

Kurzfassung

Die Welt befindet sich momentan in einem Wandel. Ökologische Aspekte rücken immer weiter in den Fokus, weshalb bisherige technische Lösungen die zukünftigen Anforderungen teilweise nicht mehr erfüllen können. Dies geschieht auch in den Bereichen der Energieumwandlung und der Mobilität. Seit über einem Jahrhundert dominieren Verbrennungsprozesse und Verbrennungsmotoren diese Sektoren. Die zunehmende Regulierung der CO₂-Emissionen zeigt bisherigen Kraftstoffen allerdings ihre Grenzen auf.

Die Beimischung erneuerbarer Biokraftstoffe zu Benzin weist im Hinblick auf diesen Wandel ein enormes Potential auf. Ein bekannter Vertreter dieser erneuerbaren Energieträger ist Ethanol. Dieser wird heute bereits als Beimischung zu Benzin weltweit eingesetzt. Benzin-Mischungen mit hohen Anteilen an Ethanol von über 10 Vol.-% besitzen erhebliche positive Auswirkungen auf die Emissionen und die Effizienz von Verbrennungsmotoren. Der hohe Anteil von Ethanol in Benzin beeinflusst allerdings das zuvor gut verstandene Verdunstungsverhalten von Benzin und erzeugt neue Herausforderungen. Insbesondere die Gemischbildung derartiger Mischungen ist bisher nur unzureichend erforscht. Die Entstehung von komponentenweiser Verdunstung erzeugt eine inhomogene Gemischbildung und beschränkt die Konkurrenzfähigkeit dieser Mischkraftstoffe erheblich.

Im Rahmen dieser Arbeit werden daher die zentralen Fragen zum Auftreten und zur Beeinflussbarkeit der komponentenweisen Verdunstung empirisch untersucht und anschließend diskutiert. Hierfür wird ein Raman-Spektroskopie-Aufbau entwickelt, um erstmals die Gasphase hinter frei fallenden Tropfen quantitativ und stoffselektiv aufzulösen. Untersucht werden binäre Gemische aus den Alkanen Hexan, Octan oder Decan mit Anteilen von jeweils 10 Vol.-%, 50 Vol.-% und 85 Vol.-% Ethanol. Die erzielten Ergebnisse belegen, dass die komponentenweise Verdunstung durch den Mechanismus der oberflächennahen Verarmung einen erheblichen Einfluss auf die stoffliche Zusammensetzung der in die Gasphase überführten Substanzen besitzt. Für die untersuchten Messparameter tritt die komponentenweise Verdunstung für die Gemische Ethanol-Hexan 85/15 Vol.-% und Ethanol-Decan 10/90 Vol.-% auf. Gemische aus Ethanol und Octan, sowie andere Ethanol-Anteile für Mischungen mit Hexan oder Decan weisen keine Hinweise für dessen Auftreten auf. Die Auswahl des Ethanol-Anteils und der Dampfdruck des beigemischten Alkans besitzen einen relevanten Einfluss. Weiterhin wird eine starke Beeinflussbarkeit der stofflichen Zusammensetzung der in die Gasphase überführten Substanzen dokumentiert. Während sich für das Gemisch Ethanol-Hexan 85/15 Vol.-% ein relevanter Einfluss der Tropfenerzeugungsfrequenz, der Tropfenanfangstemperatur und der Tropfenfallstrecke zeigt, ist für das Gemisch Ethanol-Decan 10/90 Vol.-% die Tropfenanfangstemperatur entscheidend. Für beide Gemische wird der Ethanol-Anteil in der Gasphase um bis zu ca. 70 Vol.-% beeinflusst.

Anschließend wird eine Übertragbarkeit der erzielten Erkenntnisse anwendungsorientiert an einem Spray überprüft. Diese Untersuchungen in einer Spraykammer bestätigen eine Übertragbarkeit der erzielten Erkenntnisse zum Auftreten der komponentenweisen Verdunstung. Es zeigt sich zudem eine Beeinflussbarkeit durch die stoffliche Zusammensetzung des Mischkraftstoffs und durch die Kammerinnentemperatur.

Abstract

The world is currently changing and the importance of ecological aspects is growing significantly. For this reason, previous technical solutions may no longer be able to meet future requirements. The same applies to the field of energy conversion and to the mobility sector. These sectors have been dominated by combustion processes and internal combustion engines for over a century. However, conventional fuels are reaching their limits considering the increasingly stricter regulation of CO₂ emissions.

In this context, the admixture of renewable biofuels to gasoline reveals a significant potential. Ethanol is one particularly known representative of these renewable energy sources and the blending of ethanol to gasoline is an already widely spread approach. The major positive impacts on the emissions and the efficiency of internal combustion engines are present for blends with an ethanol content higher than 10 % vol. However, these high ratios of ethanol compromise the previously well understood evaporation behaviour of gasoline and create new challenges. In particular, the mixture formation of these blends is insufficiently researched. The distinct occurrence of component-by-component evaporation causes an inhomogeneous mixture formation. Consequently, the competitiveness of these fuel blends is considerably limited.

In order to meet these challenges, the central questions concerning the occurrence and the influence of the component-by-component evaporation are investigated empirically in this study and the results are discussed subsequently. For this reason, a Raman spectroscopy setup is developed to evaluate the gaseous phase behind free falling droplets quantitatively and to achieve a substance related investigation for the first time. Furthermore, binary blends of ethanol and hexane, octane or decane are applied in mixtures consisting of 10 % vol, 50 % vol and 85 % vol of ethanol in relation to the respective alkane. The results demonstrate that the component-by-component evaporation has a considerable influence on the composition of the substances transferred into the gas phase due to the mechanism of surface near depletion. In this study, the component-by-component evaporation arises for mixtures of ethanol-hexane 85/15 % vol and ethanol-decane 10/90 % vol. Mixtures of ethanol and octane and other investigated ethanol ratios for blends containing hexane or decane show no evidence of its occurrence. The applied ethanol ratio and the vapour pressure of the blended alkane show a relevant influence. In addition, a notable influenceability of the substance composition of the droplet wake is verified. The mixture of ethanol-hexane 85/15 % vol is strongly influenced by the droplet generation frequency, the initial droplet temperature and the droplet falling distance. In contrast to this, the mixture of ethanol-decane 10/90 % vol is decisively affected by the initial droplet temperature. However, the relative ethanol ratio in the gaseous phase is influenced up to approx. 70 % vol for both mixtures.

Subsequently, the transferability of the obtained knowledge is verified by an application-orientated analysis at a spray. These investigations inside a spray chamber validate the transferability regarding the occurrence of the component-by-component evaporation. Furthermore, a strong influenceability of the evaporation behaviour by the substance composition of the mixture and the internal chamber temperature is indicated.

1 Einleitung

Das erwachende globale Bewusstsein für die Umwelt und die steigende Sensibilisierung für den Klimawandel führen momentan zu einem Bestreben, die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern zu reduzieren.

In dieser Hinsicht bietet der Verkehrssektor ein enormes Potential. Energetisch betrachtet entfallen 29,5 % (2016) des Endenergieverbrauchs von Deutschland auf diesen Sektor [1]. Auch heute noch ist der Verkehrssektor von Verbrennungsprozessen dominiert. Im Jahr 2017 entfielen 98,5 % der im Verkehrssektor verwerteten Endenergie auf Verbrennungsprozesse. Hieran besaß die Verbrennung von Mineralölen (Benzin, Diesel, Kerosin usw.) einen Anteil von 95,3 %. Der Anteil von Biokraftstoffen betrug lediglich 4,0 % [2].

Mit der Einführung des weltweit einheitlichen Leichtfahrzeuge-Testverfahren (WLTP) ab dem 1. September 2017 [3–5] und einer zunehmend strikter werdenden Umweltgesetzgebung in diesem Bereich, ist eine Reformierung der Mobilität unvermeidbar geworden. Bisherige Optimierungsmaßnahmen an Verbrennungsmotoren, wie zum Beispiel die Direkteinspritzung, Downsizing (Verschiebung des Lastpunktes bei konstanter Drehzahl zu höheren Lasten; Verkleinerung des Hubraums [6]) oder Downspeeding (Verlängerung der Achsübersetzung des Getriebes bei gleichem Motorhubvolumen; Lastpunktverschiebung [6]) reichen nicht mehr aus, um die gesetzlichen Vorgaben ab dem Jahr 2021 mit maximal 95 g an ausgestoßenem CO₂ pro Kilometer im Flotten-Mittelwert für neu zugelassene Pkw zu erfüllen [7, 8]. Es müssen grundlegende Veränderungen stattfinden, um diesen Vorgaben zu entsprechen.

Dennoch zeigt eine aktuelle Studie [9], dass Verbrennungsmotoren im Verkehrssektor weiterhin unverzichtbar bleiben werden. Im Jahr 2040 besitzen demnach weiterhin 81% der Pkw im Bestand einen Verbrennungsmotor. Vor allem hybriden Antriebssystemen wird hier eine große Bedeutung in der Zukunft zugesprochen. Eine Einhaltung der Emissions-Ziele ist somit nur durch eine intensive Nutzung erneuerbarer Kraftstoffe in Verbindung mit einer symbiotischen Beziehung mit Elektrofahrzeugen durchsetzbar.

In dieser Arbeit stehen die erneuerbaren Kraftstoffe, insbesondere die Beimischung von Bioethanol zu Benzin im Fokus (Im Weiteren wird der Begriff Bioethanol mit Ethanol abgekürzt). Derartige Gemische sind spätestens seit der Einführung von E10-Benzin (10 Vol.-% Ethanol und 90 Vol.-% Benzin) im Jahr 2011 bekannt, doch auch dem Normalbenzin werden bis zu 5 Vol.-% Ethanol zugemischt. Bis zu einem Anteil von 10 Vol.-% an Ethanol in Benzin ist dieses Kraftstoffgemisch in nahezu allen bereits bestehenden modernen Pkw ohne technische Veränderung einsetzbar [10, 11]. Die Vorteile und die Potentiale der Beimischung von Ethanol steigern sich jedoch mit erhöhtem Ethanol-Anteil. Derartige Gemische, wie zum Beispiel E85-Benzin, können in sogenannten Flexible Fuel Vehicles als Kraftstoff eingesetzt werden [12, 13]. In Ländern wie den USA, Brasilien oder Schweden haben diese Fahrzeuge bereits einen großen, teilweise sogar dominierenden Marktanteil, obwohl der Verdunstungsprozess solcher Gemische bisher erst unzureichend verstanden ist [14–20] (In dieser Arbeit wird der Begriff Verdunstung für die beiden physikalisch unterschiedlichen Begriffe verdampfen und verdunsten verwendet).

Reines Benzin besteht aus einer Vielzahl von verschiedenen chemischen Komponenten. Über Jahrzehnte hinweg wurde das Verdunstungsverhalten dieser Komponenten erforscht, um eine homogene Gemischbildung zu erreichen. Diese ist ausschlaggebend für eine emissionsarme und effiziente motorische Verbrennung. Durch die Beimischung biogener Kraftstoffe wie Ethanol wird das Verdunstungsverhalten des Gemisches beeinflusst und es entstehen neue zusätzliche Herausforderungen [21, 22].

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Ethanol unterscheiden sich von den Komponenten in Benzin [22, 23]. Die in Ethanol enthaltene Hydroxylgruppe bildet einen molekularen Dipol, welcher Ethanol hydrophile Eigenschaften verleiht. Der organische Rest des Ethanols bietet dagegen eine begrenzte Mischbarkeit mit lipophilen Substanzen, zu welchen die meisten Komponenten in Benzin gehören. Auch besitzt Ethanol eine erhöhte Verdampfungsenthalpie und Klopffestigkeit im Vergleich zum Mittel der Komponenten in Benzin [21]. Darüber hinaus führt die Beimischung eines Reinstoffes in hohen Anteilen zu einem Gemisch aus mehreren Komponenten mit unterschiedlichen Dampfdrücken zu weiteren Herausforderungen.

Unter gewissen Bedingungen kommt es deshalb zum Auftreten der komponentenweisen Verdunstung. Dieser Mechanismus beschreibt eine Reduzierung des Leichtsieder-Anteils im flüssigen Kraftstoffgemisch während der Verdunstung. Dies führt dazu, dass das in die Dampfphase überführte Kraftstoffgemisch deutlich unterschiedliche stoffliche Zusammensetzungen aufweisen kann. Es resultieren lokale und temporale Gemisch-Inhomogenitäten und es entsteht eine Separation von Ethanol und einem Großteil der Benzinkomponenten. Dieser Effekt verändert sich während der Verdunstung und ist bisher kaum untersucht, besitzt jedoch einen enormen Einfluss auf die motorische Gemischbildung.

Das Erforschen und Verstehen der Prozesse während der Verdunstung von Multikomponenten-Kraftstoffen ist sehr komplex. Die der komponentenweisen Verdunstung zu Grunde liegenden Mechanismen direkt in einem Spray zeit- und substanzabhängig im Detail aufzulösen ist gegenwärtig nicht möglich. Aus diesem Grund wird Grundlagenforschung auf diesem Gebiet an definierten Einzeltropfen oder Tropfenketten unter kontrollierten Bedingungen durchgeführt. Die so erlangten Erkenntnisse werden anschließend auf Sprays übertragen. Um anwendungsorientierte Ergebnisse zu erzielen, welche mit einer Sprayinjektion zu vergleichen sind, weisen untersuchte Tropfen sehr kleine Durchmesser von deutlich unter 100 μm auf. Die Handhabung derart kleiner Tropfen stellt eine weitere Herausforderung dar, vor allem in Anbetracht einer stoffselektiven Untersuchungsmethode der die Tropfen umgebenden Gasphase.

Aus diesem Grund lag der Fokus der bisherigen Forschung in diesem Gebiet auf liegenden oder levitierten Tropfen [24]. Hierbei werden jedoch wichtige Beeinflussungen wie Strömungen um den Tropfen, Fallkräfte, das Entgegenwirken von Oberflächenspannung und Luftdruck sowie kleine Deformationen und Bewegungen an der Tropfenoberfläche durch den relativen Luftstrom außer Acht gelassen. Um die relevanten Vorgänge während der Verdunstung eines Multikomponenten-Gemisches zu verstehen, dürfen diese jedoch nicht vernachlässigt werden.

Die Beimischung von Ethanol zu Benzin bietet sowohl das ökologische als auch das ökonomische Potential, einen wesentlichen Beitrag zur Reformation des Mobilitätssektors beizusteuern

[25, 26]. In der vorliegenden Arbeit wird das Verdunstungsverhalten von Kraftstoffgemischen mit Ethanol erstmals an frei fallenden Tropfen stoffbezogen untersucht. Es wird geklärt, unter welchen Bedingungen die komponentenweise Verdunstung auftritt und welchen Einfluss diese auf die Verdunstung und auf die stofflich getrennte Überführung der Substanzen in die Gasphase besitzt. Weiterhin wird betrachtet, inwiefern dieser Mechanismus durch Veränderung der äußeren Bedingungen zu beeinflussen ist.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand und den geschichtlichen Hintergrund theoretischer und experimenteller Erkenntnisse auf dem Gebiet der Tropfenverdunstung vorgestellt. Weiterhin werden Potentiale und Herausforderungen der Beimischung von Ethanol genauer betrachtet und der auftretende Mechanismus der oberflächennahen Verarmung wird angesprochen. Darauf aufbauend werden in Kapitel 3 wissenschaftliche Fragestellungen und der Aufbau dieser Arbeit erläutert.

2 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzer Überblick über die Entwicklung und die Geschichte der Beimischung von Ethanol zu Benzin und der Forschung auf dem Gebiet der Tropfenverdunstung gegeben. Die aufgezählten Meilensteine besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Ein vollständiger Überblick kann aufgrund der Fülle an Arbeiten und Artikeln in diesem Gebiet nicht gegeben werden. Anschließend werden die Potentiale und Herausforderungen der Beimischung von Ethanol zu Benzin betrachtet. Daraufhin wird auf den Einfluss einer oberflächennahen Verarmung auf die komponentenweise Überführung von Substanzen in die Gasphase eingegangen, bevor eine Übertragung an die Sprayverdunstung und den Sprayzerfall stattfindet.

2.1 Entwicklung und Geschichte des Einsatzes von Ethanol als Kraftstoff und der Forschung im Gebiet der Tropfenverdunstung

Die Idee Ethanol (auch als Ethylalkohol oder Alkohol bezeichnet) als Kraftstoff für Verbrennungsmotoren einzusetzen ist keine Innovation des 21. Jahrhunderts. „Alkohol ist tatsächlich der erste Kraftstoff überhaupt, der im Motorenbau zu Antriebszwecken verwendet wurde“, sagt der Leiter des historischen Archivs von BP/Aral [27]. Bereits Nikolaus August Otto verwendete Alkohol (Kartoffelschnaps) in den Prototypen seiner ersten Motoren in den 1860er Jahren. Dieser Idee eines landwirtschaftlich anbaubaren Kraftstoffes folgte auch Henry Ford. Er vertrat die Meinung, dass Agraralkohol der Treibstoff der Zukunft sei. Auch eines der bedeutendsten Fahrzeuge in der Geschichte der Fahrzeugindustrie, das Model T, war für alkoholische Kraftstoffe geeignet [28]. Dennoch konzipierte er dieses Model, trotz seiner Überzeugung, primär für Benzin [29].

Alkohol konnte zu dieser Zeit nicht mit der hohen Verfügbarkeit und den niedrigen Preisen fossiler Brennstoffe konkurrieren [21]. Dies hat sich aus ökonomischer Sicht bis heute nicht verändert [19, 21, 30]. Ausnahmen stellen Länder dar, in denen die klimatischen Bedingungen oder politische Gegebenheiten den landwirtschaftlich anbaubaren Kraftstoffen einen ökonomischen Vorteil boten. Der technische Fortschritt im Bereich der Herstellung biogener Kraftstoffe und die zunehmende Gewichtung ökologischer Aspekte sind derzeit im Begriff, die Dominanz der fossilen Kraftstoffe herauszufordern.

Der offenkundige Erfolg des Verbrennungsmotors wäre jedoch nicht ohne jahrzehntelange Forschung und Fortschritte bei der innermotorischen Gemischbildung möglich gewesen. Diese beruht für eine Wärmekraftmaschine nach dem Prinzip eines Ottomotors auf der Umwandlung von Wärme in mechanische Energie. Hierfür wird der flüssige Kraftstoff in die Gasphase überführt und verbrannt. Hierbei wird eine homogene Verteilung des Kraftstoffes im Brennraum angestrebt. Allerdings stellt die Gemischbildung einen komplexen Prozess dar. Eine Vielzahl von Parametern und Wechselwirkungen treten auf. Viele gleichzeitig ablaufende Mechanismen mit unterschiedlich starkem Einfluss müssen berücksichtigt werden. Vor allem für Gemische aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten führt dies zu erheblichen Herausforderun-

gen. Bereits im Jahr 1925 führten Stevenson und Stark [31] Experimente durch, um das Verdunstungsverhalten von Benzin zu charakterisieren. Das Ziel war es, eine vollständige Überführung des Kraftstoffs in die Gasphase in Verbrennungsmotoren zu gewährleisten.

Es zeigte sich, dass hierbei vor allem tropfenförmigen Strukturen eine zentrale Rolle zukommt. Schon im Jahre 1938 führte Frössling [32] fundamentale Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Tropfenverdunstung durch. Der technische Fortschritt und Entwicklungen wie die Lasertechnologie, hochempfindliche Kamerasysteme oder leistungsstarke Computer ermöglichten es, die während der Verdunstung und der Gemischbildung ablaufenden Mechanismen detaillierter zu erforschen. Der Einsatz numerischer Simulationen erweiterte die Möglichkeit, die während der Verdunstung ablaufenden Prozesse quantitativ zu beschreiben und vorherzusagen. Da dieses Thema von erheblicher Relevanz ist, wurden in den letzten Jahrzehnten umfangreiche experimentelle und numerische Untersuchungen durchgeführt [33–49]. Diese beschränkte sich zunächst auf Einkomponenten-Gemische [50–52] und wurde später unter anderem von Sazhin et al. [53, 54] auf binäre Gemische [55–60] und Multikomponenten-Gemische [61–67] erweitert. Grundsätzlich besteht bei Untersuchungen in diesen Gebieten eine Kombination aus numerischen Simulationen und experimentellen Validationsdaten [24, 36]. Numerische Simulationen unterliegen stets dem Kompromiss zwischen der Komplexität des vorliegenden Modells und der Recheneffizienz. Aus diesem Grund werden in Simulationen auf Annahmen basierende Vereinfachungen eingesetzt. Häufig angenommene Vereinfachungen sind eine homogene Temperatur innerhalb des Tropfens, eine ideale Kugelform der Tropfen unter der Vernachlässigung von Deformationen aufgrund von Gravitationskräften, die Vernachlässigung von Wärmestrahlung und die Betrachtung der Stoffdiffusion als quasi-stationär [68].

Auch heute noch basieren die meisten in der Verbrennungsforschung eingesetzten Modelle zur Verdunstungsrate auf dem stark vereinfachendem d^2 -Modell [69]. Dieses beschreibt eine lineare Verringerung des Quadrats des Tropfendurchmessers mit der Zeit für Einkomponenten-Tropfen. Die Temperatur wird im gesamten Tropfen als homogen und zeitlich konstant angenommen und gegenseitige Beeinflussungen zwischen mehreren Tropfen werden vernachlässigt. Für Multikomponenten-Gemische werden unter anderem Rapid-Mixing-Modelle und diffusionsbegrenzte Modelle eingesetzt [70]. Diese beziehen den Wärme- und Stofftransport im Tropfen ein. Für das Rapid-Mixing-Modell wird ein unendlich schneller Wärme- und Stofftransport angenommen. Die Temperatur innerhalb des Tropfens wird als homogen, aber zeitlich veränderlich betrachtet. Für das komplexere diffusionsbegrenzte Modell werden Wärmeleitung und Diffusion als alleinige Ursachen für den Stofftransport betrachtet. Die Gültigkeit dieser beiden Modelle ist von den vorliegenden Bedingungen abhängig [70]. Für die Verdunstung von Multikomponenten-Tropfen ist allerdings noch nicht vollkommen verstanden, welche Annahmen gültig sind und welche Gewichtung den jeweiligen Mechanismen während des Verdunstungsprozesses zukommt [66, 68, 69, 71]. Dies kann starke Abweichungen zwischen Vorhersage und realistischen Bedingungen zur Folge haben [71]. Insbesondere für nicht-ideale Multikomponenten-Gemische mit Ethanol ist dieser Sachverhalt noch nicht vollständig erforscht, obwohl Gemische aus Ethanol und Benzin schon weltweit im Einsatz sind [15, 17, 21, 23, 72–74]. Aus