickoxidemissionen mit jeweils ca. zwölf Minuten vergleichbar, auch wenn das Niveau mit der offenen Zündkerze niedriger ist, vgl. Tabelle 4.2. Da der Oxidationskatalysator lediglich das Gleichgewicht zwischen den beiden Stickoxidverbindungen verschiebt und kein Kohlenstoffmonoxid für eine Reduktion von Stickstoffmonoxid im Katalysator zur Verfügung steht, ist ausschließlich die Fahrweise des BHKW, z.B. Kraftstoff-Luftverhältnis, entscheidend für den Anteil der Stickoxidemissionen.

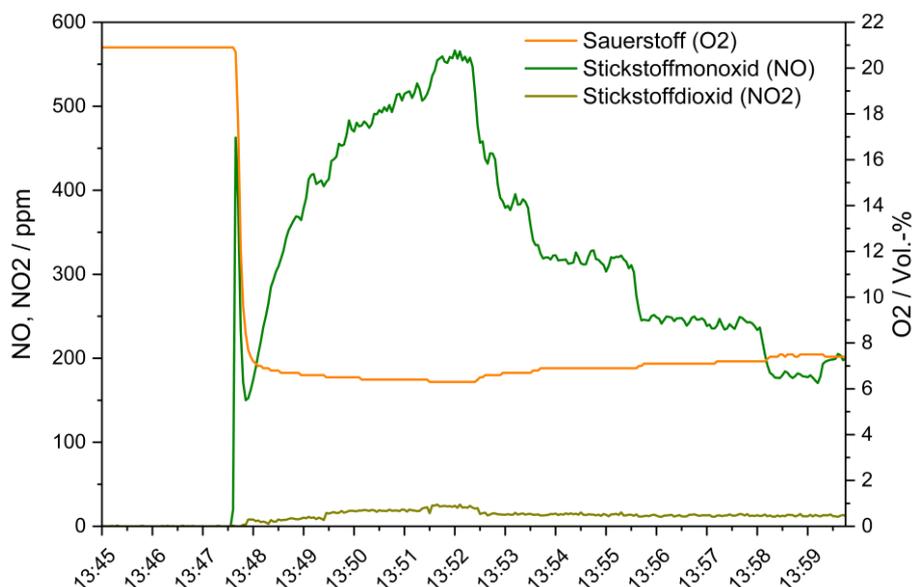


Abbildung 4.11 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung von Stickoxiden und Sauerstoff bei Kaltstart des BHKW mit offener Hakenzündkerze nach dem Katalysator

Der Verlauf von Kohlenstoffmonoxid nach dem Katalysator ist bei beiden Zündsystemen nach einer Minute stationär und vom Brennstoff-Luftverhältnis abgekoppelt. In dieser Zeit hat sich der Katalysator hinreichend erwärmt, um eine vollständige Oxidation zu gewährleisten. Gleiches gilt für Formaldehyd nach einer Zeit von ca. 5 Minuten und damit vor Beginn der Abmagerung. Die Methanemissionen wiederum folgen sehr deutlich dem Restsauerstoffverlauf und zeigen damit eine direkte Abhängigkeit der Reaktionen im Zylinder und im Katalysator von den jeweils vorherrschenden Temperaturen und damit vom Brennstoff-Luftverhältnis.

4.4.4 Einfluss der Wasserstoffbeimischung auf die Abgasemissionen

Allgemein

Die Auswirkungen der Zugabe von bis 30 Vol.-% Wasserstoff zu einem Ottomotor (BHKW1), der für den Betrieb mit einem mageren Erdgas-Luftgemisch ausgelegt ist, sind in Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 dargestellt. Es sind die Änderungen der Abgasbestandteile Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Stickstoffmonoxid- und -dioxid sowie Formaldehyd aufgeführt. Die Entnahme des Abgases zur Bestimmung der Konzentrationen erfolgt vor dem Katalysator. Außerdem wurde der elektrische Wirkungsgrad über Gleichung (4.2) ermittelt, der die abgegebene elektrische Wirkleistung P_{el} mit der chemisch gebundenen Leistung aus den Eingangsströmen, die sich aus den Volumenströmen von Erdgas \dot{V}_{EG} und Wasserstoff \dot{V}_{H_2} mit den entsprechenden Heizwerten $H_{u,i}$ ergeben, ins Verhältnis setzt.

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{\dot{V}_{EG} * H_{u,EG} + \dot{V}_{H_2} * H_{u,H_2}} \quad (4.2)$$

Die Zugabe des Wasserstoffes erfolgte über den Luftpfad, sodass keine Adaptionen an der Brennstoffzuführung und -regelung vorzunehmen waren. Allerdings kam es dadurch zu einer leichten Absenkung des Brennstoff-Luftverhältnisses von $1,60 \pm 0,05$ auf $1,56 \pm 0,05$ mit steigendem Wasserstoffanteil. Der geringere Luftanteil bei der Ansaugung wird durch die gleichzeitige Herabsetzung des Luftbedarfs des Brennstoffgemisches teilweise kompensiert. Das Ziel der Regelung war weiterhin ein konstanter Leistungoutput von 5,5 kW(el), der für den Motor den Betriebszustand Volllast bedeutet. Dabei wurden die Auswirkungen der Wasserstoffzugabe getrennt nach beiden bereits beschriebenen Zündkerzenformen untersucht.

In Abbildung 4.12 sind die Ergebnisse für die offene Hakenzündkerze (oben) und für die standardmäßig verbaute Vorkammerzündkerze (unten) dargestellt. In der Standardkonfiguration wird ein höherer elektrischer Wirkungsgrad von 27,5% im Gegensatz zur offenen Zündkerze mit 26,3% erreicht. Allerdings erfolgt die Wirkungsgraderhöhung zu Lasten einer um den Faktor 1,4 höheren Konzentration von Methan im Abgasstrom bei gleichem Kraftstoff-Luftverhältnis.

Wirkungsgrad

Die Zugabe von Wasserstoff führt in beiden Zündkerzenfällen zur Erhöhung des elektrischen Wirkungsgrades. Dies ist durch eine kürzere Brenndauer, reduzierte Wärmeverluste, höhere Spitzendrücke, eine vollständigere Brennstoffumsetzung und eine geänderte Verbrennungsschwerpunktlage begründet. Bei der offenen Zündkerze führt allein die Zugabe von 10 Vol.-% bzw. 30 Vol.-% Wasserstoff zu einer Zunahme um 1,7% bzw. 6,2% und bei der Vorkammerzündkerze um 1,3% bzw. 4,0%.

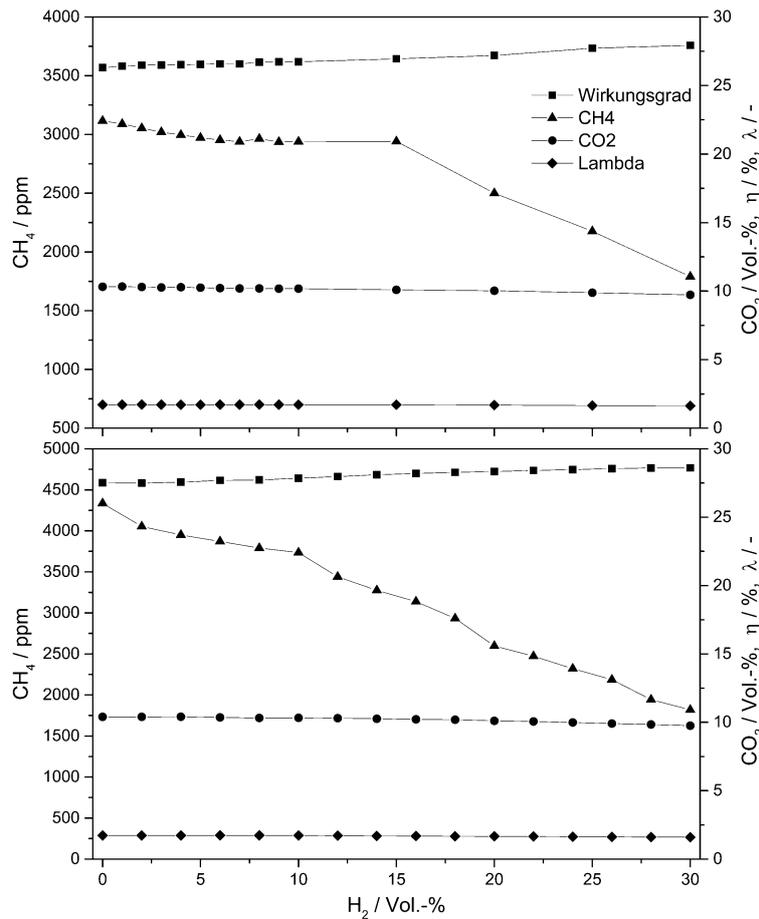


Abbildung 4.12 – Emissionen von Methan und Kohlenstoffdioxid sowie das Kraftstoff-Luftverhältnis und der elektrische Wirkungsgrad des Gasotto-BHKW mit offener Hakenzündkerze (oben) und originaler Vorkammerzündkerze (unten) normiert auf 5% Restsauerstoff und trockenem Abgas

Im Fall der Vorkammerzündkerze fällt die Wirkungsgradsteigerung geringer aus, da nicht alle genannten Kriterien, z.B. die Schwerpunktlage, durch die Zugabe verbessert werden. Vielmehr kann erwartet werden, dass die Schwerpunktlage in Richtung früh verschoben wird. Aber gerade dieser Umstand zeigt, dass auch bei optimierten Motorkonfigurationen Wirkungsgradsteigerungen durch die Wasserstoffzugabe zu erwarten sind.

Kohlenwasserstoffe

Beim Verhalten der Methanemissionen sind Unterschiede zwischen den Kerzen deutlich. Dabei zeigt sich bei der Hakenzündkerze, dass Wasserstoffanteile von über 15 Vol.-% für eine Reduktion der Methananteile benötigt werden. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Zündkerze mit der entfalteten Zündenergie die Umsetzung des Brennstoff-Luftgemisches dominiert und die Wirkungsgradsteigerung bis 15 Vol.-% bei der Hakenzündkerze hauptsächlich auf die Verkürzung der Brenndauer und damit auf die Verlagerung des Verbrennungsschwerpunktes zurückzuführen ist. Dazu addiert sich der vollständige Brennstoffumsatz, was in Summe zu einer leicht erhöhten Wirkungsgradsteigerung führt. Die Erhöhung des Wasserstoffanteils ergibt schlussendlich eine Methanreduktion von 43%. Bei der Vorkammerzündkerze zeigt sich eine kontinuierliche Reduktion, die auch auf Grund des allgemein höheren Methananteils im Abgas zu einer stärkeren Absenkung von bis zu 58% führt.

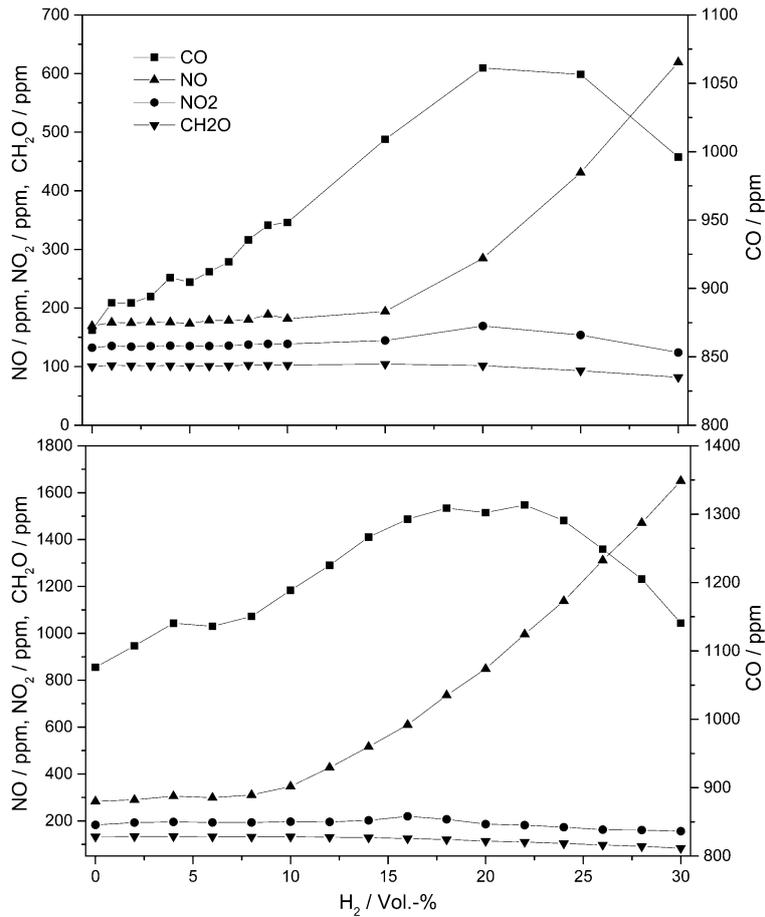


Abbildung 4.13 – Emissionen von Stickoxiden, Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid des Versuchs-BHKW mit offener Hakenzündkerze (oben) und originaler Vorkammerzündkerze (unten) normiert auf 5% Restsauerstoff und trockenem Abgas

Durch den gleichmäßigen Wirkungsgradverlauf mit steigender Wasserstoffzugabe und dem verhältnismäßig kurzen Zündverzug von Vorkammerzündkerzen durch den direkten Eintritt der Fackeln in den Brennraum ist die Reduktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffe ein entscheidender Grund der Wirkungsgradsteigerung.

In Abbildung 4.13 sind die Abgasbestandteile Kohlenstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid und -dioxid und Formaldehyd aus den Versuchen mit den unterschiedlichen Zündkerzen dargestellt. Die untere Messreihe zeigt den Anteil von Formaldehyd im Abgas des Motors vor dem Katalysator. Im Falle der offenen Zündkerze ergibt sich ein vergleichbares Bild zu Methan. Auch hier sind höhere Mengen an Wasserstoff nötig, um Änderungen in den Abgaskonzentrationen bei gleichen Motoreinstellungen zu bewirken. Bei Formaldehyd müssen die Wasserstoffanteile über 20 Vol.-% liegen, damit Reduktionen von 7,3% (25 Vol.-%) bis 18,6% (30 Vol.-%) möglich sind. Beim Betrieb mit der Vorkammerzündkerze ist die minimal notwendige Menge auf 14 Vol.-% Wasserstoff abgesenkt. Das Grundniveau ist um 30 ppm oberhalb der offenen Kerze, sodass die Herabsetzungen der Emissionen von 14,4% bis 36,7% deutlich höher ausfallen.

Die Oxidation von Formaldehyd erfolgt hauptsächlich über die Reaktion nach Gleichung (4.3) direkt im Punkt der höchsten Verbrennungstemperaturen. Bereits kurz danach ist Formaldehyd bei einer idealen Verbrennung nahezu vollständig oxidiert und wird auf Grund der Ermangelung der Edukte durch die weiter fortgeschrittene Oxidation von Methan nicht mehr über Gleichung (4.4) oder (4.5) gebildet.



Durch die höhere Anzahl an OH-Radikalen bei der Verbrennung mit Wasserstoffzugabe ist die Umsetzung des Formaldehyds erhöht und die Konzentration im Abgas wird reduziert. Die Sensitivität der OH-Produktion auf die Formaldehydreduktion bei magerer und stöchiometrischer Verbrennung gilt für viele Kohlenwasserstoffe [123]. Außerdem ist die Konsumierung von Formaldehyd über weitere Reaktionen, wie z.B. Gleichung (4.6), durch nichtlineares Verhalten gegenüber der Verbrennungstemperatur geprägt [124]. Dadurch führt die geringe Temperaturzunahme durch die Wasserstoffzugabe zu gesteigerten Auswirkungen auf die Konzentration von Formaldehyd. Die Substitution von Methan führt zusätzlich zur verringerten Bildung von Formaldehyd über Gleichung (4.4). Damit erklären sich die experimentellen Ergebnisse, wonach sich eine messbare Reduktion erst bei höheren Wasserstoffanteilen einstellt.



Stickoxide

Neben den gezeigten Reduktionen gibt es durch die Wasserstoffzugabe und der damit einhergehenden Temperatur- und Reaktionsratenänderung auch gegenläufige Verläufe. So zeigt sich für die Anteile an Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffmonoxid eine Erhöhung.

Die Emissionen von Stickstoffmonoxid nehmen ab einer Wasserstoffzugabe von 15 Vol.-% bei der offenen Zündkerze und ab 10 Vol.-% bei der Vorkammerzündkerze deutlich zu, Abbildung 4.13. Stickstoffmonoxid bildet bei der motorischen Verbrennung den Hauptteil der Stickoxidemissionen, kurz NO_x. Erst bei längerer Verweilzeit außerhalb des Motors wird es zu Stickstoffdioxid oxidiert [112]. Bei der motorischen Verbrennung beruht die Stickstoffmonoxidbildung zu großen Teilen auf dem thermischen Pfad, der mit dem erweiterten Zeldovich-Mechanismus beschrieben wird. Der Mechanismus besteht aus den drei Gleichungen (4.7) - (4.9) und ist ausschließlich bei hohen Verbrennungstemperaturen anzutreffen. Gleichung (4.7) beschreibt die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion des Zeldovich-Mechanismus [112].



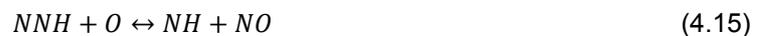
Bei magerer Motorabstimmung sind die Temperaturen abgesenkt, sodass der thermische Pfad reduziert wird und die Verringerung der CH-Radikale zusätzlich das prompte Stickstoffmonoxid unterdrückt. Dann wird ein weiterer Bildungsmechanismus interessant, der die Entstehung aus Lachgas beschreibt, Gleichung (4.10). [112] Dabei reagiert das Lachgas mit einem Sauerstoffradikal und es entstehen zwei Mol Stickstoffmonoxid. Das Lachgas wird bei der Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe über fünf signifikante Reaktionen gebildet [114]. Der Ausgangspunkt der beiden Hauptpfad ist der Luftstickstoff, Gleichungen (4.11) und (4.12).



Neben dem thermischen, dem Lachgas und dem prompten Pfad entsteht Stickstoffmonoxid auch durch die Reduktion von Stickstoffdioxid. Dabei liegt das Gleichgewicht der Gleichung (4.13) vor der Flammenfront und damit bei niedrigen Temperaturen und hohen Konzentrationen von HO_2 auf der rechten Seite. Steigen die Temperaturen beim Eintritt in die Reaktionszone, wird zusätzlich über Gleichung (4.14) das gebildete Stickstoffdioxid wieder reduziert. [112]



Der letzte wichtige Bildungspfad erfolgt über den NNH-Mechanismus, wobei die geringe Lebenszeit des NNH den Wirkungsbereich des Mechanismus auf die Flammenfront beschränkt [125]. Das NNH wird bei der motorischen Verbrennung aus dem Luftstickstoff gebildet und durch ein Sauerstoffradikal direkt zu Stickstoffmonoxid umgewandelt, Gleichung (4.15). Daneben kann es statt des Stickstoffmonoxids auch zur Produktion von Lachgas führen, Gleichung (4.16). Dieses kann bei einer anschließenden Reduktion der Temperaturen über den Lachgaspfad ebenfalls zum Anstieg von Stickstoffmonoxid führen.



Um die Entstehung des Stickstoffmonoxids im BHKW im Erdgas-Betrieb mit Wasserstoffzugabe genauer zu betrachten, sind in Abbildung 4.14 die Ergebnisse der Simulation des Zylinderinnenraums im Zünd-OT als PlugFlow Reaktor mit den gegebenen geometrischen und verbrennungstechnischen Randbedingungen abgebildet. Die Berechnungen erfolgten mit dem GRI-Mech3.0. Dabei handelt es sich in Abbildung 4.14 a) um einen reinen Erdgasbetrieb, während in Abbildung 4.14 b) eine 30%ige Wasserstoffbeimischung erfolgt. Die Starttemperatur wurde so gewählt, dass alle Gemische bei dem gemessenen Kompressionsenddruck von 18bar(g) gezündet werden. Es sind neben der Temperatur auch die Anteile von Stickstoffmonoxid und Lachgas sowie der relative Anteil des thermischen Stickstoffmonoxids angegeben.

Die offensichtlichste Änderung ist die Reduktion des Zündverzugs bei einer Anhebung der höchsten Flammentemperatur um ca. 20 K. Des Weiteren ist am Ende der Verbrennung mit Wasserstoffbeimischung die Konzentration von Stickstoffmonoxid um den Faktor 1,7 höher. In beiden Fällen werden die größten Anteile des Stickstoffmonoxids in der Oxidationszone gebildet, die mit Wasserstoffzugabe deutlich ausgeprägter ist. Der Anteil des Zeldovich-Mechanismus liegt in dieser Zone bei beiden Szenarien bei ca. 87%. Der Verlauf des Lachgases ist vergleichbar und führt damit zu keiner Änderung der Bildung von Stickstoffmonoxid über den Lachgaspfad. Um zu klären an welcher Stelle die verschiedenen Bildungsmechanismen wirken und wie sie zur Bildung des Stickstoffmonoxids beitragen, wird eine Reaktionspfadanalyse genutzt.

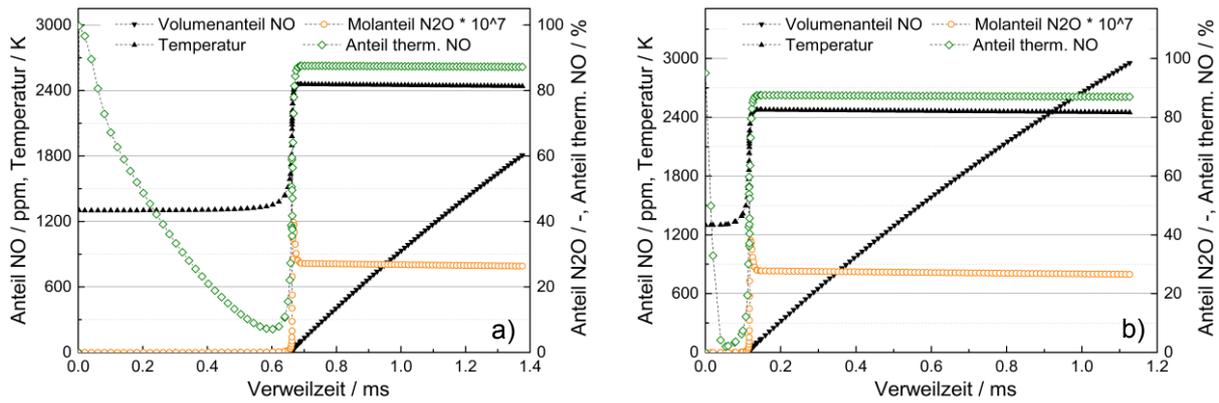


Abbildung 4.14 – PlugFlow Reaktor Simulation der Zylinderfüllung zum Zeitpunkt des Zünd-OT in a) reinen Erdgas-Betrieb und mit b) 30% Wasserstoffzugabe berechnet mit dem GRI-Mech3.0

Wie die numerischen Untersuchungen zeigten, ergibt sich bis auf die absoluten Zahlen ein nahezu gleiches Ergebnis sowohl für den Erdgasbetrieb als auch für die Wasserstoffbeimischung. Daher wird die Reaktionspfadanalyse in Abbildung 4.15 nur für Methan gezeigt.

Der erste Untersuchungspunkt ist das Minimum des Zeldovich-Mechanismus, der beim Erdgasbetrieb bei ca. 0,5 ms und bei der 30%igen Wasserstoffzugabe bei ca. 0,05 ms liegt, Abbildung 4.15 a). In diesem Punkt sind die Produktionsraten verhältnismäßig gering und es überwiegt die Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid gemäß Gleichung (4.13). Die aus Gleichung (4.14) bekannte Rückreaktion hat deutlich niedrigere Produktionsraten. Der entscheidendste Bildungspfad für Stickstoffmonoxid in diesem Punkt ist der NNH-Mechanismus. Auf Grund der noch relativ niedrigen Temperaturen ist sowohl der thermische Pfad als auch der Lachgaspfad, dem das Edukt fehlt, untergeordnet. Am Punkt des höchsten Temperaturgradienten ist der Zuwachs an Stickstoffmonoxid am höchsten. Dies wird durch die Dominanz des NNH Pfades hervorgerufen, wie Abbildung 4.15 b) zeigt. Die Gleichungen an der zweiten bis vierten Stelle, bzw. Gleichungen (4.7) bis (4.9), zeigen den Zeldovich-Mechanismus. Die Oxidation von Stickstoffmonoxid gemäß Gleichung (4.13) ist kaum noch vorhanden. Stattdessen wird das Stickstoffdioxid wieder vermehrt reduziert, wie die Gleichung an siebenter Stelle, bzw. Gleichung (4.14), zeigt. An der elften Stelle, bzw. Gleichung (4.10), ist der Lachgas-Pfad zu finden und der prompte Pfad über HCN oder NCN zeigt keine nennenswerten Beiträge. Die Verweilzeit des Gasgemisches in der Oxidationszone ist die wichtigste Quelle des Stickstoffmonoxids und die entsprechenden Produktionsraten sind in Abbildung 4.15 c) zu finden.

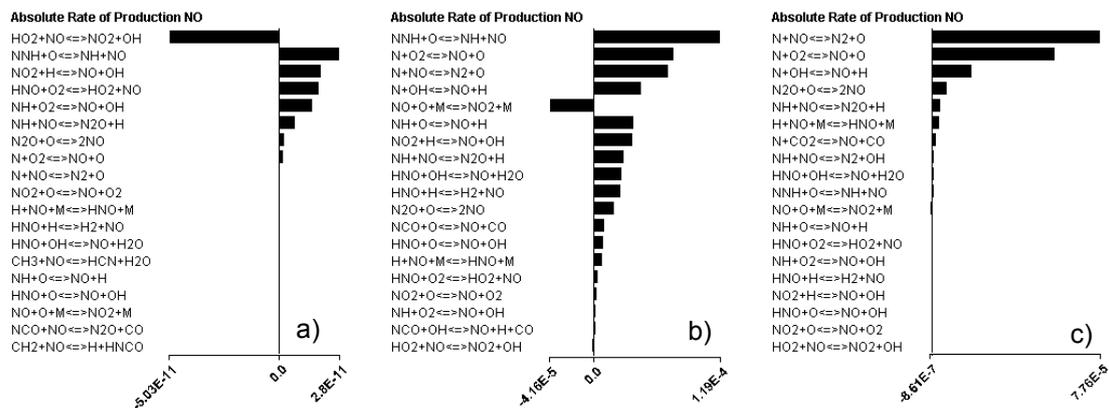


Abbildung 4.15 – Absolute Produktionsraten für Stickstoffmonoxid für den reinen Erdgasbetrieb am Punkt a) der geringsten thermischen Stickstoffmonoxidbildung, b) dem maximalen Temperaturgradienten und c) in der Oxidationszone

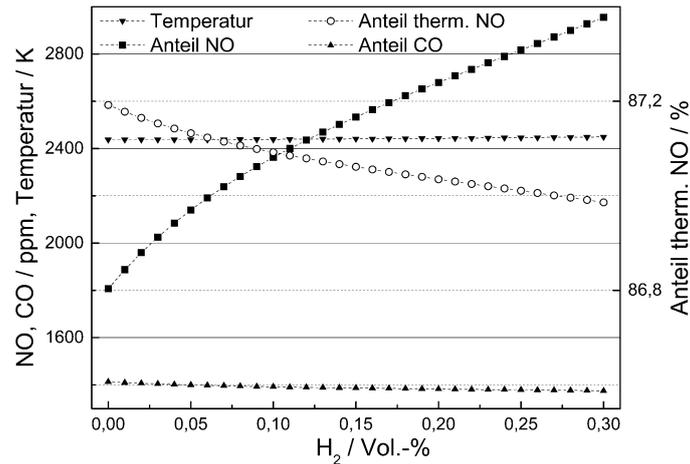


Abbildung 4.16 – Molanteile von Stickstoff- und Kohlenstoffmonoxid, die Reaktorendtemperaturen und die Anteile des Zeldovich-Stickstoffmonoxids an der gesamten Stickstoffmonoxidbildung am Austritt des PlugFlow Reaktors mit steigendem Wasserstoffanteil

Auf Grund der geänderten Randbedingungen liegt ein anderes Verhältnis der Bildungsmechanismen vor. So ist der Zeldovich Mechanismus auf Grund der hohen Temperaturen der bedeutendste Pfad. Das vorhandene Lachgas wird über den Lachgas-Mechanismus in Stickstoffmonoxid umgewandelt und liefert einen Beitrag, der wie bei den anderen beiden Punkten eine ungeordnete Rolle einnimmt. Das Gleichgewicht zwischen Stickstoffmonoxid und -dioxid hat sich weitestgehend zu Gunsten des Monoxids eingestellt.

Schlussendlich zeigt sich, dass die Konzentration von Stickstoffmonoxid hauptsächlich durch vier Reaktionsmechanismen bestimmt wird. Dabei wird zu Beginn der Reaktion das Stickstoffmonoxid über den NNH-Mechanismus gebildet, aber über das Gleichgewicht aus Stickstoffmonoxid und -dioxid bei niedrigen Temperaturen und hoher Konzentration an HO₂ abgebaut. Innerhalb der Flammenfront gewinnt die Stickstoffmonoxidbildung über den Zeldovich-Mechanismus an Bedeutung mit dem NNH-Mechanismus als weiterhin wichtigsten Entstehungspfad. Der Lachgas-Pfad ist mit einem untergeordneten Beitrag ebenfalls vertreten. In der Oxidationszone erfolgt die Stickstoffmonoxidbildung fast ausschließlich über den thermischen Pfad mit dem Lachgas-Mechanismus als zweitwichtigsten Pfad. Der Beitrag durch promptes Stickstoffmonoxid ist innerhalb des Betrachtungsbereiches und den dazugehörigen Randbedingungen zu vernachlässigen.

Der Anstieg der Konzentration von Stickstoffmonoxid durch die Wasserstoffzugabe ist bei der mageren Verbrennung nicht auf eine Anhebung der Verbrennungstemperatur zurückzuführen, sondern vielmehr auf die Verlängerung der Verweilzeit in der Oxidationszone. Dies veranschaulichen die Ergebnisse am Ende des PlugFlow Reaktors für eine kontinuierliche Anhebung des Wasserstoffanteils von 0% bis 30% in Abbildung 4.16. Die steigende Temperaturerhöhung von 2438 K auf 2449 K zeigt keine Korrelation mit der deutlich ausgeprägteren Zunahme der Stickoxidemissionen von 1800 ppm auf 2950 ppm im trockenen Abgas. Der bereits erwähnte Anteil des thermischen Stickstoffmonoxids fällt zwar leicht, bleibt aber bei ca. 87%.

Kohlenstoffoxide

Abbildung 4.16 stellt den Anteil von Kohlenstoffmonoxid im trockenen Abgas dar, der mit steigender Wasserstoffbeimischung von 1415 ppm auf 1375 ppm fällt. Allerdings zeigen die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 4.13, dass bei beiden Zündkerzen bereits eine geringe Wasserstoffbeimischung zu einer deutlichen Zunahme des Kohlenstoffmonoxids bis zu einem Maximum um die 20 Vol.-% Wasserstoff führen. Mit der weiteren Erhöhung des Wasserstoffs beginnen die Anteile an Kohlenstoffmonoxid wieder zu sinken. Dieser Trend ist auch in den Rohdaten zu sehen, sodass es nicht der Umrechnung in ein trockenes Abgas verbunden mit der Zunahme der Wasseranteile entstammt.

Um die erwartete Reduktion von Kohlenstoffmonoxid zu verstehen, wird erneut die Simulation des Kompressionsvolumens des Motors als PlugFlow Reaktor herangezogen. In Abbildung 4.17 sind die Verläufe von relevanten Spezies über die Verweilzeit dargestellt. Der reine Erdgasbetrieb wird mit Quadraten und der Fall mit 30% Wasserstoffbeimischung mit Dreiecken kenntlich gemacht. Um den Effekt der Verdünnung durch die höheren Wasseranteile im Abgas durch die Zugabe von Wasserstoff auszublenken, wurden die Konzentrationen in Abbildung 4.17 um den Wasseranteil bereinigt.

Durch die bereits beschriebene Reduktion des Zündverzuges sind die Radikale OH und HO₂ sowie die Verbrennungsprodukte Kohlenstoffmonoxid und -dioxid bei der Verbrennung mit Wasserstoffzugabe deutlich früher anzutreffen. Dabei wird vor der Flammenfront bei ca. 1385 K bereits Kohlenstoffmonoxid über Gleichung (4.17) produziert. Die Produktionsraten sind bei der Verbrennung mit Wasserstoffanteilen mehr als doppelt so hoch, trotz der geringeren Kohlenstoffatome im Brennstoffgemisch. Dies wird auch durch den steileren Anstieg der HO₂-Konzentration deutlich. Dieses Radikal wird hauptsächlich aus der Reaktion nach Gleichung (4.17) gebildet und für die Reaktion mit CH₃ und damit für die Oxidation der Kohlenwasserstoffe verwendet. Der folglich größere Radikalpool erklärt die steileren Konzentrationsverläufe und die schmalere Reaktionszone.



Die Produkte aus Gleichung (4.17) werden über die Reaktion nach Gleichung (4.18) bereits zu Kohlenstoffdioxid oxidiert. Die Produktionsraten fallen allerdings um zwei Potenzen niedriger aus. Auf Grund der höheren Produktionsraten von Gleichung (4.17) bei der Zugabe von Wasserstoff sind mehr Edukte für Gleichung (4.18) vorhanden. Somit ist auch erneut die Rate höher, sodass die maximale Konzentration von Kohlenstoffmonoxid gedämpft wird.



Bei ca. 2050 K ist bei beiden Brennstoffszszenarien der Punkt des maximalen Temperaturgradienten. Gleichzeitig wird die höchste Konzentration an Kohlenstoffmonoxid erreicht, da Reaktionen, die HCO zu Kohlenstoffmonoxid wandeln, stark zunehmen. So ist beispielsweise die Produktionsrate von Gleichung (4.17) um eine Potenz höher als vor der Flammenfront. Zu diesem Zeitpunkt sind ca. 10% der finalen Kohlenstoffdioxidkonzentration gebildet. Allerdings erreicht die Konzentration von Kohlenstoffmonoxid nur sehr kurz die hohen Ausmaße, da OH-Radikale verfügbar werden, die bis dahin für die Reduktion der Kohlenwasserstoffe gebunden waren [112]. Die OH-Radikale sind hauptsächlich für die Oxidation zu Kohlenstoffdioxid nach Gleichung (4.19) verantwortlich.

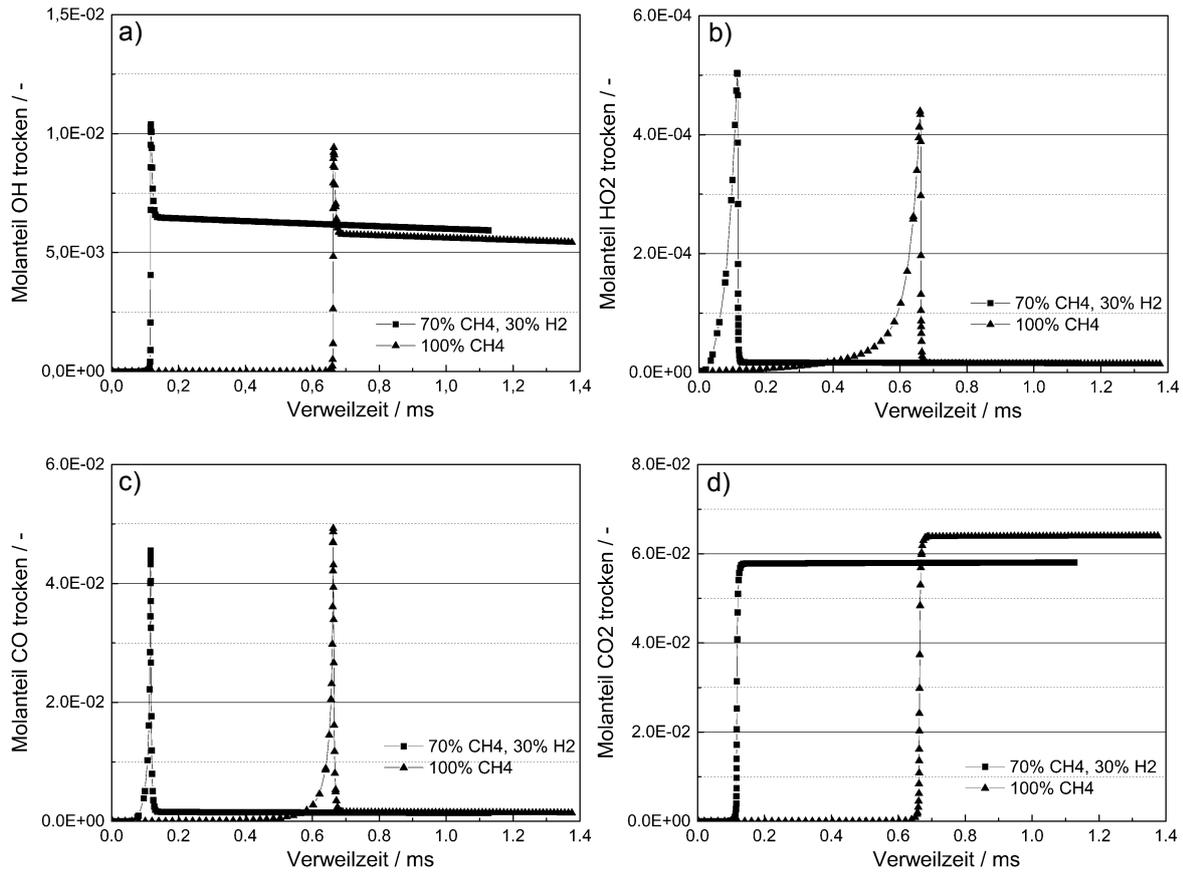


Abbildung 4.17 – Verlauf von den Hydroxyl- a) und Hydroperoxyl-Radikalen b) sowie von Kohlenstoffmonoxid c) und -dioxid d) bei der PlugFlow-Reaktorsimulation mit reinem Erdgas ▲ und 30% Wasserstoffzumischung ■ aufgetragen über die Verweilzeit

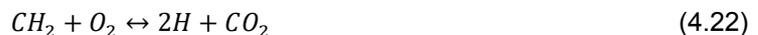
Die Produktionsraten sind bei diesen Temperaturen um vier Potenzen über denen der Gleichung (4.18), sodass die in Abbildung 4.17 sichtbare Produktion von Kohlenstoffdioxid erst ab diesem Punkt beginnt.



Die OH-Radikale werden aus Wasserstoffradikalen und Sauerstoff nach Gleichung (4.20) gebildet, die bei der Wasserstoffzugabe leicht erhöht sind. Ein weiterer Unterschied zeigt sich bei Gleichung (4.21), die auf Grund der Eduktverhältnisse verstärkt zur Produktion von OH-Radikalen führt. Schlussendlich sind ca. 25% mehr OH-Radikale bei der Wasserstoffzugabe vorhanden.



Trotz der höheren Anzahl an OH-Radikalen weist Gleichung (4.19) eine um ca. 33% gesteigerte Produktionsrate bei reinem Erdgasbetrieb auf. Dafür sind die Gleichungen (4.18) und (4.22) bei der Wasserstoffzugabe um 33% bzw. 120% stärker vertreten. Somit ist die gesamte Produktionsrate für Kohlenstoffdioxid nur um ca. 15% reduziert.



Der Großteil der Oxidation zu Kohlenstoffdioxid ist bei reinem Erdgas nach 0,018 ms nach dem CO-Peak und bei der Wasserstoffzugabe in der Hälfte der Zeit abgeschlossen.

In der folgenden Oxidationszone wird die Reaktion nach Gleichung (4.19) mit geringen Produktionsraten fortgesetzt. Somit ergibt sich in der Simulation eine Absenkung der Molanteile von Kohlenstoffmonoxid um 4%, die auf die geänderte Kinetik und die Substitution des kohlenstoffhaltigen Brennstoffs zurückzuführen ist.

Die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 4.13 zeigen nicht die kontinuierliche Reduktion aus der Simulation wie in Abbildung 4.16. Allerdings sind die experimentellen Verläufe in der Literatur anzutreffen, vgl. Abbildung 4.18 [103]. Es wurde der Anteil von Kohlenstoffmonoxid bei verschiedenen Wasserstoffanteilen und zusätzlich variierenden Mitteldrücken (BMEP) bei festem Zündzeitpunkt gemessen. Die Reduktion war nur bei Volllast mit der Simulation vergleichbar. Wird der Mitteldruck reduziert, steigt der Anteil von Kohlenstoffmonoxid bis zu immer höheren Wasserstoffanteilen an, bis mehr als 50 Vol.-% Wasserstoff für eine Reduktion benötigt werden. Der Vergleich der eigenen Ergebnisse mit der Messreihe von Sagar mit einem Mitteldruck von 3,31 bar zeigt, dass der verwendete Motor bei vergleichsweise geringen Mitteldrücken betrieben wird.

Bei geringen Mitteldrücken erfolgt trotz des Sauerstoffüberschusses keine vollständige Verbrennung. Gemäß der Reaktionspfadanalyse scheint eine Verzögerung bei der Oxidation der Kohlenwasserstoffe und/oder von Kohlenstoffmonoxid einzutreten. Da die Reaktionen temperaturabhängig sind, könnte thermisches Quenching bei hohen Verbrennungstemperaturen, hervorgerufen durch eine ungünstige Verbrennungslage durch einen zu frühen oder späten Zündzeitpunkt, die Ursache sein. Beim verwendeten Motor ist der Zündzeitpunkt bereits ohnehin verhältnismäßig spät. Somit könnte der Effekt der Zunahme der Konzentration an Kohlenstoffmonoxid stärker ausgeprägt sein.

Dennoch kann die Erhöhung von Kohlenstoffmonoxid durch die Wasserstoffzugabe im Experiment durch die Überschreitung des Maximums begrenzt werden. Im Falle der offenen Zündkerze kann damit die maximale Zunahme von 22,1% auf 14,6% mit einem Wasserstoffanteil von 30 Vol.-% begrenzt werden. Bei der Vorkammerkerze ist das ähnliche Maximum von 21,0% sogar auf 6,0% limitierbar und erreicht damit fast das Ausgangsniveau ohne Wasserstoffzugabe. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Oxidationskatalysatoren die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid sehr gut fördern, wobei die verbliebenen Niveaueinhebungen nicht die Emissionen nach dem Katalysator erhöhen werden.

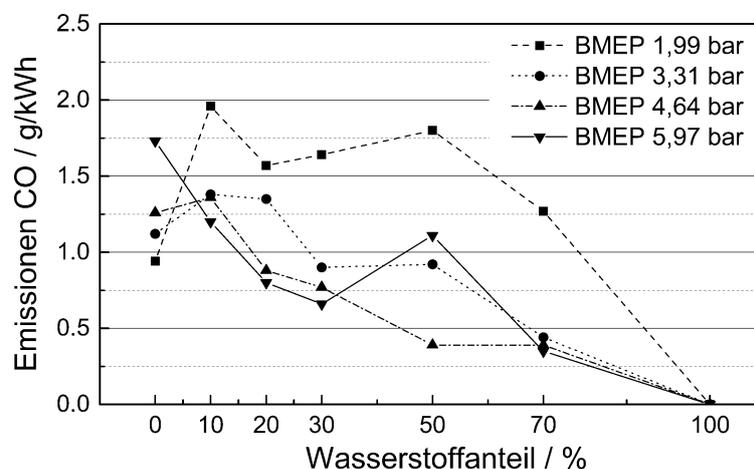


Abbildung 4.18 – Messung des Anteils an Kohlenstoffmonoxid im Abgas eines Verbrennungsmotors bei variierendem Wasserstoffanteil und Mitteldruck [103]

Letztendlich bleibt festzuhalten, dass Gleichung (4.19) der wesentlichste Pfad der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ist. Durch die Wasserstoffzugabe werden jedoch die anderen Pfade über Gleichungen (4.18) und (4.22) verstärkt. Außerdem erfolgt eine schnellere Reaktion in einer schmalen Zone, wie Abbildung 4.17 belegt. Der Mitteldruck des Motors ist entscheidend für die Reaktion auf die Wasserstoffzugabe. Nach der Überschreitung einer lastspezifischen Wasserstoffmenge wird die Emission von Kohlenstoffmonoxid in allen Lastzuständen des Motors reduziert, auch wenn es zunächst zu einer Erhöhung kommt.

4.5 Ökologische Bewertung der Zugabe von Wasserstoff in ein Biogas-BHKW

4.5.1 Grundlagen der Lebenszyklusanalyse

Mit Hilfe einer Lebenszyklusanalyse (LCA, life cycle assessment) können die ökologischen Folgen von Produkten (z.B. Erdgas oder Elektrofahrzeuge) oder Dienstleistungen (z.B. Transport) berechnet werden. Gemäß der ISO 14040 erstreckt sich die Analyse vom Bau bzw. der Produktion des Produkts bzw. der Dienstleistung über dessen Verwendung bis zum Rückbau, der Vernichtung oder dem Recycling und beinhaltet dabei alle Eingangs- und Ausgangsströme.

Die LCA wird üblicherweise gemäß den Normen ISO 14040 und ISO 14044 erstellt. Dabei beleuchtet die ISO 14040 die theoretischen Hintergründe der LCA und die ISO 14044 gibt einen Leitfaden für die Durchführung. Es werden vier Schritte empfohlen. Der erste Schritt umfasst die eindeutige Beschreibung des Bewertungsgegenstandes unter Angabe der Systemgrenzen. In diesem Schritt werden weiterhin die Methode, der Detaillierungsgrad und die verwendeten Werkzeuge definiert. Alle Ergebnisse werden auf eine Zielgröße normiert, die definiert werden muss. Diese kann eine bestimmte Menge des Produkts sein.

Anschließend erfolgt der Schritt der sogenannten Sachbilanz. Hierbei werden alle relevanten Ein- und Ausgangsströme quantitativ einschließlich ihrer untersuchungsspezifischen Auswirkungen erfasst. Auf der Eingangsseite handelt es sich beispielsweise um Rohstoffe und Hilfsenergie, während auf der Ausgangsseite Emissionen oder erzeugte Energie zu finden sind. Für die Bestimmung der einzelnen Werte wird neben den direkten Messungen auch auf Datenbanken zurückgegriffen. Als nächstes folgt der Schritt der Wirkungsabschätzung, der die gewonnenen Daten klassifizieren und charakterisieren soll. Dazu werden die Einzelgrößen aus der Sachbilanz, z.B. Methanemissionen, in vordefinierten Kategorien, z.B. Treibhausgaspotenzial, aufsummiert. Um den Einfluss der Einzelgrößen auf die Kategorie abzubilden, können Wichtungsfaktoren genutzt werden. Der prominenteste Wichtungsfaktor ist der für die Wirkung von Methan auf das Treibhausgaspotential.

Im letzten Schritt werden die gewonnenen Werte aus dem zweiten und dritten Schritt interpretiert. Hierzu werden die quantitativen Aussagen durch Vergleiche mit Referenzsysteme oder weiteren Konzepten in qualitative überführt.

4.5.2 Grundlegende Parameter der LCA

Die Auswirkungen der Wasserstoffzugabe auf die Abgaszusammensetzung und den Wirkungsgrad von BHKW sind durch die vorangegangenen Untersuchungen bekannt. Ob diese Verbesserungen durch den Einsatz biogener Kraftstoffe eine Erweiterung von Biogasanlagen rechtfertigen, wird mit einer LCA, die die ökologischen Folgen dieser Maßnahmen bestimmt, untersucht. Dabei werden drei Produktionsverfahren für den Wasserstoff berücksichtigt. Das erste Verfahren ist die Wasserelektrolyse, die mit dem erzeugten Strom reinen Wasserstoff aus aufbereitetem Wasser erzeugt. Eine weitere Möglichkeit ist die Dampfreformierung. Dabei wird unter Verwendung der Abgasströme im Abgaskrümmer bei 500°C bis 600°C das Biogas zu Synthesegas umgewandelt. Das letzte Verfahren beruht auf der Erweiterung der Biogasanlage um eine Vorstufe. In dieser zusätzlichen Stufe wird bei höheren Temperaturen ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid gebildet, welches aus der Vorstufe entnommen und dem Biogas nach der Hauptstufe zugeführt wird. Die entsprechenden Modelle für die Biogasanlagen, die BHKW und der Wasserstoffproduktion werden in Kapitel 4.5.3 im Detail erläutert. Die LCA umfasst sowohl den Bau der Anlagen als auch deren Betrieb. Der Rückbau bzw. der Abriss werden nicht betrachtet, da im landwirtschaftlichen Bereich eine Umwidmung der Funktion von nicht mehr benötigten Behältern und Maschinen üblich ist.

Die Bewertung der Auswirkungen der Anlagenmodifikationen erfolgt bezüglich der möglichen Minderung von Treibhausgasen. Für die Interpretation der Ergebnisse werden die drei Produktionstechnologien mit verschiedenen Anlagengrößen verknüpft und anschließend verglichen. Des Weiteren werden die zielführenden Anlagenkonzepte mit Referenzszenarien abgeglichen. Als Referenz dient zum einen ein Erdgas-BHKW und der bundesdurchschnittliche Netzstrom.

Für die Darstellung der Ergebnisse wurde die von der IPCC eingeführte Einheit CO₂-Äquivalent gewählt. Hierfür werden die treibhausgasrelevanten Gase mit einer Wichtung versehen. Die Wichtung orientiert sich am Strahlungsantrieb der Gase. Der Strahlungsantrieb ist ein Maß für die Änderung des Energieeintrags auf die Erde. Tabelle 4.3 zeigt wesentliche Wichtungsfaktoren, wobei diese aktueller als die des Kyoto-Protokolls sind und höher ausfallen [126]. Diese Wirkungsabschätzung gilt als allgemein anerkannt [127] und wissenschaftlich hinreichend abgesichert [128, 129]. Die errechneten Emissionen werden auf eine funktionale Einheit normiert. In dieser Arbeit wird die erzeugte Kilowattstunde Strom des BHKW genutzt, sodass die Emissionen ausschließlich auf die Stromproduktion normiert werden.

Da BHKW zeitgleich thermische Energie erzeugen und diese im Rahmen der Biogasanlage üblicherweise nur zu geringen Anteilen der Eigennutzung unterliegen, erfolgt eine Gutschrift auf 50% der thermischen Energie, die eine übliche Erdgastherme ersetzt.

Tabelle 4.3 – Wichtungsfaktoren für die Berechnung des Treibhausgaspotentials für verschiedene Gase und deren Lebensdauer in der Atmosphäre nach dem IPCC Annual Report 5 für die Zeiträume 20 Jahre und 100 Jahre [126]

	Lebensdauer [a]	GWP ₂₀	GWP ₁₀₀
CO ₂	-	1	1
CH ₄	12,4	84	28
N ₂ O	121	264	265
CF ₄	50 000	4880	6630



Abbildung 4.19 – Biogasanlage der Agrargenossenschaft Clausnitz mit 75 kW(el) in der Gesamtansicht und einer Detailaufnahme des BHKW

Für gewöhnlich wird für die Erstellung einer LCA auf Grund der Verzweigungen und Detaillierungen der Prozesse, Dienstleistung und Produkte sowie dem Zugriff auf verschiedene Informationsquellen entsprechende Softwarelösungen verwendet. In dieser Arbeit wird die frei zugängliche Software GEMIS vom Internationalen Institut für Nachhaltigkeitsanalysen und -strategien aus Darmstadt eingesetzt.

4.5.3 Modelle der Biogasanlage und der Wasserstoffproduktion

Basis der LCA sind bestehende BHKW an den Biogasanlagen der Agrargenossenschaft Clausnitz mit elektrischen Leistungen von 75 kW bis 344 kW. In Abbildung 4.19 ist beispielhaft die kleinste Anlage dargestellt. Im linken und oberen Abschnitt ist der einstufige Gärprozess mit einem Volumen von 1250 m³ anhand der mit Biogas befüllten grünen Kuppel zu erkennen. Die vier offenen Behälter sind Gärproduktlager, die das vergorene Substrat bis zur Ausbringung auf die Felder zwischengelagern. Das produzierte Biogas wird über eine unterirdische Pipeline vom Gärbehälter zum BHKW geleitet, an deren Ende ein Radialverdichter den benötigten Vordruck für das BHKW und den Biogas-Brenner liefert. Im unteren rechten Teil der Abbildung 4.19 ist das BHKW mit dem Drehstromgenerator zu sehen. Die sechs Zündspulen des BHKW lassen einen 6-Zylinder-Gas-Ottomotor erkennen, der mit einer einstufigen Aufladung arbeitet. Neben dem Strom liefert das BHKW eine thermische Leistung von 98 kW(th), die für die Versorgung der benachbarten Wohneinheiten verwendet wird. Die Spitzenlastabdeckung übernimmt ein Biogas-Brenner.

Die direkte Messung der Zusammensetzung des Abgases der BHKW und die Verwendung der Bau- und Betriebsdaten der Anlagen erlauben die Erstellung realistischer Modelle für die Biogasanlagen. Das abgeleitete Modell des Fermentationsprozesses in Abbildung 4.20 zeigt die berücksichtigten Stoff- und Energieströme. Als Gärsubstrat erhalten alle Anlagen der Genossenschaft 80 Gew.-% Rindergülle und 20 Gew.-% Getreide. Dieses Substrat muss über eine Strecke von durchschnittlich 2 km transportiert werden. Für das Vergären des Substrats wird Wärme für die Fermentationsbehälter und Strom, z.B. für das Rührwerk, benötigt. Beide Inputgrößen werden durch das BHKW bereitgestellt.

Das erzeugte Biogas hat einen Methananteil von 50 Vol.-% bis 60 Vol.-%. Bei der kleinen Anlage sind es beispielsweise 53 Vol.-% Methan, 46 Vol.-% Kohlenstoffdioxid und 1 Vol.-% Sauerstoff. Weiterhin entsteht Schwefelwasserstoff mit einer Konzentration zwischen 20 ppm und 100 ppm. Die relativ hohe Konzentration von Schwefelwasserstoff zeigt, dass es neben der Lufteinblasung in den Fermenter keine

weitere Maßnahme zur Reduzierung des Schwefelwasserstoffes gibt. Die beiden anderen BHKW verbrennen Biogas mit 0 ppm Schwefelwasserstoff, da der Fermentation Eisen(II)-chlorid hinzugegeben und ein Aktivkohlefilter verwendet wird.

Während des regulären Betriebes emittieren die Gärbehälter der Biogasanlage Methan. Dies erfolgt z.B. über Motorenwellendurchführungen für Rührwerke, nicht abgedeckte Gärrestlager, bereits bei der Dosierung der Gärsubstrate oder über die Unter- und Überdrucksicherung [130]. Im weiteren Verlauf der Untersuchungen zeigt sich, dass diese Mengen über denen der BHKW liegt. Auf Grund der Problematik von Methan in der Atmosphäre sind die Leckageverluste eine wesentliche Einflussgröße bei der ökologischen Bewertung mit Hilfe der LCA und daher ein wichtiger Bestandteil der Biogasmodelle. Je nach betrachteter Wirkzeit hat Methan ein 28- bis 84-faches Treibhausgaspotential im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid [126].

Neben der Biogasanlage werden die drei betrachteten Produktionspfade für Wasserstoff durch Modelle beschrieben. In Abbildung 4.20 sind die Modelle für die Elektrolyse, der Ausbau um eine Hydrolysestufe und die Reformierung des Biogases aufgeführt. Dabei zeigt sich ein gleicher Aufbau der Modelle der Biogasanlage und der Hydrolyseerweiterung. Der Grund hierfür liegt in der Verschaltung der Stoffströme, die vorsieht, dass das gesamte Substrat erst die Hydrolysestufe und anschließend die bekannte Fermentation durchläuft, sodass die Anlage auf ein zweistufiges Verfahren erweitert wird. Ansonsten sind die Stufen im Aufbau und der eingebrachten Technik vergleichbar. Da die Verweilzeit in der Vorstufe geringer ist, ist das Behältervolumen um den Faktor zehn kleiner. Der Hauptunterschied liegt in der Zusammensetzung des erzeugten Gases auf Grund der höheren Prozesstemperatur, die einen anderen Bakterienstamm bevorzugt. Es besteht hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid.

Die Elektrolyse zerlegt das Wasser in seine beiden Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff. Dabei wird ein Wirkungsgrad von 70% in Bezug auf den unteren Heizwert von Wasserstoff angenommen. Als Elektrolyseurkonzept wurde ein Elektrolyseur mit Protonenaustauschmembran ausgewählt, sodass für den Betrieb der Anlage lediglich aufbereitetes Wasser benötigt wird. In der LCA wurde untersucht, welchen Einfluss der Ursprung des verwendeten Stroms, entweder der selbsterzeugte oder der aus dem öffentlichen Netz, auf die ökologischen Auswirkungen der Biogasanlage hat.

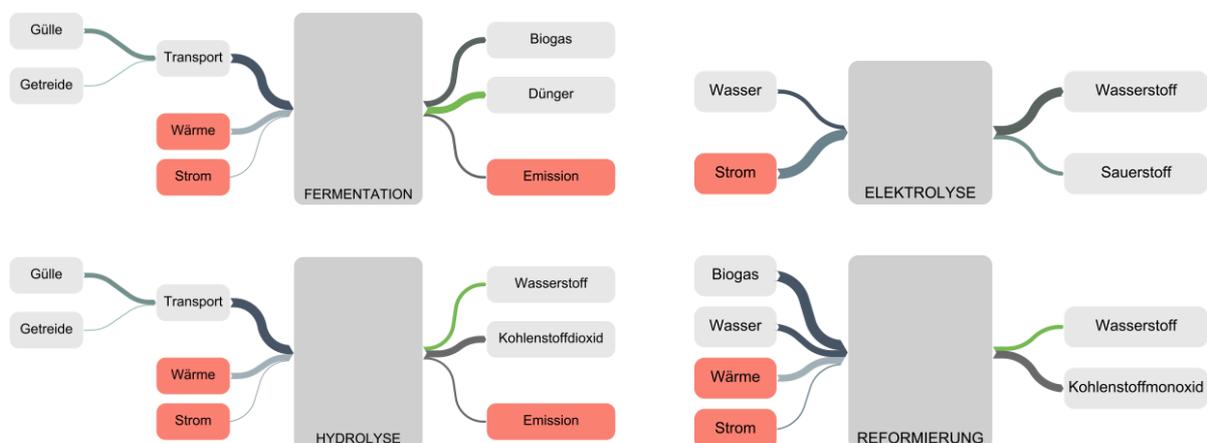


Abbildung 4.20 – Übersicht der Stoff- und Energieströme der Modelle für die Wasserstoffproduktion

Im Fall der Dampfreformierung des Biogases wird ausschließlich eigener Strom und eigene Wärme genutzt. Dabei können Temperaturen von 500°C bis 600°C direkt am Austritt des BHKW erwartet werden. Der Dampfreformierung wird neben Biogas auch deionisiertes Wasser hinzugeben. Im Modell wird angenommen, dass das zugeführte Trinkwasser auf die benötigte Prozessqualität durch die anlagenspezifische Peripherie gebracht wird. Am Ende des Prozesses erhält man ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sowie weiteren Bestandteilen aus dem nicht reformierten Biogas. Diese weiteren Bestandteile, wie zum Beispiel Kohlenstoffdioxid, werden in der LCA nicht berücksichtigt, da deren Effekt durch den im Biogas vorhandenen hohen Kohlenstoffdioxidanteil als vernachlässigbar eingestuft wird. Für den Bau dieser Anlage werden insbesondere Nickel und Aluminiumoxid für den Katalysator verwendet. Daher muss eine zusätzliche Entschwefelung des Biogases vorgesehen werden, um den Katalysator vor vorzeitiger Degradation zu schützen. Ansonsten werden wie im Fall der anderen Anlagen Beton, Stahl und Kunststoffe für den Bau einer Umbauung sowie für die weitere Peripherie z.B. Reaktoren und Wärmeübertrager mit in die Betrachtung einbezogen.

Für die LCA wurden zwischen 10 Vol.-% und 30 Vol.-% vom Brennstoff durch Wasserstoff ersetzt, da hierfür experimentelle Ergebnisse auf die Abgaszusammensetzung und den Wirkungsgrad vorliegen. Außerdem wird in diesem Bereich die untere Explosionsgrenze außerhalb des Motors nicht erreicht, falls die Zugabe des Wasserstoffs in die Ansaugluft erfolgt, wie es bei den motorischen Untersuchungen der Fall war. Bei höheren Wasserstoffanteilen wird ein größerer Eingriff in das BHKW erwartet, wodurch sich die Begrenzung des Betrachtungsbereichs ebenfalls ergibt.

Als Hauptbrennstoff wurden die verschiedenen Biogaszusammensetzungen der Biogasanlagen berücksichtigt, die mit Methananteilen zwischen 53 Vol.-% und 56 Vol.-% aufwarten. Am Ende werden die Brennstoffgemische in den drei verschiedenen BHKW verbrannt. Die Änderung der Abgaskonzentration und des elektrischen Wirkungsgrades durch die Wasserstoffzugabe, die in Kapitel 4 näher beleuchtet wurden, entstammen Messergebnisse aus Prüfstandsversuchen und wurden auf die drei BHKW übertragen. Somit wurde zum Beispiel die Reduktion der unverbrannten Kohlenwasserstoffe um 50% durch die Zugabe von 30 Vol.-% Wasserstoff bei allen drei BHKW angenommen. Das BHKW mit 75 kW(el) verfügt über keine weitere Abgasreinigung. Die beiden anderen verfügen über Oxidationskatalysatoren, wobei das Aggregat mit 180 kW(el) wenige Stunden vor den Messungen einen neuen Katalysator erhielt.

4.5.4 Ergebnisse der LCA

In Abbildung 4.21 sind die Emissionen der drei bestehenden Biogasanlagen in CO₂-Äquivalent pro produzierte Kilowattstunde Strom aufgeführt. Dabei sind die Beiträge der Gase Kohlenstoffdioxid, Methan und Lachgas mit bereits eingerechneter Wichtigkeit einzeln dargestellt. Hier zeigt sich ein Vorteil für größere Aggregate, die einen höheren elektrischen Wirkungsgrad besitzen und im betrachteten Fall auch über eine Abgasnachbehandlung verfügen. So liegen die Emissionen pro erzeugte kWh Strom des größten BHKW mit 220 g/kWh um 138 g/kWh unter der 75 kW(el) Anlage und um 56 g/kWh unter der 180 kW(el) Anlage. Relativ gesehen handelt es sich um eine Reduktion des Ausstoßes von 39% bzw. 20%. Die Hauptquellen für die Lachgasemission sind der Getreideanbau und die Düngerherstellung, auf die später genauer eingegangen wird. Im Falle von Methan sind es die bereits beschriebenen Leckagen im Fermentationsprozess und die Abgase der BHKW. Das Kohlenstoffdioxid wird ebenfalls maßgeblich durch die Düngerherstellung freigesetzt und durch den Transport der Einsatzstoffe.

Als nächster Schritt der LCA wurden die Anlagen um eine Wasserstoffproduktion ergänzt, um eine Beimischung von 10 Vol.% Wasserstoff zu erreichen. Bei der Elektrolyse (PEM) werden die Emissionen um 8% bis 9% erhöht, da ein Teil des Stromes selbst verbraucht wird und die Abgasreduktion und die Wirkungsgradsteigerung diesen Anteil nicht kompensieren. Bei der Reformierung (DR) und bei der Hydrolyse (Hydro) sind Reduktionen ersichtlich, die mit steigender Anlagengröße von 10% für 75 kW(el) auf 5% für 344 kW(el) fallen. Grund dafür ist die fehlende Abgasnachbehandlung der kleinsten Anlage, sodass die Minderung klimarelevanter Gase bei den größeren Aggregaten kleiner ausfällt. Ein Unterschied zwischen den beiden Technologien Reformierung und Hydrolyse ist bei einer 10%igen Zugabe nicht zu erkennen.

Da bei der 75 kW(el) Biogasanlage die größten Effekte sichtbar sind, wird diese in Abbildung 4.22 mit den Technologien bis zu einer Wasserstoffzugabe von 30 Vol.-% erweitert. Der negative Trend der Elektrolyse setzt sich weiter fort, sodass sich bei der größten Ausbaustufe Emissionen von 150% im Vergleich zur Anlage ohne Erweiterung ergeben. Auch eine Verwendung von Strom aus dem öffentlichen Netz ist keine Option, da in erster Linie eine wesentliche Erhöhung der CO₂ Emissionen erfolgt.

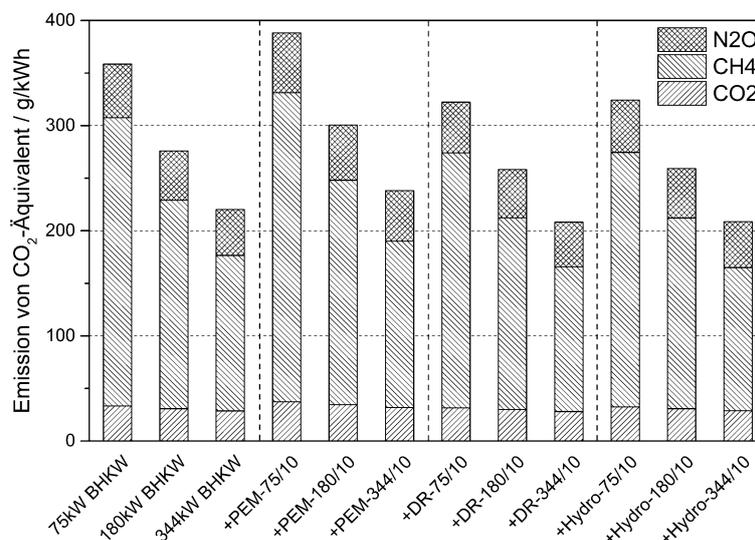


Abbildung 4.21 – Emissionen in CO₂-Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der drei Biogasanlagen (links) sowie die Erweiterung der Anlagen mit den drei Technologien für eine Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-%

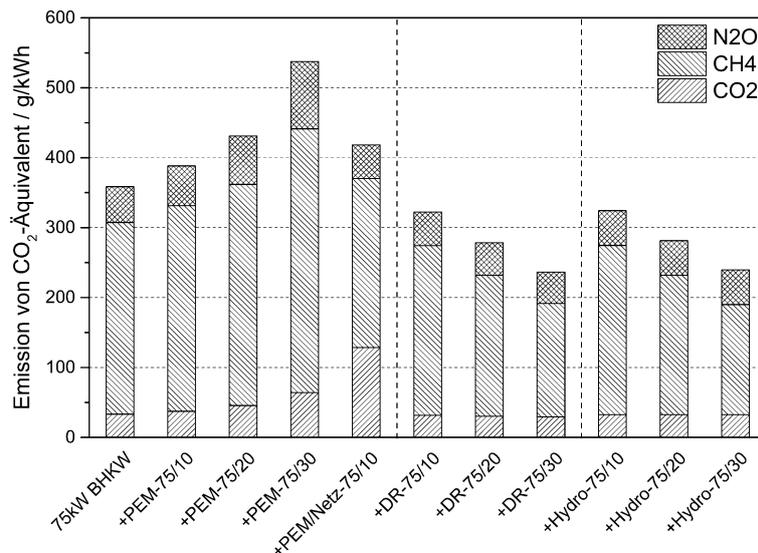


Abbildung 4.22 – Emissionen in CO₂-Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der kleinsten Biogasanlage mit 75 kW(e) bei einer Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-%

Der Anstieg der Lachgasanteile sowie die der anderen Gase ist auf eine Reduktion der Stromproduktion zurückzuführen, auf die die Emissionen normiert werden.

Etwas deutlicher fallen die Reduktionen durch die Hydrolyse und die Reformierung aus. Die Reformierung reduziert die Emissionen zwischen 10% und 34%, wobei die Erweiterung über 10% Wasserstoff jeweils eine Reduktion um 12% liefert. Dies ist gegeben, obwohl zusätzliches Biogas gewonnen werden muss, da es als Quelle für den Wasserstoff dient und der konstruktive Aufwand und die Sondermaterialien aufwändig sind. Für größere Wasserstoffmengen bei kleinen Anlagen ist die Erweiterung auf ein zweistufiges Verfahren für die Reduktion der Treibhausgasemissionen ebenso interessant, wie die kontinuierliche Reduktion durch die Hydrolyse zeigt. Die größte Ausbaustufe erlaubt eine Reduktion um 33% im Vergleich zur Referenzanlage. Hier beweist sich der Vorteil der Hydrolyse, bei der das Behältervolumen und damit der konstruktive Aufbau bei allen drei Varianten konstant bleibt. Es ändert sich lediglich die entnommene Gasmenge aus der ersten Stufe. Schlussendlich zeigt sich der ökologische Vorteil der um die Reformierung oder Hydrolyse erweiterten Anlage durch die Reduktion der betriebsbedingten Emissionen, insbesondere der Methananteile. Die Mengen an Methan werden damit durch die vollständigere Umsetzung des Biogases im Verbrennungsmotor und durch die Anhebung des Wirkungsgrades, die bei gleicher Nennleistung einen geringeren Brennstoffeinsatz bedingt, herabgesetzt. Die geringere Substratmenge bedingt eine Einsparung der benötigten Transportkapazitäten und damit der direkten Kohlenstoffdioxidemissionen.

Eine weitere Untersuchung soll zeigen, ob eine Wasserstoffzugabe auch bei größeren Anlagen mit sehr guten Abgaswerten auf Grund der Erneuerung des Abgaskatalysators erfolgsversprechend ist. Ein Beispiel dafür ist die Biogasanlage mit 180 kW(e), deren Ergebnisse in Abbildung 4.23 aufgeführt sind. Es zeigt sich erwartungsgemäß, dass die Elektrolyse auf Grund des Eigenstrombedarfs keine Option ist, auch wenn die zusätzlichen Emissionen in der Spitze nur eine Zunahme von 38% bedeuten und im Gegensatz zu den 50% der kleinen Anlage geringer ausfallen. Die beiden anderen Produktionsverfahren für Wasserstoff reduzieren die Emissionen von CO₂-Äquivalent gleichermaßen um 27%.

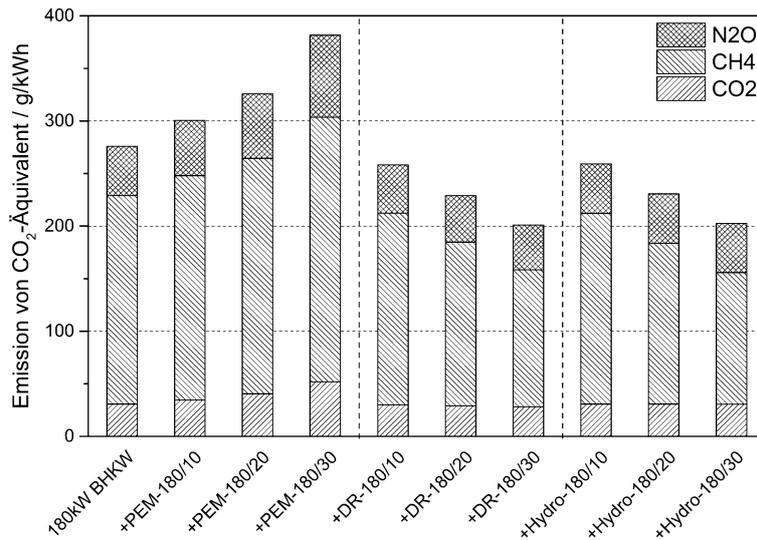


Abbildung 4.23 – Emissionen in CO₂-Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der mittleren Biogasanlage mit 180 kW(el) bei einer Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-%

Hierbei wird die Reduktion in erster Linie durch die Minderung der Methanemissionen erreicht, während die Mengen an Kohlenstoffdioxid und Lachgas nur geringfügig abnehmen. Zum Beispiel führt die Verdopplung der Beimischung von 10 Vol.-% auf 20 Vol.-% mit Hilfe der Reformierung zu einer Änderung der Methan Emissionen des BHKW von 3,2 g/kWh auf 2,4 g/kWh und aus der Fermentationsstufe von 2,9 g/kWh auf 2,8 g/kWh. Im gleichen Falle verringern sich die Emissionen von Kohlenstoffdioxid von 30 g/kWh auf 29 g/kWh. Durch die Gewichtung der Methanemission mit dem Faktor 30 haben die zunächst unbedeutend wirkenden Einsparungen wesentliche Effekte auf die Gesamtemission der BHKW mit einer zeitlichen Verfügbarkeit von > 97%.

Abbildung 4.24 fasst die gewonnenen Daten zusammen. Im Vergleich zu den drei bestehenden Referenzanlagen (links) können die Emissionen durch die Technologien der Dampfreformierung und der zusätzlichen Hydrolysestufe für eine Wasserstoffzugabe von 30 Vol.-% am deutlichsten reduziert werden. Zwischen diesen beiden Technologien gibt es aus ökologischer Sicht keine Unterschiede. Durch die höheren Wirkungsgrade sind größere Anlagen zu bevorzugen.

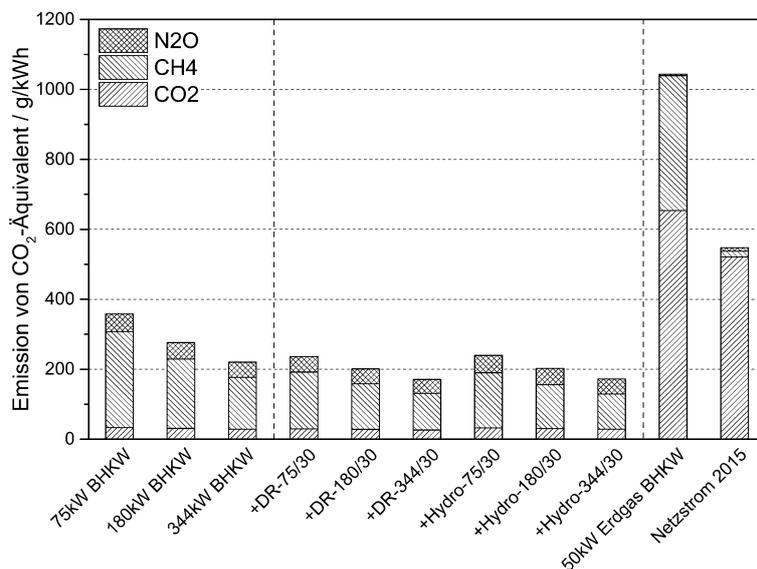


Abbildung 4.24 – Emissionen der Referenzanlagen, der Best-Practice Anlagen in CO₂-Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen im Vergleich zu anderen Technologien

Tabelle 4.4 – Kohlenstoffdioxidemission der Anlage mit 30 Vol.-% H₂ über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.)

	Menge [g/kWh]	Anteil [%]
Transport durch Traktor	8,0	28,1
N – Düngerproduktion	7,4	25,9
Bau – Beton	1,4	4,8
Ca – Düngerproduktion	1,3	4,7
P – Düngerproduktion	0,8	2,8
Bau – Stahl	0,8	2,7
Ernte	0,7	2,3
K – Düngerproduktion	0,6	2,1

Im Sinne geringerer Stickoxidkonzentrationen ist außerdem dem Brennverfahren Gas-Otto der Vortritt zu gewähren. Alle modellierten Anlagenkonfigurationen, also auch die bestehenden, zeigen deutliche Vorteile gegenüber der Stromproduktion mit Erdgas oder dem Bezug von Netzstrom. Die Verwendung eines Biogas-BHKW mit 30 Vol.-% Wasserstoff durch Reformierung oder Hydrolyse emittiert lediglich 17% bzw. 32% der beiden Vergleichsszenarien. Auch die 75 kW(el) Anlage kann zur Reduktion des anthropogenen Treibhausgasausstoßes beitragen, indem die Emissionen um 66% bzw. 35% bereits mit heutigen Biogasanlagen gesenkt werden. Würde man den Güllekleinanlagen das vermiedene Methan durch die Verwendung der Gülle gutschreiben, könnten negative Emissionen berechnet werden und die Anlagen mit Leistungsklassen um die 75 kW(el) den größten ökologischen Vorteil bringen. Allerdings wird dies durch die gesetzten Bilanzgrenzen dieser LCA nicht erfasst.

Um die Herkunft des verbliebenen Ausstoßes an Kohlenstoffdioxid, Methan und Lachgas der Anlage mit 344 kW(el.) mit 30 Vol.-% Wasserstoff aus der Hydrolyse beispielhaft zu untersuchen, dienen die Tabelle 4.4 bis Tabelle 4.6. Es sei angemerkt, dass bis auf die genauen Zahlen die folgenden Ausführungen für die Wasserstoffgewinnung über die Dampfreformierung ebenfalls Gültigkeiten besitzen.

Der Transport der Gärsubstrate Gülle und Stroh sowie die Herstellung des Stickstoffdüngers sind gemeinsam für über 50% des Kohlenstoffdioxidausstoßes verantwortlich, Tabelle 4.4. Der Bau der Anlagen fügt weitere 8% hinzu. Da nur 20 Gew.-% des Gärsubstrates Getreide sind, ist der Anteil aus der Ernte für die gesamte Anlage mit ca. 2% verhältnismäßig niedrig.

Auch bei dieser Anlagenkonfiguration ist der Methananteil am gesamten CO₂-Äquivalent am größten. Ursache hierfür ist hauptsächlich die Fermentation mit Leckagen in der Gärsubstrataufgabe, Durchführungen im Gärbehälter und der Lagerung der Gärprodukte, Tabelle 4.5. Die zweitgrößte Quelle ist der Verbrennungsmotor des BHKW.

Tabelle 4.5 – Methanemission der Anlage mit 30 Vol.-% Wasserstoff über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.)

	Menge [g/kWh]	Anteil [%]
Fermentation	2,2	66,8
BHKW	1,5	31,6

Tabelle 4.6 – Lachgasemission der Anlage mit 30 Vol.-% Wasserstoff über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.)

	Menge [mg/kWh]	Anteil [%]
Getreideanbau	118	71,6
N – Düngerproduktion	45	27,5

Durch die magere Abstimmung der Motoren und die Schwierigkeit der Umsetzung von Methan in Oxidationskatalysatoren bleibt im Abgasstrom des BHKW stets eine relevante Menge an unverbranntem Biogas zurück. Lediglich eine thermische Nachverbrennung könnte dies reduzieren, allerdings mit höheren Kohlenstoffmonoxid- und Stickoxidemissionen.

Allerdings stößt die Beimischung von Wasserstoff zum Biogas an Grenzen. Diese werden durch die Forderung nach einem zuverlässigen und wartungsarmen Motorbetrieb sowie durch den eventuellen Anstieg der Stickoxidemissionen durch die höhere Verbrennungstemperatur verursacht.

Die Mengen an Lachgasemissionen sind im Vergleich zu Kohlenstoffdioxid und Methan gering, Tabelle 4.6. Allerdings unterliegen diese Werte einem Wichtungsfaktor von 265. Der Ursprung ist der Anbau des Getreides und die Herstellung des Stickstoffdüngers. Im Boden wird durch Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen Lachgas als Zwischenprodukt gebildet und teilweise freigesetzt. Die Prozesse erfolgen durch Bakterien in der oberen Bodenzone bei geringem Sauerstoffpartialdruck und einer Stickstoffdüngung. Somit erfolgt durch die bewirtschafteten Flächen eine direkte Emission von Lachgas. [131] Die restlichen 0,9% teilen sich in viele Einzelemissionen auf. Diese entstammen hauptsächlich der Produktion der weiteren Düngemittel. Allerdings werden diese auf Grund der marginalen Anteile nicht weiter diskutiert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz biogener Ersatzbrennstoffe zur Reduktion des Ausstoßes von fossilen Treibhausgasen und von für den menschlichen Organismus schädlichen Bestandteilen bei der motorischen Verbrennung. Als Vertreter der biogenen Brennstoffe wurden die flüssigen Stoffe Ethanol und iso-Butanol und der gasförmige Wasserstoff untersucht.

Die experimentellen Arbeiten zielten auf die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeiten der Ersatzbrennstoffe und des Referenzbrennstoffes iso-Oktan sowie möglicher Gemische ab. Zusätzlich wurde der Einfluss der Temperatur und des Druckes untersucht und mit Hilfe der gewonnenen Daten Reaktionsmechanismen hinsichtlich der Prädiktion des Verbrennungsverhaltens bewertet. Bei dem Reaktionsmechanismus von Olm [70] konnten die experimentellen Ergebnisse bereits zu dessen Optimierung beitragen.

Des Weiteren wurde die Änderung der Abgaszusammensetzung bei verschiedenen Brennstoffzusammensetzungen sowohl am HeatFlux Brenner als auch an einem Versuchsmotor experimentell bestimmt. Für die Ursachenermittlung der geänderten Abgaszusammensetzung wurde die Diskussion der Ergebnisse des Motorenprüfstandes durch eine numerische Simulation begleitet.

Aufbauend auf den motorischen Messungen folgte die Erstellung einer Lebenszyklusanalyse für Biogasanlagen mit Direktverstromung durch Blockheizkraftwerke, um den ökologischen Nutzen des Einsatzes von biogenem Wasserstoff herauszuarbeiten. Dabei wurden vom Bau der Anlage über die Brennstoffherstellung bis zur Produktion der elektrischen Energie die Änderungen der Emissionen der drei langlebigen Treibhausgase (CO_2 , CH_4 , und N_2O) bei unterschiedlichen Wasserstoffanteilen bewertet.

Laminare Brenngeschwindigkeit

Es findet sich in der Literatur nur eine geringe Anzahl experimenteller Daten zur laminaren Brenngeschwindigkeit für die Mechanismenentwicklung der Brennstoffe iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol [8]. Insbesondere sind keine Messungen für iso-Butanol unter Druck verfügbar [9]. Daher wurden die verbrennungstechnischen Eigenschaften dieser Brennstoffe am HeatFlux Brenner und in der Kugelbrennkammer bestimmt. Der Einsatz beider Methoden erlaubte erstens die Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen und zweitens die Ermittlung der Brenngeschwindigkeit unter erhöhtem Druck. Neben diesen zwei Parametern wurden das Brennstoff-Luftverhältnis und die Brennstoffzusammensetzung variiert. Da die Messunsicherheiten der Brenngeschwindigkeiten in die Mechanismenoptimierung aufgenommen werden können, erfolgte dies für den HeatFlux Brenner sowie die abgeleiteten Parameter für die Temperatur- oder Druckabhängigkeit.

Für die Messungen am HeatFlux Brenner wurde der Versuchsstand für den Betrieb mit flüssigen Brennstoffen adaptiert. Zusätzlich erfolgte eine Teilautomatisierung, um die Anzahl der gewonnenen Daten zu erhöhen. Danach schloss sich die Validierung des Versuchsstandes hinsichtlich der Brennersymmetrie mit Hilfe der Thermographie an. Des Weiteren wurde in einem Ringversuch mit anderen Forschungseinrichtungen unter Federführung der TUBAF eine mittlere Abweichung zwischen den Messergebnissen der Institutionen von üblicherweise unter 1 cm/s ermittelt. Dies bekräftigt die Zuverlässigkeit der Methode als auch des eigenen Versuchsaufbaus. Anschließend wurde der Brenner gemeinsam mit

Literaturdaten für die Validierung der Kugelbrennkammer verwendet. Dadurch konnten die beiden Messmethoden zur Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan, Ethanol und iso-Butanol gegenübergestellt werden. Es zeigte sich im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der eigenen Versuchsaufbauten. Mit Bezug auf die verfügbaren Literaturdaten ergeben sich geringere Werte bei der Verwendung des HeatFlux Brenners. Die resultierenden Abweichungen bei den eigenen Versuchsaufbauten liegen zwischen 0,2 cm/s und 5,4 cm/s. Die mittlere Abweichung liegt bei 1,7 cm/s. Die Ursachen für die unterschiedlichen Messergebnisse konnte bisher nicht abschließend geklärt werden.

Durch den Einsatz der Kugelbrennkammer kann der Parameter β zur Wiedergabe der Brenngeschwindigkeitsabsenkung durch die Druckerhöhung in einem Bereich von 1 bar(a) bis 15 bar(a) bei einer Initialtemperatur von 373 K ermittelt werden. Literaturdaten liegen für Initialdrücke bis zu 10 bar(a) vor. Insgesamt zeigen sich für die drei Brennstoffe β -Bereiche von -0,33 bis -0,22. Ethanol weist bei der Variation des Äquivalenzverhältnisses die größte Spannbreite im Vergleich zu iso-Oktan und iso-Butanol auf. Eine Besonderheit zeigt sich bei einem stöchiometrischen Brennstoff-Luftverhältnis. Hier weisen die drei Brennstoffe ein identisches Druckverhalten auf. Im Vergleich zur Literatur zeigen sich für iso-Oktan und Ethanol höhere Parameter durch die Abdeckung eines weiteren Druckbereiches. Für iso-Butanol bilden die eigenen Parameter die untere Grenze der wenigen verfügbaren Datensätze. Die Parameterbestimmungen bei den Gemischen aus einem Ersatzbrennstoff und der Referenz iso-Oktan zeigen, dass die Druckabhängigkeit aus den Reinstoffen abgeleitet werden kann. Literaturdaten für den Abgleich lagen nicht vor.

Gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen Daten und numerischen Berechnungen sind mit dem Mechanismus von Huang [68] für iso-Oktan und mit dem Mechanismus von Chang [72] für iso-Butanol im gesamten vermessenen Druckbereich möglich. Für Ethanol können die verwendeten Reaktionsmechanismen die Absenkung der Brenngeschwindigkeit und damit den Parameter β nicht abbilden. Für atmosphärische Berechnungen zeigt der Mechanismus von Olm [70] eine gute Übereinstimmung. Im Fall von Ethanolgemischen gibt der Mechanismus von Zhong [67] den Einfluss der Ethanolzugabe gut wieder, verfehlt dies aber für die Druckerhöhung durch zu niedrige Brenngeschwindigkeiten. Der detaillierte CRECK Mechanismus kann für iso-Butanolgemische genaue Brenngeschwindigkeiten für erhöhte Drücke vorhersagen. Allerdings werden Abweichungen bei atmosphärischem Druck deutlich, die erneut zu geringeren Druckparametern als im Experiment führen. Damit sind die beiden Mechanismen zwar auf mittlere Drücke beschränkt, können aber den gesamten Bereich der möglichen Kombination darstellen. Problematisch könnte die Bestimmung der Brenngeschwindigkeiten bei iso-Butanolgemischen durch die Verwendung des detaillierten CRECK-Mechanismus bezüglich der benötigten Rechenzeiten und Arbeitsspeicheranforderungen werden. Der reduzierte CRECK Mechanismus kann nicht verwendet werden, da er keine iso-Butanolchemie enthält.

Für die Temperaturabhängigkeit der laminaren Brenngeschwindigkeit wurde der Parameter α bestimmt, der analog zum Parameter β Verwendung findet. Im Rahmen der Arbeit erfolgte die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit für Ethanolgemische. Dabei ergeben sich Werte im Bereich von 1,45 und 1,55. Diese werden durch die beiden Mechanismen Zhong und CRECK für Gemische bis 40 Vol.-% Ethanol

im Bereich der experimentellen Unsicherheiten wiedergegeben. Für höhere Bestandteile von Ethanol wird der Parameter α überschätzt.

Abgaszusammensetzung

Unter Nutzung des HeatFlux Brenners und einem höhenvariablen Probegasentnahmesystem war es möglich, den Einfluss der Ethanolbeimischung auf die Hauptspezies im Abgas bei der Verbrennung von iso-Oktan zu untersuchen. Dabei wurden ausgehend von reinem iso-Oktan Reduktionen bei Stickstoffmonoxid und -dioxid gemessen. Je nach Äquivalenzverhältnis werden die Anteile von Stickstoffmonoxid um 30% bis 60% und von Stickstoffdioxid um 15% bis 20% durch eine abgesenkte Verbrennungstemperatur und damit reduziertem thermischen Pfad verringert. Bei der Kohlenstoffdioxidkonzentration kommt es zu einer Zunahme, da ein geringerer Heizwert und ein geringeres C/H-Verhältnis vorliegen.

Motorische Untersuchungen

Als weiterer biogener Brennstoff zur Senkung der Abgasemissionen wurde Wasserstoff in Betracht gezogen und der motorischen Verbrennung von Erdgas in einem 1-Zylindermotor beigemischt. Durch das geringe Verdichtungsverhältnis und die verhältnismäßig späte Zündung kann der Motor mit hohen Wasserstoffquoten unter gleichen Bedingungen eingesetzt werden. Die gemessenen Zielgrößen waren zum einen die Abgaskonzentrationen vor dem Katalysator und zum anderen der elektrische Wirkungsgrad hinter dem Generator und damit hinter der Motorbremse. Die letztgenannten Messungen lassen Rückschlüsse auf die Verbrennung zu. So lassen die Wirkungsgradsteigerungen durch die Wasserstoffzugabe, die je nach Zündsystem bei 4% bis 6% bei 30 Vol.-% Wasserstoff im Brenngas liegen, in Verbindung mit den bekannten Eigenschaften von Wasserstoff vermuten, dass die Umsetzung der Zylinderfüllung beschleunigt wird und höhere Spitzendrücke zu früheren Zeiten bestehen. Bei später Zündung wie im Fall des Versuchsmotors oder schwer entflammaren Gemischen wie beispielsweise bei Biogasmotoren führt dies zu günstigeren Zeitpunkten des Verbrennungsschwerpunktes und damit zu den gemessenen Wirkungsgradsteigerungen.

Gleichzeitig werden die Abgasanteile an Methan reduziert. Bei 30 Vol.-% Wasserstoff und je nach Zündsystem sind Abnahmen von 40% bis 60% zu beobachten. Erstmals wurde der Einfluss der Wasserstoffzugabe auf die Formaldehydkonzentration im Abgas untersucht. Für eine messbare Reduktion ist eine Mindestmenge je nach Zündsystem von 15% bis 20% Wasserstoff notwendig. Danach lässt sich der Ausstoß von Formaldehyd kontinuierlich begrenzen. Am Versuchsmotor ergab sich eine Absenkung von 20% bis 35% bei einer maximalen Zugabe von 30 Vol.-% Wasserstoff, wobei der höhere Wert für die Verwendung der Vorkammerzündkerze gilt.

Die Änderung der Kohlenstoffmonoxidkonzentration durch die Wasserstoffzugabe ist vom Lastzustand bzw. dem Mitteldruck des Motors abhängig. So führen geringe Lasten zunächst zur Erhöhung. Im Fall des verwendeten Motors resultierte die Wasserstoffzugabe in einer Zunahme um ca. 20%. Durch den Anstieg der Wasserstoffanteile über eine kritische Menge hinaus, werden die Emissionen wieder reduziert. Je nach Zündsystem waren die Erhöhung bei 30 Vol.-% Wasserstoff auf 15% oder gar 6% limitierbar. Höhere Wasserstoffanteile würden die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid weiter begünstigen, da mehr OH-Radikale gebildet werden und eine günstigere Gleichgewichtslage vorherrscht, wie die

parallele Simulation der Verbrennung belegt. Zusätzlich erfolgt eine Substitution von Kohlenstoff im Brennstoff.

Die gezeigten Reduktionen und Wirkungsgradverbesserungen beruhen auch auf der Erhöhung der Verbrennungstemperatur. Dies führt zur gesteigerten Bildung von Stickstoffmonoxid. Anhand der Simulation konnte das Zusammenwirken der Entstehungspfade analysiert werden. Dabei zeigt sich, dass zwei Pfade entscheidend sind. Innerhalb der Flammenfront führen die hohen Verbrennungstemperaturen, zur Aktivierung des Zeldovich-Pfades. In der Oxidationszone wird Stickstoffmonoxid größtenteils weiterhin über den Zeldovich-Pfad gebildet, mit zusätzlichen Mengen über den Lachgas-Pfad. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die Gründe für das verstärkte Auftreten von Stickstoffmonoxid nicht in der Erhöhung der Verbrennungstemperatur, sondern in der Verlängerung der Verweilzeit der verbrannten Gase bei höheren Temperaturen im Zylinder durch einen reduzierten Zündverzug liegen.

Zusätzlich war es am Motorprüfstand möglich, verschiedene Zündsysteme hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Verbrennung zu untersuchen. Dabei konnte unter gleichen Motorparametern der in der Literatur fehlende Vergleich zwischen einer Vorkammerzündkerze und einer offenen Hakenzündkerze durchgeführt werden. Durch die Verwendung eines Stationärmotors im Erdgasbetrieb erfolgten die Untersuchungen beim Magerbrennverfahren. Bei den Versuchen zeigt die Vorkammerzündkerze, die standardmäßig im Motor verbaut ist, einen höheren Wirkungsgrad von 27,5% im Vergleich zur offenen Hakenzündkerze mit 26,3%. Dies kann auf die Auslegung der Motor- und Verbrennungsparameter auf diese Zündkerze zurückgeführt werden. Allerdings sind die Emissionen der offenen Zündkerze sowohl vor als auch nach dem Katalysator in fast allen Punkten geringer. Einzige Ausnahme sind die Stickoxide vor dem Katalysator. Diese zeigen keinen Unterschied. Somit erfolgt die Wirkungsgradanhebung zu Lasten der Emissionen, die zum Beispiel bei Methan um den Faktor 1,4 erhöht sind. Dieser eine Freiheitsgrad bei der Auslegung des Motors steht stellvertretend für alle Optimierungsaufgaben am Motor, die entweder ein Wirkungsgrad- oder Emissionsoptimum haben.

Neben den stationären Messungen der vorangegangenen Punkte wurden transiente Untersuchungen bezüglich des Warmlaufs des Motors hinsichtlich der Abgasemissionen durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass die Zündsysteme keinen Einfluss auf den Warmlauf des Motors und des Katalysators haben. In beiden Fällen ist nach ca. einer Minute die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid stabil und weitestgehend unabhängig von dem variierenden Brennstoff-Luftverhältnis. Innerhalb dieser Zeit hat der Katalysator die für die vollständige Oxidation benötigte Temperatur erreicht, sodass die Werte unter 10 ppm Kohlenstoffmonoxid fallen. Methan wiederum bedarf höherer Katalysatortemperaturen, die trotz der motornahen Katalysatorplatzierung ca. fünf Minuten erfordert. Dabei ist die Methanreduktion auf Grund des bei der Magerverbrennung abgesenkten Temperaturniveaus ohnehin beschränkt. Zusätzlich ist eine unmittelbare Kopplung zum Brennstoff-Luftverhältnis zu sehen, sodass bereits kleinere Regelabweichungen zu höheren Emissionen führen. Die Stickoxidemissionen werden ausschließlich durch die Start- und Warmlaufstrategie des Motors bestimmt, da der Oxidationskatalysator bei der Magerverbrennung nicht reduzierend eingreifen kann.

Lebenszyklusanalyse

Die gewonnenen Daten zur Wirkungsgradsteigerung und Abgasreduktion fließen in die Modelle einer Biogasanlage mit Biogas-BHKW ein. Die Wasserstoffproduktion erfolgt entweder über Reformierung,

Elektrolyse oder über die Zerteilung des Fermentationsprozesses und wird ebenfalls mit in die Analyse aufgenommen. Zunächst zeigt sich der Vorteil der drei abgebildeten bestehenden Biogasanlagen gegenüber dem Strommix Deutschlands durch die Reduktion der Treibhausgasemissionen um mindestens 30%. Dabei bewirken größere BHKW durch gesteigerte Wirkungsgrade höhere Einsparungen. Damit dieser Vorteil bestehen bleibt, müssen die Anlagen die Emissionen gemäß neuen gesetzlichen Vorgaben reduzieren. Falls dies über eines der drei Produktionsverfahren in Verbindung mit den Vorteilen bei der motorischen Verbrennung geschehen soll, ist die Elektrolyse auszuschließen. Die anderen beiden Verfahren reduzieren die Treibhausgasemissionen durch die Verwendung bis dahin ungenutzter Energieströme, beispielsweise Abwärme, weiterhin.

Ausblick

In weiterführenden Arbeiten sollte der Grund für die Unterschiede der ermittelten Brenngeschwindigkeiten mit der Kugelbrennkammer und dem HeatFlux Brenner ermittelt werden, die insbesondere in der Literatur stark vertreten sind. Die Untersuchung weiterer Brennstoffe ist mit beiden Versuchsständen möglich, wie z.B. Dimethylether. Die Kugelbrennkammer erlaubt die Ausweitung der Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit für Temperaturen über 373 K.

Eine weitere Ursachenforschung bezüglich des Einflusses von Wasserstoff bei der motorischen Verbrennung sollte mit der bereits vorbereiteten Zylinderdruckindizierung erfolgen. Hiermit können durch die Zylinderdruckverläufe bei unterschiedlichen Wasserstoffanteilen weitere Optimierungspotenziale und Phänomene untersucht werden. Dadurch können Motorparameter und -bauteile hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Abgasemissionen und den Wirkungsgrad im Zusammenspiel mit der Wasserstoffzugabe ermittelt werden. Zusätzlich konnte die Wasserstoffzumischung über die 30% fortgesetzt werden, um z.B. die Reduktion von Formaldehyd zielgerichtet durch innermotorische Maßnahmen zu verfolgen. Allerdings muss der eintretende Leistungsabfall durch die Reduktion des volumetrischen Energiegehalts berücksichtigt werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 – Entwicklung der Anteile der erneuerbaren Energien am Bruttoendenergieverbrauch und aufgeteilt nach Sektoren sowie die vermiedenen Treibhausgase; der Verkehrsanteil ist ohne Land- und Forstwirtschaft, Baugewerbe und Militär [4]	13
Abbildung 1.2 – Übersicht der verschiedenen Nutzungspfade einer Biogasanlage	14
Abbildung 2.1 – Herstellungspfade zur Gewinnung biogener Brennstoffe, aufgeschlüsselt nach Ausgangsstoff und Aufbereitungsprozess	18
Abbildung 2.2 – Massenbezogene Aufteilung der in Deutschland produzierten flüssigen Brennstoffe im Jahr 2017 [16].....	19
Abbildung 3.1 – Ergebnisse einer adiabaten Flammensimulation in Chemkin mit dem GRI-Mech 3.0 [43] für Methan bei 298 K, 1 atm und stöchiometrischem Luftverhältnis in Abhängigkeit zur Eintrittstemperatur (oben) und zum Umgebungsdruck (unten)	24
Abbildung 3.2 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol, iso-Butanol und iso-Oktan bei 373 K und Umgebungsdruck gemessen mit dem Heat Flux Brenner	25
Abbildung 3.3 – Einteilung der Messverfahren für die Bestimmung der laminaren Brenngeschwindigkeit nach [33].....	26
Abbildung 3.4 – Prinzip des Gegenstrombrenners [44].....	27
Abbildung 3.5 – Druckanstieg in der Kugelbrennkammer für verschiedene Luftverhältnisse [36].....	28
Abbildung 3.6 – a und b) Flammenfortschrittsgeschwindigkeit S_b über der Streckung K [49], c) verbliebener Auswertebereich für iso-Butanol bei 373 K, 1 bar(a) und einem Äquivalenzverhältnis von 1,1	29
Abbildung 3.7 – Rohbilder der Flammenausbreitung bei der stöchiometrischen Verbrennung von iso-Butanol bei 373 K und Anfangsdrücken von a) 1 bar(a), b) 5 bar(a), c) 10 bar(a) und d) 15 bar(a).....	30
Abbildung 3.8 – Aufbau des optischen Systems der Kugelbrennkammer mit Schlierenmethode	31
Abbildung 3.9 – Aufbau des HeatFlux-Brenners [59]	32
Abbildung 3.10 – Notwendigen Schritte zur Ermittlung der laminaren Brenngeschwindigkeit mit der Messmethode HeatFlux Brenner am Beispiel Methan bei 298 K, a) Temperaturverteilung der Brennerplatte, b) abgeleitete parabolische Koeffizienten.....	33
Abbildung 3.11 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Methan bei 298 K für Temperaturdifferenzen zwischen Brennerplatte und Gemischtemperatur von 20 K bis 100 K für drei Kraftstoff-Luftverhältnisse a) 0,7; b) 1,0 und c) 1,4 sowie die visuelle Erscheinung bei 70 K in d)	34
Abbildung 3.12 – a) Thermographische Aufnahme der Brennerplattenbeheizung als Differenzbild zwischen den Aufnahmen mit und ohne Luftdurchfluss bei 100°C Gemischtemperatur und 70 K Plattendifferenz, $\epsilon = 0,72$; b) Temperaturverlauf derselben thermographischen Messung entlang des horizontalen und vertikalen Durchmessers bei der Messung mit Luftdurchfluss	35

Abbildung 3.13 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Methan bei 298 K (a), Ethanol bei 318 K (b) und Methanol bei 318 K (c) gemessen mit dem HeatFlux Brenner und 1 atm	45
Abbildung 3.14 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan (a) und Ethanol (b) gemessen mit dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu den Mechanismen von Zhong [67] und Saxena [69] und Literaturwerten von Dirrenberger [62], Huang [76], Kelley [77], Lipzig [78], Davis [79], Bradley [80], Konnov [81] und Egolfopolous [82] bei 298 K und 1 atm	47
Abbildung 3.15 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan (a), Ethanol (b) und iso-Butanol (c) gemessen mit Kugelbrennkammer (CV) und HeatFlux Brenner (HF) im Vergleich zu Literaturwerten [83,84] bei 373 K und 1 atm	48
Abbildung 3.16 – Laminare Brenngeschwindigkeit der Reinstoffe im Vergleich, gemessen mit dem HeatFlux Brenner bei 373 K und 1 atm	51
Abbildung 3.17 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von Huang [68] und Zhong [67] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b)	52
Abbildung 3.18 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von Saxena [69] und Olm [70] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b)	54
Abbildung 3.19 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Butanol gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von CRECK [71] und Chang [72] bei 373 K über dem Äquivalenzverhältnis (a) und über dem Initialdruck (b).....	55
Abbildung 3.20 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Gemischen aus Ethanol und iso-Oktan sowie iso-Butanol und iso-Oktan gemessen mit dem HeatFlux Brenner bei 373 K, Stöchiometrie und 1 atm	57
Abbildung 3.21 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol/iso-Oktan Gemischen gemessen mit dem HeatFlux Brenner (HF) und der Kugelbrennkammer (CV) im Vergleich zu den Ergebnissen des Mechanismus von Zhong [67] bei 373 K, Stöchiometrie und verschiedenen Initialdrücken	58
Abbildung 3.22 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Oktan/iso-Butanol Gemischen gemessen mit der Kugelbrennkammer und dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu numerischen Simulationen mit dem CRECK Mechanismus [71] bei Äquivalenzverhältnissen von 0,9 (a); 1,0 (b) und 1,1 (c) und einer Initialtemperatur von 373 K.....	59
Abbildung 3.23 – Laminare Brenngeschwindigkeit von Ethanol/iso-Oktan Gemischen gemessen mit dem HeatFlux Brenner im Vergleich zu den Ergebnissen des Mechanismus von Zhong [67] und der analytischen Gleichung von Broustail [90] bei Stöchiometrie und verschiedenen Temperaturen und atmosphärischem Druck.....	62
Abbildung 3.24 – a) HeatFlux Brenner mit Entnahmesystem bestehend aus Quarzglassonde (blau), Wärmeübertrager (rot) und Filter (gelb), b) Entnahmesonde beeinflusst die Flammenfront bei Unterschreitung eines kritischen Abstandes	65

Abbildung 3.25 – Radiale Profile der Stickoxidkonzentration am HeatFlux Brenner einer Methanflamme bei Stöchiometrie und zwei Höhen über dem Brenner (HAB) im Vergleich zu den Literaturdaten von Konnov [94].....	65
Abbildung 3.26 – Konzentrationsverlauf von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid über der Höhe über dem Brenner (HAB) bei der vorgemischten Verbrennung von iso-Oktan und Ethanol und deren Gemische bei einem Äquivalenzverhältnis von 0,9 gemessen am HeatFlux Brenner	66
Abbildung 3.27 – Konzentrationsverläufe von Stickstoffmonoxid und -dioxid über der Höhe über dem Brenner (HAB) bei der vorgemischten Verbrennung von iso-Oktan und Ethanol und deren Gemische bei einem Äquivalenzverhältnis von 1,0 gemessen am HeatFlux Brenner	67
Abbildung 4.1 – Einteilung der BHKW für Biogas- und Erdgasbetrieb.....	72
Abbildung 4.2 – Wirkungsgradvergleich der beiden gängigen Brennverfahren von Großmotoren [112]	73
Abbildung 4.3 – Fließschema der BHKW-Prüfstände einschließlich hydraulischer Anschlüsse	74
Abbildung 4.4 – Unterbringung des Brennstoffvorrates, der Wärmesenke und der beiden BHKW in einem 15“-Container; das linke BHKW ist das Heizölaggregat ohne Schallisolierung und das rechte BHKW ist der Versuchsträger für diese Arbeit	75
Abbildung 4.5 – Kolben des Ottomotors mit Ablagerung nach Einsatz (links) und im Neuzustand (rechts).....	76
Abbildung 4.6 – BHKW1 ohne Schallschutzdämmung mit Abgasmesspunkt.....	77
Abbildung 4.7 – Hauptkomponenten des verwendeten FTIR [119].....	78
Abbildung 4.8 – Zeitlicher Konzentrationsverlauf von Formaldehyd, Methan und Sauerstoff beim Kaltstart des BHKW mit Vorkammerzündkerze vor dem Katalysator	84
Abbildung 4.9 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung der Hauptspezies bei Kaltstart des BHKW mit Vorkammerzündkerze vor dem Katalysator	85
Abbildung 4.10 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung von Formaldehyd, Methan, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Sauerstoff bei Kaltstart des BHKW mit offener Hakenzündkerze nach dem Katalysator	86
Abbildung 4.11 – Zeitliche Konzentrationsentwicklung von Stickoxiden und Sauerstoff bei Kaltstart des BHKW mit offener Hakenzündkerze nach dem Katalysator.....	86
Abbildung 4.12 – Emissionen von Methan und Kohlenstoffdioxid sowie das Kraftstoff-Luftverhältnis und der elektrische Wirkungsgrad des Gasotto-BHKW mit offener Hakenzündkerze (oben) und originaler Vorkammerzündkerze (unten) normiert auf 5% Restsauerstoff und trockenem Abgas.....	88
Abbildung 4.13 – Emissionen von Stickoxiden, Formaldehyd und Kohlenstoffmonoxid des Versuchs-BHKW mit offener Hakenzündkerze (oben) und originaler Vorkammerzündkerze (unten) normiert auf 5% Restsauerstoff und trockenem Abgas	89

Abbildung 4.14 – PlugFlow Reaktor Simulation der Zylinderfüllung zum Zeitpunkt des Zünd-OT in a) reinen Erdgas-Betrieb und mit b) 30% Wasserstoffzumischung berechnet mit dem GRI-Mech3.0	92
Abbildung 4.15 – Absolute Produktionsraten für Stickstoffmonoxid für den reinen Erdgasbetrieb am Punkt a) der geringsten thermischen Stickstoffmonoxidbildung, b) dem maximalen Temperaturgradienten und c) in der Oxidationszone	92
Abbildung 4.16 – Molanteile von Stickstoff- und Kohlenstoffmonoxid, die Reaktorendtemperaturen und die Anteile des Zeldovich-Stickstoffmonoxids an der gesamten Stickstoffmonoxidbildung am Austritt des PlugFlow Reaktors mit steigendem Wasserstoffanteil	93
Abbildung 4.17 – Verlauf von den Hydroxyl- a) und Hydroperoxyl-Radikalen b) sowie von Kohlenstoffmonoxid c) und -dioxid d) bei der PlugFlow-Reaktorsimulation mit reinem Erdgas ▲ und 30% Wasserstoffzumischung ■ aufgetragen über die Verweilzeit.....	95
Abbildung 4.18 – Messung des Anteils an Kohlenstoffmonoxid im Abgas eines Verbrennungsmotors bei variierendem Wasserstoffanteil und Mitteldruck [103].....	96
Abbildung 4.19 – Biogasanlage der Agrargenossenschaft Clausnitz mit 75 kW(el) in der Gesamtansicht und einer Detailaufnahme des BHKW.....	99
Abbildung 4.20 – Übersicht der Stoff- und Energieströme der Modelle für die Wasserstoffproduktion	100
Abbildung 4.21 – Emissionen in CO ₂ -Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der drei Biogasanlagen (links) sowie die Erweiterung der Anlagen mit den drei Technologien für eine Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-%	102
Abbildung 4.22 – Emissionen in CO ₂ -Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der kleinsten Biogasanlage mit 75 kW(el) bei einer Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-%	103
Abbildung 4.23 – Emissionen in CO ₂ -Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen der mittleren Biogasanlage mit 180 kW(el) bei einer Wasserstoffzugabe von 10 Vol.-% bis 30 Vol.-% ...	104
Abbildung 4.24 – Emissionen der Referenzanlagen, der Best-Practice Anlagen in CO ₂ -Äquivalent und aufgeschlüsselt nach den Einzelemissionen im Vergleich zu anderen Technologien.....	104

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1 – Zusammenstellung der wesentlichen Abgasgrenzwerte für Motoren mit Biogas (BG) und mit flüssigen Brennstoffen (FB), die Werte der BImSchV beziehen sich auf Neuanlagen, im Vergleich zu Daten des LfULG [6,7] und eigenen Messungen	14
Tabelle 2.1 – Chemische und verbrennungstechnische Eigenschaften der untersuchten Brennstoffe unter Normbedingungen	21
Tabelle 3.1 – Kombinierte Standardmessunsicherheit der Alkoholanteile in den untersuchten Gemischen ($k=2$)	37
Tabelle 3.2 – Übersicht der eingesetzten Reaktionsmechanismen für die jeweiligen Brennstoffe mit der Anzahl der Spezies und Reaktionen	42
Tabelle 3.3 – Parameter β für iso-Oktan mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit dem Mechanismus von Huang bei 373 K	53
Tabelle 3.4 – Parameter β für Ethanol mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit dem Mechanismus von Saxena bei 373 K	55
Tabelle 3.5 – Parameter β für iso-Butanol mit den entsprechenden Randbedingungen abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer, der Literatur sowie aus Simulationen mit den Mechanismen von CRECK und Chang bei 373 K	56
Tabelle 3.6 – Parameter β für iso-Oktan/iso-Butanolgemische abgeleitet aus Messungen mit der Kugelbrennkammer und dem HeatFlux Brenner sowie aus Simulationen mit dem CRECK Mechanismus bei 373 K	60
Tabelle 3.7 – Parameter α für den Temperaturbereich von 298 K bis 373 K für die Reinstoffe Ethanol und iso-Oktan und deren Gemische bei einem stöchiometrischem Brennstoff-Luftverhältnis und atmosphärischem Druck im Vergleich mit den numerischen Ergebnissen der Mechanismen Zhong und CRECK und Literaturdaten	63
Tabelle 3.8 – Notwendige Brennstoffströme und resultierende laminare Brenngeschwindigkeiten zur Stabilisierung der untersuchten Flammen der flüssigen Brennstoffe unter adiabaten Zuständen am HeatFlux Brenner bei 298 K	64
Tabelle 4.1 – Abgaskonzentrationen, umgerechnet auf trockenes Abgas mit 5 Vol.-% O_2 und $0^\circ C$, des Erdgas-BHKW im Nennbetrieb in Volumen- sowie Massenkonzentration vor und nach dem Katalysator im Vergleich zu Messungen an Biogasanlagen (BGA) nach dem Katalysator sowie mit den Grenzwerten der 44. BImSchV für den Brennstoff Erdgas	80
Tabelle 4.2 – Abgaskonzentrationen (trocken, 5 Vol.-% O_2 , $0^\circ C$) der beiden Zündkerzenarten im Vollastbetrieb vor und nach dem Katalysator	81

Tabelle 4.3 – Wichtungsfaktoren für die Berechnung des Treibhausgaspotentials für verschiedene Gase und deren Lebensdauer in der Atmosphäre nach dem IPCC Annual Report 5 für die Zeiträume 20 Jahre und 100 Jahre [126].....	98
Tabelle 4.4 – Kohlenstoffdioxidemission der Anlage mit 30 Vol.-% H ₂ über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.).....	105
Tabelle 4.5 – Methanemission der Anlage mit 30 Vol.-% Wasserstoff über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.).....	105
Tabelle 4.6 – Lachgasemission der Anlage mit 30 Vol.-% Wasserstoff über die Hydrolyse bei der Anlage mit 344 kW(el.).....	106

Literaturverzeichnis

- [1] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (1996): Bericht der Bundesregierung zum Jahresgutachten 1995, Welt im Wandel: Wege zur Lösung globaler Umweltprobleme des wissenschaftlichen Beirates der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, Bundestagsdrucksache 13/5146, [online], Zugriff am 27.01.2019. <http://dip21.bundestag.de/dip21/btd/13/051/1305146.pdf>.
- [2] Amt für Veröffentlichungen (2009): Entscheidung Nr. 406/2009/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 über die Anstrengungen der Mitgliedstaaten zur Reduktion ihrer Treibhausgasemissionen mit Blick auf die Erfüllung der Verpflichtungen der Gemeinschaft zur Reduktion der Treibhausgasemissionen bis 2020. [online], Zugriff am 04.03.2019. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009D0406&from=EN>.
- [3] Deutsches Biomasseforschungszentrum (Hrsg.) (2019): DBFZ Report Nr. 11. Monitoring Biokraftstoffsektor. 4. Auflage: DBFZ Leipzig. ISBN 978-3-946629-36-8. [online] Zugriff am 04.03.2019. https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen /DBFZ_Reports/DBFZ_Report_11_4.pdf.
- [4] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi): Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland, Februar 2019 [online], Zugriff am 04.05.2019. Verfügbar unter: <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2019.pdf>.
- [5] Die Bundesregierung (2019): Abschlussbericht der Kohlekommission. Der Einstieg in den Kohleausstieg [online], Zugriff am 23.07.2019. <https://www.bundesregierung.de/breg-de/aktuelles/der-einstieg-in-den-kohleausstieg-1574264>.
- [6] Neumann, T.; Hofmann, U. (2009): Abschlussbericht Studie zu Maßnahmen zur Minderung von Formaldehydemissionen an mit Biogas betriebenen BHKW. In: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Hrsg.): Formaldehydemissionen aus Biogas-BHKW. Heft 8/2009. Dresden. 1-118. [online], Zugriff am 17.09.2019. <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/15136/documents/18214>.
- [7] Neumann, T.; Beer, V.; Wledwitschka, H. (2010): Ermittlung der optimalen Wartungsintervalle und Wartungsschritte für die in Sachsen am häufigsten eingesetzten BHKW-Motoren-Spezifikationen – Zusätzliche Ermittlung der Formaldehydemissionen aus BHKW-Motoren, die über Abgasreinigungsanlagen verfügen. In: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (Hrsg.): Biogas-BHKW: Einflussparameter auf die Formaldehydemissionen. Heft 16/2010. Dresden. 2-90. [online], Zugriff am 17.09.2019. <https://publikationen.sachsen.de/bdb/artikel/14941/documents/17912>.
- [8] Sarathy, S.M.; Farooq, A.; Kalghatgi, G.T. (2018): Recent progress in gasoline surrogate fuels. In: Progress in Energy and Combustion Science 65, 67-108.
- [9] Konnov, A.A.; Mohammad, A.; Kishore, V.R.; Kim, N.I.; Prathap, C.; Kumar S. (2018): A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures. In: Progress in Energy and Combustion Science 68, 197-267.

- [10] Mühlenhoff, J. (2013): Reststoffe für Bioenergie nutzen. Potenziale, Mobilisierung und Umweltbilanz. Berlin: Zentral- und Landesbibliothek Berlin; ZLB. Senatsbibliothek. Online verfügbar unter https://unendlichvielenergie.de/media/file/165.64_Renews_Spezial_Reststoffe_fuer_Bioenergie_nutzen_apr13.pdf.
- [11] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (2018): Rohstoffmonitoring Holz. Daten und Botschaften, [online], Zugriff am 04.03.2019. Verfügbar unter: https://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Handout_Rohstoffmonitoring_Holz_Web_neu.pdf.
- [12] Mantau, U.; Döring, P.; Weimar, H.; Glasenapp, S. (Hg.) (2018): Rohstoffmonitoring Holz. Mengemäßige Erfassung und Bilanzierung der Holzverwendung in Deutschland. Gülzow-Prüzen: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Schriftenreihe nachwachsende Rohstoffe, 38). Online verfügbar unter <https://edocs.tib.eu/files/e01fn18/1029673020.pdf>.
- [13] Hülsken, C. (2018): Energiepflanzen. Vielfältiges Potential vom Feld. [online], Zugriff am 23.07.2019. https://www.unendlichvielenergie.de/media/file/3001.AEE_85_Renews_Spezial_Energiepflanzen_Jan19.pdf.
- [14] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (2018): Landwirtschaft verstehen. Fakten und Hintergründe. [online], Zugriff am 23.07.2019. http://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/Landwirtschaft-verstehen.pdf?__blob=publicationFile.
- [15] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (2018): Anbau und Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland, Abschlussbericht. [online], Zugriff am 04.03.2019. <https://fnr.de/fileadmin/fnr/pdf/mediathek/22004416.pdf>.
- [16] Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) (2018): Evaluations- und Erfahrungsbericht für das Jahr 2017. Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung, Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung [online], Zugriff am 23.07.2019. https://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/DE/Publikationen/KlimaEnergie/Evaluationsbericht_2017.pdf?__blob=publicationFile&v=2.
- [17] Aral Aktiengesellschaft (2019): Hydrierte Pflanzenöle. [online], Zugriff am 29.05.2019. <https://www.aral.de/de/forschung/zukunft/dieselmotortreibstoff/hydrierte-pflanzenoele.html>.
- [18] Butamax® Advanced Biofuels LLC (2019): About Butamax. [online], Zugriff am 04.03.2019. Verfügbar unter: <http://www.butamax.com/contact.aspx>.
- [19] Bundesnetzagentur für Elektrizität, Gas, Telekommunikation, Post und Eisenbahnen (2019): Monitoringbericht 2018 [online], Zugriff am 17.09.2019. https://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen_Institutionen/DatenaustauschundMonitoring/Monitoring/Monitoringberichte/Monitoring_Berichte_node.html.
- [20] Bundesministerium für Bildung und Forschung (2018): Erneuerbare Energien vielfältig nutzen. Öffentlicher Statusbericht des Kopernikus-Projektes P2X: Erforschung, Validierung und Implementierung von Power-to-X-Konzepten [online], Zugriff am: 23.07.2019. https://www.kopernikusprojekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/7F303328A9E9482FE0539A695E86CE15/live/document/Statusbericht_April2018.pdf.
- [21] Schwarze, Konstantin (2019): Persönliches Gespräch mit Mitarbeiter von Sunfire am 14.06.2018 zu den HydrogenDays in Prag.
- [22] ONTRAS Gastransport GmbH (2019): Informationen über Gasbeschaffungen mit Orientierungswerte Monatsmittel. Leipzig.

- [23] Linstrom, P.J.; Mallard, W.G. (Hrsg.) (2019): NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, [online], Zugriff am: 19.09.2019. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [24] Bronkhorst High-Tech B.V. (2019): Fluidat® on the Net. [online], Zugriff am: 19.09.2019. <https://fluidat.com>
- [25] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (2019): GESTIS_Stoffdatenbank [online], Zugriff am: 19.09.2019. gestis.itrust.de
- [26] Feng, H.; Zhang, J.; Wang, X.; Lee, T.H. (2018): Analysis of auto-ignition characteristics of low-alcohol/ iso -octane blends using combined chemical kinetics mechanisms. *Fuel* 234, 836-849.
- [27] Yuan, H.; Yang, Y.; Brear, M.J.; Foong, T.M.; Anderson, J.E. (2017): Optimal octane number correlations for mixtures of toluene reference fuels (TRFs) and ethanol. *Fuel* 188, 408-417.
- [28] Li, X.; Guan, C.; Yang, K.; Cheung, C.S.; Huang, Z. (2019): Impact of lower and higher alcohol additions to diesel on the combustion and emissions of a direct-injection diesel engine. *Environmental Science and Pollution Research* 26 (20). 21001-21012.
- [29] Xia, Q.; Wang, K.; Han, Z.; Tian, W. (2019): A comparative study of combustion and emission characteristics of butanol isomers on a diesel engine with dual fuel butanol isomers/diesel compound combustion. *Fuel* 254, 115581.
- [30] Baloo, M.; Dariani, B.M.; Akhlaghi, M.; Chitsaz, I. (2015): Effect of iso-octane/methane blend on laminar burning velocity and flame instability, *Fuel* 144, 264-273.
- [31] Wang, J.; Wei, Z.; Zhang, M.; Huang, Z. (2014): A review of engine application and fundamental study on turbulent premixed combustion of hydrogen enriched natural gas. *Science China Technological Sciences* 57 (3). 445-451.
- [32] Joos, F. (2006): Technische Verbrennung. Verbrennungstechnik, Verbrennungsmodellierung, Emissionen: mit 65 Tabellen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [33] Peters, N. (2006): Turbulent combustion. 4. print. with corr. Cambridge: Cambridge Univ. Press (Cambridge monographs on mechanics).
- [34] Goswami, A.; Derks, S.C.R.; Coumans, K.; Slikker, W.J.; de Andrade Oliveira, M.H.; Bastiaans, R.J.M.; Luijten, C.C.M.; de Goey, L.P.H.; Konnov, A.A. (2013): The effect of elevated pressures on the laminar burning velocity of methane+air mixtures. *Combustion and Flame* 160 (9), 1627-1635.
- [35] Konnov, A.A. (2010): The effect of temperature on the adiabatic laminar burning velocities of CH₄-air and H₂-air flames. *Fuel* 89 (9), 2211-2216.
- [36] Beeckmann, J.; Cai, L.; Pitsch, H. (2014): Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure. In: *Fuel* 117, 340-350.
- [37] Burke, Michael P.; Chen, Zheng; Ju, Yiguang; Dryer, Frederick L. (2009): Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames. In: *Combustion and Flame* 156 (4), 771-779.
- [38] Chen, Z. (2015): On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames. Methane/air at normal temperature and pressure. *Combustion and Flame* 162 (6), 2442-2453.

- [39] Hyvönen, J.J. (2001): Experimentelle und numerische Untersuchung magerer Methan-Hochdruckverbrennung unter Mikrogravitation. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation.
- [40] Reaction Design (2015): ANSYS Chemkin Theory Manual 17.0 (15151). San Diego.
- [41] Kee, R.J.; Coltrin, M.E.; Glarborg (2003): Chemically Reacting Flow: Theory and Practice. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons.
- [42] Kuo, K.K. (2005): Principles of combustion. 2. ed. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons.
- [43] Smith, G.P.; Golden, D.M.; Frenklach, M.; Moriarty, N.W.; Eiteneer, B.; Goldenberg, M.; Bowman, C.T.; Hanson, R.K.; Song, S.; Gardiner, W.C. Jr.; Lissianski, V.V.; Qin, Z. (2019): Gri-Mech 3.0 [online], Zugriff am 20.09.2019. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- [44] Egolfopoulos, F.N.; Hansen, N.; Ju, Y.; Kohse-Höinghaus, K.; Law, C.K.; Qi, F. (2014): Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry. In: Progress in Energy and Combustion Science 43, 36-67.
- [45] Li, B.; Zhang, H.; Egolfopoulos, F. N. (2014): Laminar flame propagation of atmospheric iso-cetane/air and decalin/air mixtures. In: Combustion and Flame 161 (1), 154-161.
- [46] Günther, R. (1974): Verbrennung und Feuerungen, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [47] Ronney, P.; Sivashinsky G. (1989): A theoretical study of propagation and extinction of nonsteady spherical flame fronts. In: SIAM Journal on Applied Mathematics 49 (4), 1029-1046.
- [48] Jayachandran, J.; Zhao, R.; Egolfopoulos, F.N. (2014): Determination of laminar flame speeds using stagnation and spherically expanding flames. Molecular transport and radiation effects. In: Combustion and Flame 161 (9), 2305-2316.
- [49] Kelley, A.P.; Law, C.K. (2009): Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames. In: Combustion and Flame 156 (9), 1844-1851.
- [50] Coronel, S.; Bitter, N.; Thomas, V.; Mével, R.; Shepherd, J.S. (2014): Non-linear extrapolation of laminar flame properties from spherically expanding flames. In: Spring Meeting, Western States Section of the Combustion Institute, California Institute of Technology, March 24-25 2014. Paper 087LF-0020.
- [51] De Goey, L.P.H.; van Maaren, A.; Quax, R.M. (1993): Stabilization of Adiabatic Premixed Laminar Flames on a Flat Flame Burner. In: Combustion Science and Technology 92 (1-3), 201-207.
- [52] Botha, J.P.; Spalding, D.B. (1954): The laminar flame speed of propane/air mixtures with heat extraction from the flame. In: Proceedings of the Royal Society A 225 (1160), 71-95.
- [53] Alekseev, V.A.; Naucler, J.D.; Christensen, M.; Nilsson, E.J.K.; Volkov, E.N.; de Goey, L.P.H.; Konnov, A.A. (2016): Experimental Uncertainties of the Heat Flux Method for Measuring Burning Velocities. In: Combustion Science and Technology 188 (6), 853-894.
- [54] Van Maaren, A.; de Goey, L.P.H. (1994): Laser doppler thermometry in flat flames. In: Combustion Science and Technology 99, 105-118.
- [55] Halter, F.; Tahtouh, T.; Mounaïm-Rousselle, C. (2010): Nonlinear effects of stretch on the flame front propagation. In: Combustion and Flame 157 (10), 1825-1832.
- [56] Goswami, M. Mayuri (2014): Laminar burning velocities at elevated pressures using the heat flux method. Technische Universiteit Eindhoven, Dissertation.

- [57] Goswami, M.; Bastiaans, R.J.M.; de Goey, L.P.H.; Konnov, A.A. (2016): Experimental and modelling study of the effect of elevated pressure on ethane and propane flames. In: *Fuel* 166, 410-418.
- [58] Van Maaren, A. (1994): One-step chemical reaction parameters for premixed laminar flames. TU Eindhoven, Dissertation.
- [59] Hermanns, R. (2007): Laminar burning velocities of methane-hydrogen-air mixtures. TU Eindhoven, Dissertation.
- [60] Bosschaart, K.J. (2002): Analysis of the Heat Flux method for measuring burning velocities. TU Eindhoven, Dissertation.
- [61] Bosschaart, K.J.; de Goey, L.P.H. (2004): The laminar burning velocity of flames propagating in mixtures of hydrocarbons and air measured with the heat flux method. In: *Combustion and Flame*, Volume 136 (3), 261-269.
- [62] Dirrenberger, P.; Glaude, P.A.; Bounaceur, R.; Le Gall, H.; Pires da Cruz, A.; Konnov, A.A.; Battin-Leclerc, F. (2014): Laminar burning velocity of gasolines with addition of ethanol. In: *Fuel* 115, 162-169.
- [63] De Goey, L.P.H.; van Maaren, A.; Quax, R.M. (1993): Stabilization of adiabatic premixed laminar flames on a flat flame burner. In: *Combustion Science and Technology* 92 (1-3), 201-207.
- [64] Joint Committee for Guides in Metrology (2008): JCGM 100:2008 - Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [65] Kee, R.J.; Coltrin, M.E.; Glarborg, P. (2003): *Chemically Reacting Flow: Theory & Practice*. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons.
- [66] Dinkelacker, F. (2016): Kurzlehrgang Verbrennungstechnik. Chemische Reaktionen, Zündprozesse, Schadstoffe. 26.-29. September 2016, Karlsruhe.
- [67] Zhong, B. J.; Zheng, D. (2013): Chemical kinetic mechanism of a three-component fuel composed of iso-octane/n-heptane/ethanol. *Combustion Science and Technology* 185 (4), 627-644.
- [68] Huang, C.; Golovitchev, V.; Lipatnikov, A. (2010): Chemical model of gasoline-ethanol blends for internal combustion engine applications. SAE Technical Paper No. 2010-01-0543.
- [69] Saxena, P.; Williams, F. A. (2007): Numerical and experimental studies of ethanol flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31 (1), 1149-1156.
- [70] Olm, C.; Varga, T.; Valkó, É.; Hartl, S.; Hasse, C.; Turányi, T. (2016): Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach. In: *International Journal of Chemical Kinetics* 48 (8), 423-441.
- [71] Frassoldati, A.; Grana, R.; Faravelli, T.; Ranzi, E.; Oßwald, P.; Kohse-Höinghaus, K. (2012): Detailed kinetic modeling of the combustion of the four butanol isomers in premixed low-pressure flames. *Combustion and Flame* 159 (7), 2295-2311.
- [72] Chang, Y.; Jia, M.; Xiao, J.; Li, Y.; Fan, W.; Xie, M. (2016): Construction of a skeletal mechanism for butanol isomers based on the decoupling methodology. In: *Energy Conversion and Management* 128 (2016), 250-260.
- [73] Marinov, N.M. (1999): A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics* 31 (3), 183-220.

- [74] Turányi, T.; Tomalin, A.S. (2014): Analysis of kinetic reaction mechanisms. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [75] Voss, S.; Konnov, A.A.; Alekseev, V.A.; Rau, F.; Haas-Wittmüß, R.; Hermanns, R.T.E.; Volkov, E.; de Goey, L.P.H. (2014): Laminar burning velocities of methane, methanol and ethanol: A comparative study made with four Heat Flux burner setups. In: 35th International Symposium on Combustion, WIP-Poster, San Francisco, U.S.A.
- [76] Huang, Y.; Sung, C.J.; Eng, J.A. (2004): Laminar flame speeds of primary reference fuels and reformer gas mixtures. *Combustion and Flame* 139, 239-251.
- [77] Kelley, A.P.; Liu, W.; Xin, Y.X.; Smallbone, A.J.; Law, C.K. (2011): Laminar flame speeds, non-premixed stagnation ignition, and reduced mechanisms in the oxidation of iso-octane. *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 501-508.
- [78] van Lipzig, J.P.J.; Nilsson, E.J.K.; de Goey, L.P.H.; Konnov, A.A. (2011): Laminar burning velocities of n-heptane, iso-octane, ethanol and their binary and tertiary mixtures. In: *Fuel* 90, 2773-2781.
- [79] Davis, S.G.; Law, C. K. (1998): Laminar flame speeds and oxidation kinetics of iso-octane-air and n-heptane-air flames. *Symposium (international) on combustion* 27, 521-527.
- [80] Bradley, D.; Lawes, M.; Mansour, M.S. (2009): Explosion bomb measurements of ethanol-air laminar gaseous flame characteristics at pressures up to 1.4 mpa. In: *Combustion and Flame*, 156, 1462-1470.
- [81] Konnov, A.A.; Meuwissen, R.J.; de Goey, L.P.H. (2011): The temperature dependence of the laminar burning velocity of ethanol flames. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 33, 1011-1019.
- [82] Egolfopoulos, F.N.; Du, D.X.; Law, C.K. (1992): A study on ethanol oxidation kinetics in laminar premixed flames, flow reactors, and shock tubes. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 24, 833-841.
- [83] Varea, E.; Modica, V.; Renou, B.; Boukhalfa, A.M. (2013): Pressure effects on laminar burning velocities and Markstein lengths for Isooctane–Ethanol–Air mixtures. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 735-744.
- [84] Knorsch, T.; Zackel, A.; Mamaikin, D.; Zigan, L.; Wensing, M. (2014): Comparison of different gasoline alternative fuels in terms of laminar burning velocity at increased gas temperatures and exhaust gas recirculation rates. In: *Energy and Fuels* 28 (2), 1446-1452.
- [85] Naucrér, J.D.; Nilsson, E.J.; Konnov, A.A. (2015): Laminar burning velocity of nitromethane + air flames: A comparison of flat and spherical flames. In: *Combustion and Flame*, 162 (10), 3803-3809.
- [86] Marshall, S.P.; Taylor, S.; Stone, C.R.; Davies, T.J.; Cracknell, R.F. (2011): Laminar burning velocity measurements of liquid fuels at elevated pressures and temperatures with combustion residuals. In: *Combustion and Flame*, 158 (10), 1920-1932.
- [87] Broustail, G.; Halter, F.; Seers, P.; Moréac, G.; Mounaïm-Rousselle, C. (2013): Experimental determination of laminar burning velocity for butanol/iso-octane and ethanol/iso-octane blends for different initial pressures. In: *Fuel* 106, 310-317.

- [88] Gu, X.; Huang, Z.; Wu, S.; Li, Q. (2010): Laminar burning velocities and flame instabilities of butanol isomers–air mixtures. In: *Combustion and Flame*, 157 (12), 2318-2325.
- [89] Sileghem, L.; Alekseev, V.A.; Vancoillie, J.; Nilsson, E.J.K.; Verhelst, S.; Konnov, A.A. (2014): Laminar burning velocities of primary reference fuels and simple alcohols. In: *Fuel* 115, 32-40.
- [90] Broustail, G.; Seers, P.; Halter, F.; Moréac, G.; Mounaïm-Rousselle, C. (2011): Experimental determination of laminar burning velocity for butanol and ethanol iso-octane blends. In: *Fuel* 90 (1), 1-6.
- [91] Guiberti, T.F.; Scouflare, P.; Darabiha, N.; Schuller, T.; Labegorre, B. (2013): Measurements in the post-oxidation zone of rich CH₄/O₂/N₂/H₂O premixed flames. In: *Proceedings of the European Combustion Meeting*.
- [92] Li, Q.; Wang, T.; Liu, Y.; Wang, D. (2012): Experimental study and kinetics modeling of partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames. In: *Chemical Engineering Journal* 207-208, 235-244.
- [93] Hansen, N.; Cool, T.A.; Westmoreland, P.R.; Kohse-Höinghaus, K. (2009): Recent contributions of flame-sampling molecular-beam mass spectrometry to a fundamental understanding of combustion chemistry. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 168-191.
- [94] Konnov, A.A.; Dyakov, I.V.; De Ruyck, J. (2001): Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in methane-air flames. In: *Combustion Science and Technology* 169, 127-153.
- [95] Dyakov, I.V.; De Ruyck, J.; Konnov, A.A. (2007): Probe sampling measurements and modeling of nitric oxide formation in ethane + air flames. In: *Fuel* 86, 98-105.
- [96] Fristrom, R.M. (1975): Flame sampling for mass spectrometry. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 16, 15-32.
- [97] Sobolev, G.K. (1958): High-temperature oxidation and burning of carbon monoxide, Symposium (International) on Combustion, Volume 7 (1), 386-391.
- [98] Broustail, G.; Halter, F.; Seers, P.; Moréac, G.; MounaimRousselle, C. (2012): Comparison of regulated and non-regulated pollutants with iso-octane/butanol and iso-octane/ethanol blends in a port-fuel injection spark-ignition engine. In: *Fuel* 94, 251-261.
- [99] Yan, F.; Xu, L.; Wang, Y. (2018): Application of hydrogen enriched natural gas in spark ignition IC engines: from fundamental fuel properties to engine performances and emissions In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 Part 1, 1457-1488.
- [100] Bhasker, J.P.; Porpatham, E. (2017): Effects of compression ratio and hydrogen addition on lean combustion characteristics and emission formation in a Compressed Natural Gas fuelled spark ignition engine In: *Fuel* 208, 260-270.
- [101] Kahraman, N.; Çeper, B.; Akansu, S.O.; Aydin, K. (2009): Investigation of combustion characteristics and emissions in a spark-ignition engine fuelled with natural gas–hydrogen blends In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2) 1026-1034.
- [102] Huang, Z.; Wang, J.; Liu, B.; Zeng, K.; Yu, J.; Jiang, D. (2007): Combustion characteristics of a direct-injection engine fueled with natural gas–hydrogen blends under different ignition timings. In: *Fuel* 86 (3) 381-387.

- [103] Sagar, S.M.V.; Agarwal, A.K. (2018): Knocking behavior and emission characteristics of a port fuel injected hydrogen enriched compressed natural gas fueled spark ignition engine. In: Applied Thermal Engineering 141, S. 42-50.
- [104] Nadaleti, W.C.; Przybyla, G.; Vieira, B.; Leandro, D.; Gadotti, G.; Quadro, M.; Kunde, É; Correa, L.; Andrezza, R.; Castro, A. (2018): Efficiency and pollutant emissions of an SI engine using biogas-hydrogen fuel blends: BIO60, BIO95, H2OBIO60 and H2OBIO95. In: International Journal of Hydrogen Energy 43 (14), 7190-7200.
- [105] Jeong, C.; Kim, T.; Lee, K.; Song, S.; Chun, K.M. (2009): Generating efficiency and emissions of a spark-ignition gas engine generator fuelled with biogas–hydrogen blends. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (23), 9620-9627.
- [106] Park, C.; Park, S.; Lee, Y.; Kim, C.; Lee, S.; Moriyoshi, Y. (2011): Performance and emission characteristics of a SI engine fueled by low calorific biogas blended with hydrogen. In: International Journal of Hydrogen Energy 36 (16), 10080-10088.
- [107] Porpatham, E.; Ramesh, A.; Nagalingam, B. (2007): Effect of hydrogen addition on the performance of a biogas fuelled spark ignition engine. In: International Journal of Hydrogen Energy 32 (12), 2057-2065.
- [108] Verma, S.; Das, L.M.; Kaushik, S.C.; Tyagi, S.K. (2018): An experimental investigation of exergetic performance and emission characteristics of hydrogen supplemented biogas-diesel dual fuel engine. In: International Journal of Hydrogen Energy 43 (4), 2452-2468.
- [109] Verhelst, S.; Maeschalck, P.; Rombaut, N.; Sierens, R. (2009): Efficiency comparison between hydrogen and gasoline, on a bi-fuel hydrogen/gasoline engine. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (5) 2504-2510.
- [110] Ji, C.; Wang, S. (2009): Effect of hydrogen addition on combustion and emissions performance of a spark ignition gasoline engine at lean conditions. In: International Journal of Hydrogen Energy 34 (18) 7823-7834.
- [111] Vavra, J.; Bortel, I.; Takats, M. (2019): A Dual Fuel Hydrogen - Diesel compression ignition engine and its potential application in road transport. In: SAE Technical Paper 2019-01-0564.
- [112] Merker, G.P.; Teichmann, R. (Hg.) (2014): Grundlagen Verbrennungsmotoren. Funktionsweise, Simulation, Messtechnik. 7., vollst. überarb. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg (ATZ/MTZ-Fachbuch).
- [113] INNIO GmbH & Co OG (2019): Datenblatt Jenbacher J920 FleXtra [online], Zugriff am 02.10.2019. <https://www.innio.com/de/produkte/jenbacher/j920-flextra>.
- [114] Colorado, A.; McDonell, V.; Samuelsen, S. (2017): Direct emissions of nitrous oxide from combustion of gaseous fuels. In: International Journal of Hydrogen Energy 42 (1) 711-719.
- [115] Hecker, Frank (2019): Persönliches Gespräch mit Servicetechniker von SenerTec am 09.10.2019, Freiberg.
- [116] Rolls-Royce Power Systems AG (2020): Datenblätter Biogas-BHKW [online], Zugriff am 01.05.2020. <https://www.mtu-solutions.com/eu/de/products/power-generation-products-list.html>
- [117] MAN Truck & Bus SE (2020): Datenblatt MAN-Gasmotor E3268 [online], Zugriff am 01.05.2020. <https://www.engines.man.eu/global/de/power/energieerzeuger-gas/im-fokus/E3268.html>

- [118] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. (2010): Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [119] Gasmet Technologies GmbH (2019): Datenblatt DX4000 FTIR gas analyzer [online], Zugriff am 02.10.2019. <https://www.gasmet.com/wp-content/uploads/2018/01/Gasmet-DX4000-Technical-Data-ID-7087.pdf>
- [120] ABB Automation – Analytical Division (1998): Advance Optima - Module Caldos 17 Service Manual, Frankfurt am Main.
- [121] Hesse (2019): Persönliches Gespräch mit dem Verantwortlichen des Heizkraftwerks der Stadtwerke Freiberg am 03.07.2019, Freiberg.
- [122] Roppertz, Andreas (2019): Persönliches Gespräch mit dem ehemaligen Leiter der Abteilung Forschung und Entwicklung von Emission Partner GmbH & Co. KG am 20.08.2019, Freiberg.
- [123] Dias, V.; Duynslaegher, C.; Contino, F.; Vandooren, J.; Jeanmart, H. (2012): Experimental and modeling study of formaldehyde combustion in flames. In: Combustion and Flame 159 (5) 1814-1820.
- [124] Olm, C.; Varga, T.; Valkó, É.; Curran, H.J.; Turányi, T. (2017): Uncertainty quantification of a newly optimized methanol and formaldehyde combustion mechanism. In: Combustion and Flame 186 45-64.
- [125] Purohit, A.L.; Nalbandyan, A; Chime, A.H.; Malte, P.C.; Novosselov, I.V. (2018): Role of NNH in Low-NOx hydrogen combustion. In: WSS/CI Spring Meeting, March 25-27, 2018.
- [126] Pachauri, R.K.; Meyer, L.A. (2014): Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, IPCC.
- [127] Detzel, A.; Böß, A. (2006): Ökobilanzieller Vergleich von Getränkekartons und PET-Einwegflaschen. Endbericht. Heidelberg: Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH.
- [128] Klöpffer, W.; Grahl, B. (2014): Life Cycle Assessment (LCA): A Guide to Best Practice. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [129] Guinée, J. (Ed.) (2002): Handbook on life cycle assessment. Operational guide to the ISO. Springer, Dordrecht Boston: Kluwer Academic Publishers.
- [130] Top Agrar Online (2010): Biogas: Methanverluste durch Leckagen. [online], Zugriff am 29.05.2019. <https://www.topagrar.com/energie/news/biogas-methanverluste-durch-leckagen-9555078.html>.
- [131] Amelung, W.; Hippmann, G.; Gauer, J.; Scheffer, F.; Blume, H.P.; Gaiser, T.; Schachtschabel, P.; Stoppe, N.; Fleige, H.; Bruhn, S.; Horn, R.; Kandeler, E.; Tippkötter, R.; Knabner, I.; Welp, G.; Kretschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.M. (2018): Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Berlin: Springer Spektrum.

Anhang

A.1. Inputfile PlugFlow Reaktor Simulation

```
! problem type definition
!
ENRG ! Solve Gas Energy Equation
MOMEN ON ! Turn on Momentum Equation
PLUG ! Plug Flow Reactor
RTIME ON ! Turn on Residence Time Calculation
!
! physical property
!
!Surface_Temperature ! Surface Temperature Same as Gas Temperature
EGRR 0.0 ! EGR Rate
EQUI 0.588 ! Equivalence Ratio
HTC 0.022825073 ! Heat Transfer Coefficient (cal/cm2-K-sec)
PRES 17.764614 ! Pressure (atm)
TAMB 353.0 ! Ambient Temperature (K)
TEMP 1300.0 ! Temperature (K)
VEL 743.0 ! Axial Velocity (cm/sec)
VIS 0.0 ! Mixture Viscosity at Inlet (g/cm-sec)
!
! reactor dimension definition
!
DIAM 9.0 ! Diameter (cm)
XEND 1.5 ! Ending Axial Position (cm)
XSTR 0.0 ! Starting Axial Position (cm)
!
! species property
!
CPROD CO2 ! Complete-Combustion Products
CPROD H2O ! Complete-Combustion Products
CPROD N2 ! Complete-Combustion Products
FUEL CH4 0.7 ! Fuel Fraction of Total Fuel Species (mole fraction)
FUEL H2 0.3 ! Fuel Fraction of Total Fuel Species (mole fraction)
OXID N2 0.79 ! Oxidizer Fraction of Total Oxidizer Species (mole fraction)
OXID O2 0.21 ! Oxidizer Fraction of Total Oxidizer Species (mole fraction)
!
! solver control
!
ACHG 0.0 ! Maximum Absolute Change in Site Fractions
```

```

ADAP ! Save Additional Adaptive Points
ATLS 1.0E-6 ! Sensitivity Absolute Tolerance
ATOL 1.0E-11 ! Absolute Tolerance
MAXIT 4 ! Maximum Number of Iterations
PSV 1.0E-8 ! Scaling Factor for Relaxing Surface Equations (cm/sec)
RCHG 1.0E-6 ! Maximum Relative Change in Site Fractions
RTLS 0.0001 ! Sensitivity Relative Tolerance
RTOL 1.0E-9 ! Relative Tolerance
TSTP 1.0 ! Initial Integration Step (cm)
!
! output control and other misc. property
!
GFAC 1.0 ! Gas Reaction Rate Multiplier
END
    
```

A.2. Absolute Produktionsraten für CO2 in Ergänzung zu Kapitel 4.4.4

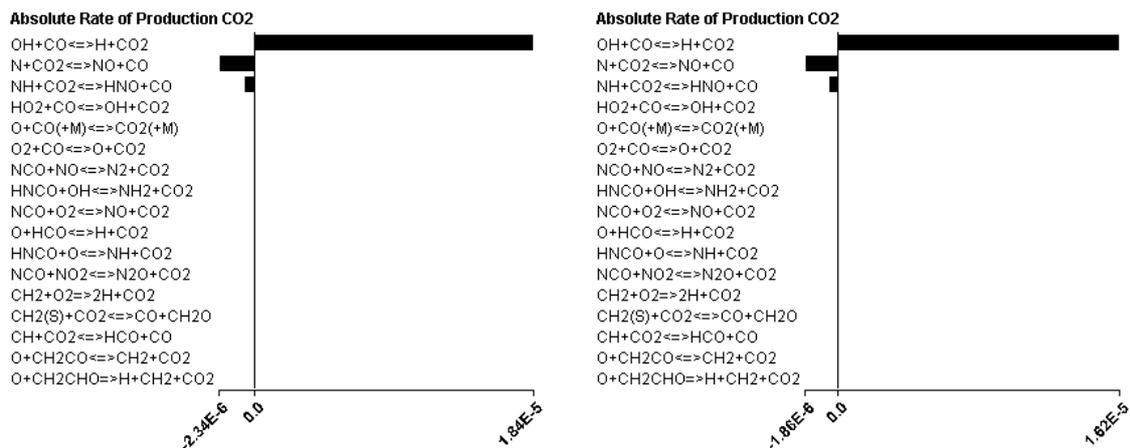


Abbildung 0.1 – Absolute Produktionsraten für CO2 in der Oxidationszone bei gleicher Temperatur von 2449 K bei reinem Erdgasbetrieb (links) und 30% Wasserstoff (rechts)

A.3. Messunsicherheit des HeatFlux-Brenners ausformuliert

$$u_{v_g} = \sqrt{\left(\frac{\partial v_g}{\partial \dot{m}_F}\right)^2 u_{\dot{m}_F}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial \dot{V}_{Air}}\right)^2 u_{\dot{V}_{Air}}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial T_T}\right)^2 u_{T_T}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial p_T}\right)^2 u_{p_T}^2 + \left(\frac{\partial v_g}{\partial d}\right)^2 u_d^2}$$

$$= \frac{4}{\pi d^2} \frac{T_T p_N}{T_N p_T} \sqrt{\left(\frac{V_m}{M}\right)^2 u_{\dot{m}_F}^2 + u_{\dot{V}_{Air}}^2 + \left(\frac{1}{T_T} \left(\dot{m}_F * \frac{V_m}{M} + \dot{V}_{Air}\right)\right)^2 u_{T_T}^2 + \left(-\frac{1}{p_T} * \left(\dot{m}_F * \frac{V_m}{M} + \dot{V}_{Air}\right)\right)^2 u_{p_T}^2 + \left(-\frac{2}{d} * \left(\dot{m}_F * \frac{V_m}{M} + \dot{V}_{Air}\right)\right)^2 u_d^2}$$

A.4. Detaillierte Druckuntersuchungen mit dem CRECK Mechanismus in Ergänzung zu Kapitel 3.6.2

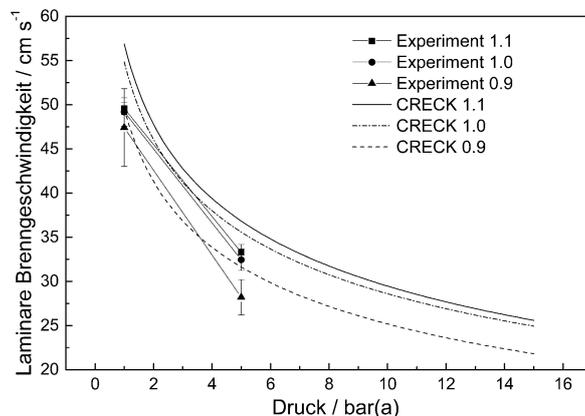


Abbildung 0.2 – Laminare Brenngeschwindigkeit von iso-Butanol gemessen mit der Kugelbrennkammer im Vergleich zu numerischen Simulationen mit den Mechanismen von CRECK [71] bei 373 K über dem Initialdruck

A.5. Abweichungen in Ergänzung zu Kapitel 3.6.3

Tabelle 0.1 – Abweichungen zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan/Ethanol Gemischen zwischen dem Mechanismus von CRECK und Experimenten

Vol.-%	298 K	323 K	348 K	373 K	Max	Mittel
0	0,7	1,8	1,8	1,4		
10	0,3	0,9	1,3	0,6		
25	0,2	0,5	0,4	0,1		
40	0,8	0,2	0,0	0,8	1,87	0,87
65	1,0	1,0	1,2	1,1		
85	1,9	1,0	1,1	1,6		
100	0,3	0,9	1,2	0,2		

Tabelle 0.2 – Abweichungen zwischen der laminaren Brenngeschwindigkeiten von iso-Oktan/Ethanol Gemischen zwischen dem Mechanismus von Zhong und Experimenten

Vol.-%	298 K	323 K	348 K	373 K	Max	Mittel
0	0,9	0,0	0,3	1,3		
10	0,8	0,5	0,4	1,2		
25	1,0	0,4	0,7	1,6		
40	1,1	0,6	0,5	1,7	2,76	1,09
65	0,9	0,9	1,2	1,0		
85	1,9	1,1	1,1	1,9		
100	2,3	1,3	1,2	2,8		

A.6. β Parameter für Ethanol- und iso-Butanolgemische in Ergänzung zu Kapitel 3.6.3

Tabelle 0.3 – Experimentell und numerisch bestimmter Parameter β für die Ethanol/iso-Oktan Gemische

Ethanol-ratio	β Parameter	
	Experimente	Zhong
0	-0,25	-0,28
24	-0,26	-0,28
40	-0,24	-0,27
85	-0,25	-0,26
100	-0,25	-0,26

A.7. Weitere Abgasverläufe bei Ethanolbeimischung in Ergänzung zu Kapitel 3.7

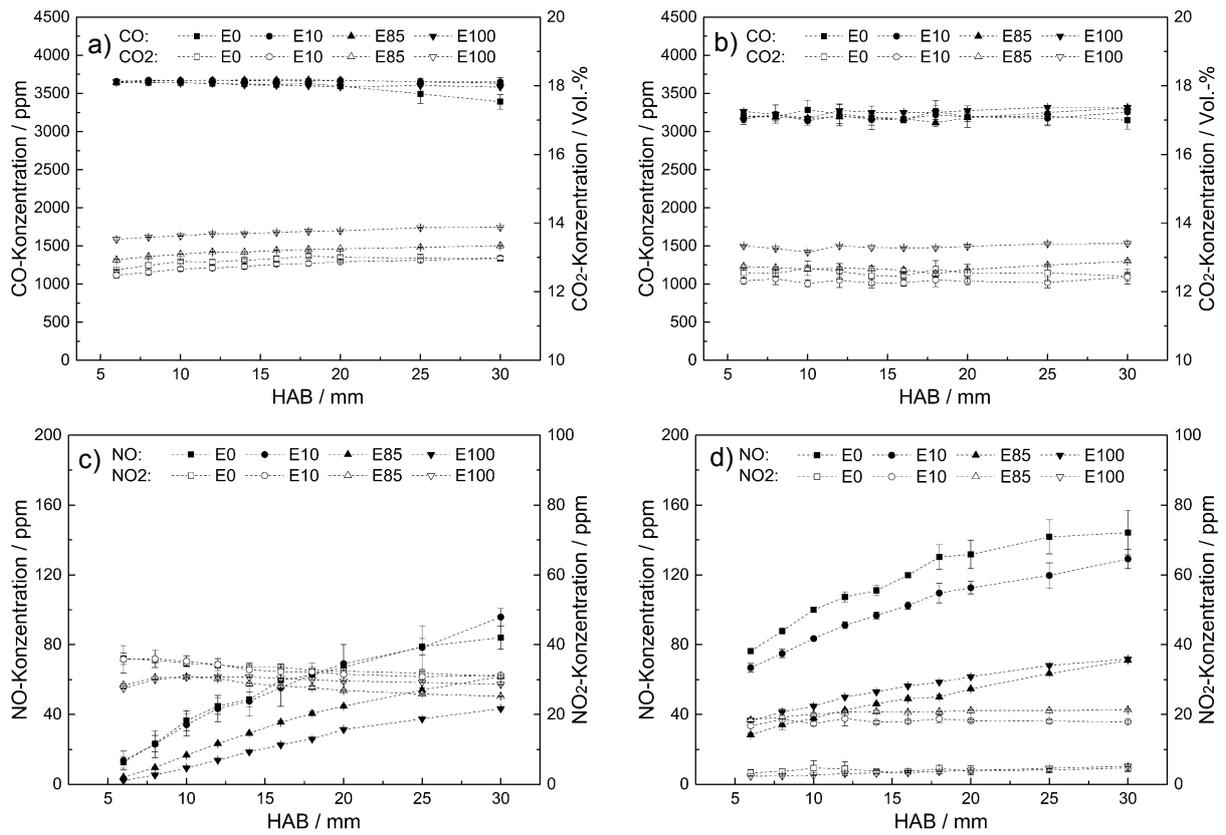


Abbildung 0.3 – Konzentrationsverlauf von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid bei Äquivalenzverhältnissen von 1,0 (a) und 1,1 (b) sowie von Stickstoffmonoxid und -dioxid bei Äquivalenzverhältnissen von 0,9 (c) und 1,1 (d) über der Höhe über dem Brenner (HAB) bei der vorgemischten Verbrennung von iso-Oktan und Ethanol und deren Gemische gemessen am HeatFlux Brenner