

Innovationsreport 2019

Industrielle Gemeinschaftsforschung

IGF-Forschungsvorhaben 19168 N

Entwicklung eines Brenngaserzeugers aus einer Matrix flüssiger biogener Brennstoffe für gasmotorische BHKW

Laufzeit: 01.01.2017 – 30.09.2019

Beteiligte Forschungsstelle(n):

OWI - Science for Fuels gGmbH Herzogenrath

Zentrum für Brennstoffzellen Technik ZBT GmbH, Duisburg

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Mikroverfahrenstechnik

iuta.de



Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 19168 N

Thema

Entwicklung eines Brenngaserzeugers aus einer Matrix flüssiger biogener Brennstoffe für gasmotorische BHKW

Berichtszeitraum

01.01.2017 bis 30.09.2019

Forschungsvereinigung

IUTA

Forschungseinrichtung(en)

Forschungsstelle 1: Oel-Waerme Institut gGmbH

Forschungsstelle 2: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik ZBT GmbH

Forschungsstelle 3: Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Herzogenrath, 19.02.2020

Benedikt Bender,

Lena Engelmeier,

Manfred Kraut,

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der Forschungseinrichtung(en) Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Inhalt

1.		Then	าล	1
2.		Beric	htszeitraum	1
3.		Forse	chungsvereinigung	1
4.		Forse	chungseinrichtung(en)	1
Nor	nen	klatur		2
0	Eir	leitun	ng, Hintergrund und Ziele des Projekts	2
1	Du	rchge	führte Arbeiten und Ergebnisse	4
1	.1	Mise	cher (KIT)	5
	1.1	.1	Methodenentwicklung Charakterisierung	5
	1.1	.2	Brennstoff / Wasser-Emulsionsuntersuchung	5
	1.1	.3	Zyklonmischer Kopplung Funktionsmuster	8
1	.2	Spra	aydüse (ZBT)	9
	1.2	2.1	Theoretischer Hintergrund	10
	1.2	2.2	Konstruktion der Spraydüse (AP 1.1 bis 1.5)	16
	1.2	2.3	Anlagenkonzept zur Charakterisierung der Düse (AP 1.6)	20
	1.2	2.4	Ergebnisse und Auswertung (AP 1.7)	26
	1.2	2.5	Zusammenfassung und Ausblick	38
1	.3	Ref	ormer (OWI)	40
	1.3	8.1	Datenbasis Brennstoffmatrix (AP 2.1)	43
	1.3	8.2	Entwicklung und Konstruktion des Reformers (AP 2.2 und 2.3)	44
	1.3	8.3	Reformerentwicklung	45
	1.3	8.4	Steuerungsentwicklung, Aufbau und Inbetriebnahme (AP 2.4 bis 2.6)	50
	1.3	8.5	Untersuchung und Funktionsentwicklung des Reformers (AP 2.7)	53
	1.3	8.6	Untersuchung Kopplung (AP 2.7, AP4.2)	60
	1.3	8.7	Zusammenfassung und Ausblick	65
2	Ab	gleich	n zwischen durchgeführten und geplanten Arbeitspaketen	67
3	Ve	rwenc	dung der Zuwendung	68
4	No	twend	digkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	69
5 Erg Anv	Da ebn veno	rstellu isse i dungs	ung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielt insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriell möglichkeiten	en en 69
6	Pla	an zun	n Ergebnistransfer in die Wirtschaft	69

7	Durchführende Forschungsstelle	71
8	Förderhinweis und Danksagung	72
9	Literaturverzeichnis	73

Nomenklatur

Abkürzungen

Kurzform	Beschreibung
EOH	Ethanol
HÖ	Heizöl
HVO	hydriertes Pflanzenöl
RME	Rapsmethylester
SÖ	Sonnenblumenöl
ATR	autotherme Reformierung
DR	Dampfreformierung
S/C	Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis
O/C	Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis
С	Kohlenstoff
0	Sauerstoff
H ₂ O	Wasser
СО	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂	Wasserstoff
CH ₄	Methan

Kleinbuchstaben Symbol	Einheit	Größenbezeichnung
CC	-	Kontraktionskoeffizient
CD	-	Durchflusskoeffizient
C _V	-	Geschwindigkeitskoeffizient
d _{Düse}	m	Düsendurchmesser
d _{Tropfen}	m	Tropfendurchmesser
р	bar	Druck
P _{atm}	bar	Atmosphärendruck
t	S	Zeit

n	
ш	

mol/s

Molstrom

Großbuchstaben						
Symbol	Einheit	Größenbezeichnung				
A _{Düse}	m ²	Querschnittsfläche Düse				
A _{Strahl}	m ²	Querschnittsfläche Strahl				
L _{Düse}	m	Düsenlänge				
L _{Strahl}	m	Strahlzerfallslänge				
Ŵ	kg/s	Massenstrom				
R ₁ , R ₂	m	Konstruktionsradius				
т	°C	Temperatur				
Ϋ́	m³/s	Volumenstrom				
Х	mol-%	Molprozent				

Griechische Buchstaben

Symbol	Einheit	Größenbezeichnung
η	Pa·s	dynamische Viskosität
v	m ² · s ⁻¹	kinematische Viskosität
ρ	kg · m⁻³	Dichte
σ	$N \cdot m^{-1}$	Oberflächenspannung
λ	-	Lambda

Dimensionslose Kennzahlen

Name	Abkürzung	Gleichung
Ohnesorgezahl	Oh	$Re = \frac{v \cdot d_{D\ddot{u}se}}{v}$
Reynoldszahl	Re	We= $\frac{\rho \cdot v^2 \cdot d_{D\ddot{u}se}}{\sigma}$
Weberzahl	We	$Oh=\frac{\eta}{\sqrt{(\sigma \cdot \rho \cdot d_{D\ddot{u}se})}}=\frac{\sqrt{We}}{Re}$

0 Einleitung, Hintergrund und Ziele des Projekts

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Brenngaserzeugers zur Herstellung eines Brenngases aus flüssigen, biogenen Brennstoffen und Brennstoffgemischen. Hierzu zählen unbehandelte biogene Pflanzenöle sowie behandelte Pflanzenöle. Die Brennstoffe werden im Brenngaserzeuger aufbereitet und katalytisch zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser umgewandelt werden.

Die Entwicklung des neuartigen Konzepts zur Brenngaserzeugung soll der hohen Diversität biogener Brennstoffe begegnen, um diese in der Energieversorgung verwenden zu können. Hierzu gehören stationäre sowie instationäre Anwendungen.

Der Einsatz der neuen Technik ermöglicht die Nutzung von verschiedenen flüssigen Brennstoffen in ein und derselben Anlage. Das produzierte Brenngas hat vergleichbare Eigenschaften, auch bei der Produktion aus unterschiedlichen Brennstoffen. Die Nutzung eines Brenngaserzeugers bietet die Möglichkeit, verschiedene Brennstoffe nutzen zu können ohne aufwändige Anpassungs- und Umbauarbeiten an zum Beispiel der Motorentechnik durchführen zu müssen. Hierbei bietet sich vor allem die Nutzung im Bereich der Kraft-Wärme-Kopplung wie in Gasblockheizkraftwerken an.

Die Verwendung von flexiblen Brennstoffgemischen kann bei entsprechendem Handling der Brennstoffe wie Mischung, Zerstäubung und katalytische Umwandlung einen Schlüsselfaktor zur Nutzung flüssiger biogener Brennstoffe darstellen. Dies ermöglicht es die Auswahl an Brennstoffen für die Energieversorgung zu erweitern und flexibel agieren zu können.

Das Schema des Brenngaserzeugers ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Brennstoffe werden im Mikromischer 1 gemischt, im zweiten Mikromischer wird dem Brennstoffgemisch eventuell Wasser beigemischt. Anschließend wird das Gemisch durch den Injektor des ZBT in ein Spray umgewandelt und im Reformer mit Wasser und Luft gemischt und katalytisch umgesetzt. Das Synthesegas kann dann in einem Gasmotor verbrannt werden um Strom und Wärme zu gewinnen. Das heiße Abgas des Motors kann dazu genutzt werden den Reformer zu beheizen um die endothermen Prozesse der Reformierung mit Wärme zu versorgen. Die Einbindung des Brenngaserzeugers ermöglicht es den elektrischen Wirkungsgrad der KWK-Anlage zu erhöhen.



Abbildung 1: Schema des Brenngaserzeugers mit Injektor und vorgeschalteten Mikromischern.

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Die detaillierten Beschreibungen der durchgeführten Arbeiten und der dazugehörigen Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln der jeweiligen Forschungsstellen zu finden. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden als Grundlage verschiedene Brennstoffe ausgewählt, denen ein Potenzial eingeräumt wird in der zukünftigen Energieerzeugung eine wichtige Rolle einzunehmen. Gleichzeitig wurde auf unterschiedliche Eigenschaften der Brennstoffe geachtet, um mögliche Problematiken beim Mischen, Verdüsen oder der Reformierung zu erkennen. Dazu gehören der Sauerstoffgehalt, der Heizwert und die Viskosität.

Das KIT hat erfolgreich einen Zyklonmischer entwickelt und charakterisiert. Mit dem Mischer ist es möglich verschiedene Brennstoffe und Wasser zu mischen. Die Mischung von Wasser in den Brennstoff wurde untersucht aber bei der Kopplung der Funktionsmuster nicht umgesetzt.

Die innovative Spraydüse wurde am ZBT ausgelegt, konstruiert und erfolgreich getestet. Es wurde eine Multihole-Düse entwickelt, die auf einer konventionellen Öldüse basiert. Das Innenleben der Düse wurde ausgetauscht und durch eine Düsenplatte mit einer großen Anzahl an Bohrungen, einem Filter und Dichtungen ersetzt. Somit kann der Strahlzerfall nach Rayleigh für die Erzeugung eines Sprays genutzt werden. Die Entstehung und Eigenschaften des Spraybildes wurden mit verschiedenen Brennstoffen untersucht. Die Ergebnisse der verschiedenen Brennstoffe zeigte, mit einigen Ausnahmen, ein für den Reformer nutzbares Spraybild. Der gekoppelte Betrieb mit dem Mischer des KIT zeigte, dass durch die Mischung verschiedener Brennstoffe das Spraybild und die Nutzbarkeit der Düse für, schwierige Brennstoffe deutlich verbessert werden konnte.

Der Reformer wurde am OWI entwickelt und in einer Einzeluntersuchung getestet. Die Auslegung wurde mit einem Systemmodell und CFD-Simulationen begleitet. Im Reformer wurde sowohl die autotherme Reformierung als auch die Dampfreformierung durchgeführt mit dem Fokus auf die autotherme Reformierung. In Einzeluntersuchungen der Brennstoffe zeigte sich, dass alle ausgewählten Brennstoffe eine gute Eignung zur Reformierung besitzen. Es konnte für alle Brennstoffe ein Synthesegas erzeugt werden, was ungefähr von den Verhältnissen der Eduktkomponenten abhängt. Durchgeführte Gleichgewichtsberechnungen für Heizöl zeigten, dass die Edukte im Katalysator bis ins Gleichgewicht umgesetzt werden. Die Kopplung der Spraydüse des ZBT und des Reformers konnte durchgeführt werden. Es konnten erfolgreich Versuche mit der Kopplung von Spraydüse und Reformer durchgeführt werden.

1.1 Mischer (KIT)

Um das Ziel einer Matrix flüssiger Brennstoffe fossiler und biogener Herkunft zu erzeugen, ist es notwendig, eine möglichst homogene Mischung für das Zerstäubungs-System zu erhalten. Hierfür wurde die bereits vorhandene Erfahrung des IMVT hinsichtlich der Herstellung und Verwendung von Mischern und die Methoden zur Charakterisierung von Mischungen aufgegriffen.

1.1.1 Methodenentwicklung Charakterisierung

1.1.1.1 Villermaux-System

Bezüglich der Charakterisierung der Mischung wurde für die Aufgabenstellung des Mischens von ineinander löslichen Brennstoffen das aus der Literatur bekannte und am Institut etablierte Villermaux-system herangezogen. Da diese Methode die protischen Eigenschaften von wässrigen Lösungen voraussetzt, ist eine direkte Untersuchung der Mischungsqualität und Mischungseigenschaften der zu untersuchenden Brennstoffe kaum geeignet. Um die physikalischen Eigenschaften der Brennstoffe zu modellieren wurde die wässrige Phase durch Zusätze in der Viskosität angepasst.

1.1.1.2 Bromierung

Als weitere Charakterisierungsmethode wurde die Bromierung von Aromaten ausgetestet. Dieses Verfahren benötigt grundsätzlich keine wässrige Phase zur Reaktion. Da die Reaktion nicht radikalisch über eine homolytische Spaltung ablaufen soll, muss das Brommolekül polarisiert werden, um über den elektrophilen Angriff am Aromaten zu reagieren. Die Versuche zeigten, dass das reine Öl nicht in der Lage ist, das Brommolekül so stark zu polarisieren, dass es zur Reaktion kommt. Um diese Polarisation zu erreichen wurde Methanol beigemischt. Jedoch muss hierfür so viel Methanol beigemischt werden, dass sich die Viskosität des Öls sehr stark ändert.

1.1.2 Brennstoff / Wasser-Emulsionsuntersuchung

1.1.2.1 Prüfstand

In Hinsicht auf die Untersuchung von Mischungen von ineinander nicht löslichen Flüssigkeiten, wie Öl und Wasser, wurde Brennstoff mit Wasser emulgiert. Die Zumischung von Wasser zum Brennstoff ist für den Reformierungsprozess erwünscht. Das Mischungsverhältnis von Wasser zu Brennstoff wird für die Untersuchungen der Reformierung angepasst. Die Emulsion aus Brennstoff und Wasser soll so beschaffen sein, dass die Brennstoff-Wasser-Mischung in der neuen Düseneinheit zerstäubt werden kann. Dazu wurde zuerst ein Teststand am IMVT modifiziert, um Brennstoff mit Wasser zu emulgieren. Das Fließbild des Prüfstandes mit den Komponenten und der Sensorik ist in Abbildung 2 dargestellt.



Abbildung 2: Fließbild des Prüfstandes zur Charakterisierung der mit dem Zyklonmischers hergestellten Öl-Wasser-Emulsion.

1.1.2.2 Zyklonmischer

Als Modellbrennstoff wurde zuerst handelsüblicher Diesel zur Herstellung der Emulsionen ausgewählt. Als Emulgiervorrichtung wurde ein Zyklonmischer bestimmt und gefertigt, der für die Durchflüsse von etwa 1 – 10 l/h an Brennstoff und Wasser die Emulsion erzeugen soll. Abbildung 3 stellt auf der linken Seite Simulationsergebnisse des Zyklonmischers zur Mischung von 2 Flüssigkeiten dar, rechts ist der demontierte Zyklonmischer abgebildet. Nach dem Einbau in den Teststand wurden Diesel-Wasser-Emulsionen hergestellt und im Anschluss für die Anwendbarkeit in der neuen Düseneinheit des Zerstäubungssystems untersucht. Hierzu wurde zur Charakterisierung der Emulsionen die Bestimmung der Tropfengrößenverteilung herangezogen. Ein geeignetes Gerät des Herstellers Beckman Coulter zur Messung von Partikel- bzw. Tropfengrößenverteilungen ist am IMVT vorhanden. Die Partikel oder Emulsionen



Abbildung 3: Links sind Simulationsergebnisse zur Vermischung von zwei Flüssigkeiten im Zyklonmischer abgebildet. Rechts ist der demontierte Zyklonmischer zu sehen, welcher in der Versuchsanlage genutzt wird.

werden hierbei in wässriger Phase mit Hilfe der Beugung von Laserlicht vermessen.

1.1.2.3 Versuchsergebnisse

Die Diesel-Wasser-Emulsionen bildeten nach der Herstellung mehrere Phasen aus reinem Dieselöl, Wasser und einer Mischphase aus. Da die zu messende Probe in wässriger Phase verdünnt wird, kann nur eine Öl-in-Wasser Emulsion von der Messung erfasst werden. Eine ganzheitliche Erfassung der Tropfengrößenverteilung der Emulsion aus Diesel und Wasser war somit nicht möglich.

Daraufhin wurden die Emulsionen unter einem am IMVT vorhandenen Stereo-Licht-Mikroskop untersucht. Es zeigte sich, dass die Bestimmung einer Tropfengrößenverteilung unter dem Mikroskop jedoch nur möglich ist, wenn die Emulsionen hinreichend stabil sind, d. h. die Tropfengrößenverteilung sich während der Messung nicht verändert. Durch Zugabe von Emulgatoren zum Dieselöl und Wasser wurden die Emulsionen soweit stabil, dass sich die Tropfen während der Beobachtung unter dem Mikroskop nicht veränderten. Die Öl-Wasser-Emulsion ist in Abbildung 4 unter einem Mikroskop gezeigt



Abbildung 4: Bild der Öl-Wasser Emulsion in mikroskopischer Ansicht.

Mit dieser Methode konnten dann die Diesel-Wasser-Emulsionen bewertet werden, qualitativ in Hinsicht auf die Beurteilung einer Wasser-in-Öl oder Öl-in-Wasser Emulsion und quantitativ in Hinsicht auf die Größe der Einzeltropfen. Dazu musste die Probenvorbereitung zum Mikroskopieren in Hinsicht auf das zu untersuchende Probenvolumen optimiert werden. Bei zu geringer Verdünnung befinden sich mehrere Tropfen übereinander, die dann nicht mehr gezählt und vermessen werden können. Andererseits sind bei zu starker Verdünnung zu wenige Tropfen vorhanden, die sich dann in der kontinuierlichen Phase bewegen.

Um die quantitative Tropfengrößenverteilung durch Messen und Zählen zu bestimmen, wird ein immenser Zeit- und Arbeitsaufwand erforderlich. Schließlich müssen für eine repräsentative Aussage einer Tropfengrößenverteilung der Probe genügend Tropfen ausgezählt und abgemessen werden.

1.1.3 Zyklonmischer Kopplung Funktionsmuster

Mit den qualitativen Erkenntnissen der Herstellung von Diesel-Wasser Emulsionen wurde ein weiterer Zyklonmischer am IMVT gefertigt und dem ZBT zur Verfügung gestellt. Damit auch dort Versuche zum Zerstäuben von Emulsionen durchgeführt werden konnten, stellte das IMVT das Equipment aus Messeinrichtungen und Pumpen aus dem vorhandenen IMVT-Teststand zur Verfügung. Dabei handelte es sich um Coriolis Durchflussmesser, um die Volumenströme der einzelnen Komponenten zu bestimmen und schließlich das Mischungsverhältnis der Komponenten zueinander einzustellen. Zum Fördern der unterschiedlichen Phasen wurden HPLC-Pumpen zur Verfügung gestellt.

1.2 Spraydüse (ZBT)

Eine der Kernkomponenten des Reformers ist die Spraydüse. Über diese müssen die in Kapitel 1.3.1.1 genannten Brennstoffe in so kleine Tropfen zerstäubt werden, dass eine ausreichend schnelle Verdampfung der flüssigen Tropfen gewährleistet wird. In Ölbrennern werden hierfür standardmäßig Dralldruckzerstäuberdüsen eingesetzt, siehe Abbildung 5. Die Kraftstoffzufuhr erfolgt tangential über feine Schlitze des sogenannten Drallkörpers in die Drallkammer, wodurch ein rotierender Hohlkegel entsteht, der sich beim Austritt aus der Düse radial nach außen ausbreitet und eine hohle, konische Lamelle bildet, die in einem gewissen Abstand zur Düse in Tröpfchen zerfällt. Der Sprühwinkelbereich liegt je nach Anwendung bei 30° bis 180° (Lefebvre 2017).



Abbildung 5: Schematische Darstellung des Querschnitts einer Dralldruckzerstäuberdüse nach (Scharf 2012)

Die kleinste kommerziell erhältliche Ölbrennerdüse der Danfoss GmbH mit einem Sprühwinkel von 30° ist für einen Massenstrom von 0,76 kg/h bei einem Düsenvordruck von 7 bar ausgelegt. Wird der Auslegungsdruck von 7 bar unterschritten, kann wie in Abbildung 6a dargestellt, kein Spray mit ausreichend kleinen Tropfen erzeugt werden. Um allerdings den reformerseitig geforderten Massenstrom von 0,5 kg/h (Kapitel 1.3.2.1) zu erreichen, müsste bei Einsatz der genannten Düse ein Vordruck von etwa 3 bar unterschritten werden (Abbildung 6b); ein Vordruck, bei welchem kein Spray mehr erzeugt werden kann. Die kommerziell erhältlichen Düsen sind für den Einsatz im Reformer also nicht geeignet.



Abbildung 6: (a) Spraybilder unter Variation des Düsenvordrucks und (b) Massenstrom abhängig vom Düsenvordruck einer Dralldruckzerstäuberdüse (0,76 kg/h bei 7 bar) der Danfoss GmbH (Spraybilder und Messdaten wurden im Rahmen des Projekts an der ZBT GmbH aufgenommen).

Die Aufgabe am ZBT ist es daher, eine neuartige Spraydüse zu entwickeln, welche auch unter Variation der eingesetzten Brennstoffe und damit unter Variation der vorliegenden Stoffeigenschaften die Erzeugung von Sprays mit einem Tropfendurchmesser < 40 μ m bei Massenströmen < 0,5 kg/h erlaubt. Zusätzlich sollte die Düse eine hohe Modulationsbreite aufweisen.

Im Rahmen dieses Projekts wird eine Spraydüse entwickelt, bei der die Sprayerzeugung auf den Strahlzerfall nach Rayleigh beruht. Die Düsenauslegung (Kapitel 1.2.2) erfolgt unter Berücksichtigung theoretischer Grundlagen sowohl zum Strahlzerfall nach Rayleigh als auch zur Düsenströmung sowie den Stoffeigenschaften der in Frage kommenden Brennstoffe (Kapitel 1.2.1). Zur Charakterisierung der Eigenschaften des mittels der neuartigen Düse erzeugten Sprays (Kapitel 1.2.4) wird eine Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut (Kapitel 1.2.3).

1.2.1 Theoretischer Hintergrund

1.2.1.1 Strahlzerfall nach Rayleigh

Beim Verlassen der Düse zerfällt ein Strahl nach einer gewissen Länge in Tropfen. Die Strahlzerfallslänge wird als die Länge definiert, in welcher der Strahl eine kontinuierliche, ununterbrochene Flüssigkeitssäule bildet (Hiroyasu et al. 1996), bzw. die Länge, bis vom Strahl erste Tropfen abgelöst werden (Lefebvre 2017). Ursache für den Strahlzerfall (die Bildung von Tropfen) sind Anfangsstörungen, die sich in einer Abweichung von der ideal zylindrischen Form des Strahls äußern. Diese Störungen können u.a. durch Schwingungen der Düse, unrunde Austrittsöffnung, Erschütterungen der Versuchsanlage, Staubteilchen oder Luftblasen im Strahl, Wirbelbildung in der Düse oder Einwirkungen der umgebenden Luft verursacht werden. Zu den wichtigsten Formen dieser Störungen zählen achsensymmetrische und einseitig wellenförmige Störungen. Eine Kombination aus Grenzflächenkräften, aerodynamischen Kräften und Trägheitskräften verstärkt diese Störungen (Wellen oder Oberflächenirregularitäten) und bedingt schließlich den Strahlaufbruch und Strahlzerfall (Haenlein 1931), wobei abhängig von der Strahlgeschwindigkeit folgende vier charakteristische Strahlzerfall und Zerstäubung differenziert werden (siehe Abbildung 7).

Beim Rayleigh Zerfall ist die Relativgeschwindigkeit zur Umgebungsluft so gering, dass aerodynamische Kräfte keinen Einfluss auf den Strahlzerfall ausüben. Allerdings werden radialsymmetrische Wellen durch Interaktion von anfänglichen Störungen und Grenzflächenkräften geformt. Durch die Grenzflächenkräfte wird der Strahl in den Wellentälern (Verjüngungen) der Strahlkontur durch die Oberflächenspannung zunehmend eingeschnürt und zerfällt in Tropfen mit einem Durchmesser von $d_{Tropfen} = 1,89 \cdot d_{Düse}$. Bei gleichbleibenden Anfangsstörungen beobachtet Haenlein, dass mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit bis zur Bildung des ersten Tropfens eine gleichbleibende Zeit t benötigt wird. Dadurch nimmt die Strahlzerfallslänge mit zunehmender Geschwindigkeit linear zu. (Haenlein 1931) Grant and Middleman (Lefebvre 2017) schlagen Gl. 1 zur Vorhersage der Strahlzerfallslänge vor.

$$L_{\text{Strahl}} = 19.5 \cdot d_{\text{Düse}} \cdot \text{We}^{0.5} \cdot (1+3 \cdot \text{Oh})^{0.85}$$
 Gl. 1



Abbildung 7: (a) Strahlzerfallsregime und (b) Strahlzerfallslänge abhängig von der Strahlgeschwindigkeit, verändert nach (Haenlein 1931).

Abbildung 8 vergleicht den theoretischen Rayleigh-Zerfall eines Strahles mit einem in der Realität zu beobachtenden Strahlzerfall. Während der Strahl in Bild (a) in gleichmäßige Tropfen zerfällt, entstehen beim Strahl in Bild (b) bei der Abschnürung der Tropfen zusätzlich kleinere, sogenannte Satellitentropfen. Diese können mit den größeren Tropfen agglomerieren. Folglich ist in der Realität eine Tropfengrößenverteilung zu erwarten, die um einen mittleren Tropfendurchmesser streut.



Abbildung 8: Vergleich eines (a) idealisierten und (b) realen Rayleigh-Strahlzerfalls (Lefebvre 2017).

Eine gebräuchliche Methode zur Klassifizierung und damit auch zur Vorhersage der Strahlzerfallsregime stammt von Ohnesorge (Ohnesorge 1936) und beruht auf den dimensionslosen Kennzahlen Reynoldszahl, Weberzahl und Ohnesorgezahl. Die Reynoldszahl nach Gl. 2 ist der Quotient aus Trägheitskraft und Reibungskraft. Die Weberzahl nach Gl. 3 gibt das Verhältnis von deformierender Trägheitskraft zur stabilisierenden Oberflächenkraft an und gilt als Maß für die Stabilität von Flüssigkeitsstrahlen. Wenn die Weberzahl und damit die deformierenden Trägheitskräfte groß gegenüber der Oberflächenkraft sind, ist ein instabiles Strahlverhalten zu erwarten.

Aus diesen beiden Kennzahlen findet Ohnesorge unter Elimination der Geschwindigkeit die Ohnesorgezahl nach Gl. 4. Sie ist ein Verhältnis aus Reibungs- und Oberflächenkraft (Liu 2000). Die Ohnesorgezahl ist nur von den Stoffdaten des Fluids und dem Düsendurchmesser abhängig.

(Ohnesorge 1936) zeigt, dass bei Auftragung von Oh über Re die vier charakteristischen Zerfallsregime durch Geraden negativer Steigung (dOh/dRe < 0) abgegrenzt werden können. Bei konstantem Düsendurchmesser und Fluideigenschaften (Oh = konst.) werden mit zunehmender Strahlgeschwindigkeit der Rayleigh-Zerfall, der erste und zweite windinduzierte Strahlzerfall (Zerwellen) und die Zerstäubung durchlaufen. Die Grenzen zwischen dem Rayleigh-Zerfall und dem Zerwellen sowie dem Zerwellen und Zerstäuben sind nach (Brauer 1971) in Abbildung 9 dargestellt. Zusätzlich ist in dem Ohnesorge-Diagramm die Grenze zwischen Rayleigh Zerfall und Abtropfen abgebildet: wird eine kritische Geschwindigkeit unterschritten, ist die zur Strahlbildung erforderliche zugeführte kinetische Energie zu gering und es kommt zum Abtropfen am Düsenaustritt und nicht zur Strahlbildung. Die Grenze liegt nach (Walzel 1980) bei We > 8 bzw. Oh > $8^{0.5}$ /Re.



Abbildung 9: Ohnesorge-Diagramm nach (Brauer 1971) und (Walzel 1980).

1.2.1.2 Sprayerzeugung aus Multihole-Düsen unter Ausnutzung des Rayleigh Zerfalls

Um den Strahlzerfall nach Rayleigh für die Spraybildung ausnutzen, sind eine Vielzahl an in Tropfen zerfallende Strahlen und damit eine Düsenscheibe mit einer Vielzahl von Düsenbohrungen (= Multihole-Düse) erforderlich. Die Idee dieser Art der Sprayerzeugung ist nicht neu und wurde bspw. bereits von (Brenn et al. 1997; Walzel 1990) untersucht und veröffentlicht.

Folgende Anforderungen werden nach (Brenn 2011) an die Konstruktion einer solchen Multihole-Düse gestellt:

- genaue Platzierung der Düsenlöcher in der Scheibe,
- hohe Wiederholgenauigkeit und Präzision des Durchmessers der Düsenbohrungen,
- axialsymmetrische Geometrie der Bohrung,
- geringer Strömungswiderstand,
- scharfe Kanten an den Ein- und Ausgangsquerschnitten,
- Abstand der Bohrungen zueinander > 5 · d_{Düse}, um eine gegenseitige Beeinflussung der Strahlen zu vermeiden (Walzel 1980),
- Verteilung der Bohrungen so, dass gewünschte räumliche Verteilung erzielt und Koaleszenz stromab der Düse vermieden wird.

1.2.1.3 Düsenströmungen und Verlustkoeffizienten

Abhängig von Düsenform, Rauheit der Düsenwandungen und resultierender Form der Düsenströmung (Kavitation, Hydraulik Flip, ...) entstehen Verluste, die sich bei konstantem Vordruck auf den Durchsatz und auf die tatsächliche Strahlgeschwindigkeit am Düsenaustritt auswirken. Die Verluste werden mit dem Durchflusskoeffizienten c_{D.} dem Produkt aus Geschwindigkeitskoeffizient cv und Kontraktionskoeffizient cc, zusammengefasst. Der Kontraktionskoeffizient c_c berücksichtigt, inwiefern der volle Düsendurchmesser ausgenutzt wird. Bei scharfkantigem Düseneintritt bspw. kommt es zur Strahleinschnürung an der Düseneintrittskante. Bei ausreichend kurzer Düsenlänge verlässt der Strahl die Düse mit einem Strahldurchmesser d_{Strahl} < Düsendurchmesser d_{Düse}. Der Kontraktionskoeffizient c_C beschreibt Strahlquerschnittsfläche das Verhältnis resultierender zur Düsenquerschnittsfläche (A_{Strahl}/A_{Düse}). Mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten c_V werden die Verluste aufgrund viskoser Reibung, turbulenter Dissipation und Wirbelbildung charakterisiert. Bei sehr kleinen Reynoldszahlen nimmt der Geschwindigkeitskoeffizient cv signifikant ab. Hier schlägt Lichtarowicz Gl. 5 zur Vorhersage des Durchflusskoeffizienten abhängig von der Reynoldszahl und dem Verhältnis von Düsenlänge zu Düsendurchmesser L_{Düse}/d_{Düse} vor. Der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung wird angegeben für $2 < L_{Duse}/d_{Duse} < 10$ und 10 < Re < 20000 und gilt für $c_{C} = 1$. (Lefebvre 2017) In Abbildung 10 wird die signifikante Abnahme der Durchflusskoeffizienten bei Abnahme der Reynoldszahl deutlich.

$$\frac{1}{c_{D}} = \frac{1}{c_{D,Max}} + \frac{20}{Re} \left(1 + 2,25 \frac{L_{D\ddot{u}se}}{d_{D\ddot{u}se}}\right)$$
GI. 5

$$c_{D,Max} = 0,827 - 0,0085 \frac{L_{Düse}}{d_{Düse}}$$
 GI. 6



Abbildung 10: Verlustkoeffizient c_D als Funktion der Reynoldszahl Re unter Variation des Verhältnisses von Düsenlänge I_{Düse} zu Düsendurchmesser d_{Düse} nach Gl. 5 und Gl. 6.

1.2.1.4 Brennstoffe und Stoffeigenschaften (AP 1.2)

Die physikalischen Eigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte) der Fluide bestimmen neben den Eigenschaften der Düse den Strahlzerfall und müssen bei der Auslegung der Düse berücksichtigt werden. Die Diagramme in Abbildung 11 bis Abbildung 13 fassen die in der Literatur gefundenen Werte für Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte der in Frage kommenden Brennstoffe Pflanzenöl, Heizöl, Ethanol und RME zusammen.



Abbildung 11: Kinematische Viskosität v in mm/s als Funktion der Temperatur T in °C von RÖ (Sahasrabudhe et al. 2017), EOH (DDBST GmbH), RME, HÖ und HVO (Sirviö et al. 2018).



Abbildung 12: Oberflächenspannung σ in mN/m als Funktion der Temperatur T in °C von RÖ (Sahasrabudhe et al. 2017), EOH (DDBST GmbH 2020), RME (Ziman et al 2016), HÖ (Lefebvre 2017) und HVO (Kägo 2019).



Abbildung 13: Dichte in kg/m³ als Funktion der Temperatur von RÖ (Sahasrabudhe et al. 2017), HÖ (Lefebvre 2017), EOH (VDI 2013), RME (Kumbár und Skřivánek 2015) und HVO (Tilli et al. 2009)

1.2.2 Konstruktion der Spraydüse (AP 1.1 bis 1.5)

Die Konstruktion der Spraydüse ist Gegenstand der Arbeitspakete AP 1.1 bis AP 1.5 und erfolgt unter Berücksichtigung der Stoffdaten der Fluide (Kapitel 1.2.1.4) und gemäß den in Tabelle 1 zusammengefassten reformerseitigen Anforderungen und Randbedingungen. Zudem soll die Düse ohne großen Aufwand in den Reformer vom OWI integriert werden können und daher kompatibel zu existierenden Ölvorwärmen sowie Düsengeometrien sein.

Tabelle T. Amorderungsproni und Kandbedingungen seitens des Reformers.						
Anforderungen						
Tropfendurchmesser	d _{Tropfen} in μm	20 bis 40				
Volumenstrom Brennstoff	V Brennstoff in Ⅰ/h	0,2 bis 0,6				
Massenströme	॑॑M _{Brennstoff} in kg/h	0,17 bis 0,5				
Tropfengeschwindigkeit	v _{Tropfen} in m/s	3 bis 10				
Strahllänge	L _{Strahl} in mm	< 10				
Spraydauer	t in s	> 3.600				
Randbedingungen						
max. Pumpendruck	р _{Мах}	30 bar				
Druck im Reformer	p _{Reformer} in atm	1				
Temperatur im Reformer	T _{Reformer} in °C	200 bis 800				

Tabelle 1: Anforderungsprofil und Randbedingungen seitens des Reformers.

1.2.2.1 Design der Düsenplatte

Im Rahmen des Designs der Düsenplatte müssen Bohrungsdurchmesser, Anzahl an Düsenbohrungen, Form der Bohrung und Dicke der Düsenplatte bzw. Länge der Bohrung festgelegt werden:

Düsendurchmesser

Aus der gewünschten Tropfengröße von $d_{Tropfen} \approx 20 \ \mu m$ bis 40 μm und dem bekannten Zusammenhang von Tropfen- zu Düsendurchmesser im Rayleigh-Regime von 1,89 folgt der erforderliche Düsendurchmesser zu $d_{Düse} = 10 \ \mu m$ bis 20 μm . Da anzunehmen ist, dass mit kleiner werdendem Düsendurchmesser die Problematik verstopfter Düsenbohrungen trotz sorgfältiger Filtrierung zunimmt (Brenn 2011), wird der größtmögliche Düsendurchmesser von $d_{Düse} = 20 \ \mu m$ gewählt.

Anzahl und Verteilung der Düsenbohrungen = f (Strahlgeschwindigkeit)

Die Anzahl der Düsenbohrungen n wird nach Gl. 7 berechnet und ist bei gegebenen Bohrungsdurchmesser $d_{Düse}$ und geforderten Gesamtdurchsatz \dot{V} abhängig von der Strahlgeschwindigkeit v_{Strahl} .

$$n = \frac{4}{\pi \cdot d_{D\hat{u}se}^{2}} \cdot \frac{\dot{V}}{v_{Strahl}}$$
GI. 7

Die Strahlgeschwindigkeit sollte seitens des Reformers $v_{Strahl} = 3$ m/s bis 7 m/s betragen. Gleichzeitig muss aber eine minimale Geschwindigkeit v_{Min} zur Strahlbildung überschritten werden. Diese folgt aus der Bedingung für die Strahlbildung von We > 8 und kann mit Gl. 8 ermittelt werden (Kapitel 1.2.1.1).

$$v_{Min} \ge \left(\frac{8 \cdot \sigma}{\rho \cdot d_{Düse}}\right)^{0,5}$$
 GI. 8

Der hierfür erforderliche Düsenvordruck p_0 kann mit der Bernoulli-Gleichung und dem Geschwindigkeitskoeffizienten c_D (Gl. 5) mit Gl. 9 berechnet werden.

$$p_0 = p_{atm} + \left(\frac{v_{Min}}{c_D}\right)^2 \frac{\rho}{2}$$
 GI. 9

Tabelle 2 fasst sowohl die zur Strahlbildung erforderlichen Geschwindigkeiten v_{Min} als auch den dafür erforderlichen Vordruck für die verschiedenen Brennstoffe für die Temperaturen T = 20 °C und für T = 80 °C zusammen. Je nach Temperatur und Fluid sind Geschwindigkeiten zwischen 3,0 m/s und 4 m/s erforderlich, wobei der Vordruck bei erhöhter Temperatur von T = 80 °C zwischen 1,9 bar und 20,8 bar variiert. Der unter Verwendung von Rapsöl zur Strahlbildung erforderliche, theoretische Vordruck mit $p_0 \approx 722$ bar zeigt, dass mit Rapsöl der Theorie nach kein Spray erzeugt werden kann.

Um mit den Multihole-Düsen einen relativ breiten Massenstrom- und Geschwindigkeitsbereich auch bei Variation der Temperatur abzudecken, wird die Anzahl der Düsenbohrungen nicht auf einen einzigen Wert festgelegt, sondern es werden mehrere Düsenplatten mit verschiedener Anzahl an Düsenbohrungen (n = 19, 37, 62, 93, 130) konstruiert und gefertigt. Um den Einfluss des Düsendurchmessers auf den Strahl zu untersuchen, werden zusätzlich Düsenplatten mit Einzelbohrungen in den Durchmessern 10 μ m, 15 μ m, 20 μ m, 25 μ m, 30 μ m und 35 μ m hergestellt.

	V _{min}	Re _{Min}	c _D = f (Re _{Min})	p₀ in bar		V _{min}	Re _{Min}	c _D = f (Re _{Min})	p₀ in bar
		20 °C					80 °C		
Ethanol	3,2	40,5	0,063	9,9	Ethanol	3,0	97	0,135	1,9
HVO	4,0	18,7	0,031	67,6	HVO	4,2	61,7	0,092	7,5
Heizöl	3,2	14,9	0,025	79,3	Heizöl	3,1	45,8	0,071	8,4
Rapsöl	3,7	1,0	0,002	21923,2	Rapsöl	3,6	5,25	0,009	721,7
RME	3,8	10,6	0,018	202	RME	3,5	31,6	0,05	20,8

Tabelle 2: Zur Strahlbildung erforderliche minimale Strahlgeschwindigkeit und erforderlicher Düsenvordruck bei T = 20 °C und T = 80 °C für einen Düsendurchmesser von $d_{Düse}$ = 20 µm.

Anordnung der Düsenbohrungen

Die Düsenbohrungen werden nach (Brenn et al. 1996) so angeordnet, dass sie in allen Richtungen etwa den gleichen Abstand zueinander haben. Die Verteilung ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt und erfolgt so, dass eine Anzahl von *n* Kreisen mit dem Radius R_2 um einen Kreis mit den Radius R_1 arrangiert wird.



Abbildung 14: Verteilung der Düsenbohrungen am Beispiel des Düsendesigns mit einem Bohrungsdurchmesser von d = 20 μm und n = 19 Bohrungen.

Die Anzahl der Kreise n auf jedem Kreis mit dem Radius R_2 wird nach Gl. 10 berechnet. Die Größe R_2 folgt aus dem gewünschten Mindestabstand der Bohrungen zueinander und beträgt mind. das Zehnfache des Düsendurchmessers.

n=int
$$\left(\frac{2\pi}{\arctan\left(\frac{2\cdot R_2}{R_1}\sqrt{\frac{2\cdot R_2}{R_1} + 1}}{\left(1 + \frac{R_2}{R_1}\right)^2}\right)} \right)$$
 GI. 10

Düsenlänge

Die Düsenbohrung sollte ausreichend lang sein, damit mögliche Störungen gedämpft werden und sich eine vollausgebildete Strömung einstellt. Die hydrodynamische Einlauflänge wird bei laminarer Strömung anhand Gl. 11, bei turbulenter Strömung nach Gl. 12 berechnet. Für die bisher gewählten Bedingungen folgt eine Mindestdüsenlänge von $L_{Düse} = 9 \ \mu m$ bis zu $L_{Düse} = 224 \ \mu m$ (bei T = 20 °C und $d_{Düse} = 20 \ \mu m$).

$$L_{hyd,lam} = d_{Duse} \cdot \left(\frac{0.6}{1 + 0.056 \cdot \text{Re}/0.6} + 0.056 \cdot \text{Re} \right)$$
 GI. 11

$$L_{hyd, turb} = d_{D\ddot{u}se} \cdot \left(4, 4 \cdot Re^{\frac{1}{6}}\right)$$
 GI. 12

Zusätzlich muss die Dicke der Düsenplatte so gewählt sein, dass mechanische Stabilität gewährleistet wird. Nach Berechnungsgleichungen für biegebeanspruchte Platten mit Lochfeldern (Schwaigerer 1983) beträgt die Mindestplattendicke (bei einem Sicherheitsfaktor von 1,5) 220 µm. Gewählt wird eine Dicke der Düsenplatte von 250 µm.

Zusammenfassend weisen die Düsenplatten folgende Eigenschaften auf:

- Düsendurchmesser d_{Düse} = 20 μm,
- Anzahl Düsenbohrungen n = 19, 37, 62, 93, 130,
- Länge der Düse L_{Düse} = 250 μm,
- Abstand Düsenbohrungen zueinander: > 5 · d_{Düse},
- maximal zulässige Vordruck: p_{Max} = 30 bar.

1.2.2.2 Fertigung der Düsenplatten und Konstruktion der Düseneinheit

Die Düsenplatten aus Nickel wurden von der Fa. Microworks GmbH per LIGA-Verfahren gefertigt. Die Dicke der Düsenplatten beträgt im Bereich der Düsenbohrungen zwischen 250 und 320 µm. In den Randbereichen der Platten kann die Dicke um minus 20 µm bis plus 40 µm gegenüber der gemessenen Dicke in der Mitte abweichen. Die stichprobenartig vermessenen Durchmesser der Düsenbohrungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Spezifischer Wert	Soll	Gemessen	Messmethode
Dicke	250 300 µm	255…349 µm	Höhentaster
Lochdurchmesser	10 µm	10,3 ± 0,6 µm	Lichtmikroskop (Stichproben)
Lochdurchmesser	15 µm	14,6 ± 0,7 μm	Lichtmikroskop (Stichproben)
Lochdurchmesser	20 µm	19,8 ± 0,5 µm	Lichtmikroskop (Stichproben)
Lochdurchmesser	25 µm	25,2 ± 0,5 μm	Lichtmikroskop (Stichproben)
Lochdurchmesser	30 µm	30,5 ± 0,5 μm	Lichtmikroskop (Stichproben)
Lochdurchmesser	35 µm	35,5 ± 0,5 μm	Lichtmikroskop (Stichproben)

Tabelle 3: Dicke und Lochdurchmesser der von der Microworks GmbH gefertigten Düsenplatten.

Die Konstruktion der gesamten Düseneinheit beruht auf dem Gehäuse einer kommerziell erhältlichen Ölbrennerdüse der Danfoss GmbH. Düsenplatte, Dichtringe (Kupfer) und Filter werden in das Düsengehäuse eingelegt und mittels einer Düsenschraube dicht verschraubt. Als Filter kommen Sinterfilter mit Dichtscheibe vom Typ GT-FR4-UP-2M der Fa. Fitok zum Einsatz. Die Porengröße des Filters liegt zwischen 1 μ m und 4 μ m. Ein Querschnitt des Düsengehäuses inkl. modifizierter Düseneinbauten ist in Abbildung 15 dargestellt.



Abbildung 15: Fotoaufnahme vom Düsengehäuse und den Düseneinbauten.

1.2.3 Anlagenkonzept zur Charakterisierung der Düse (AP 1.6)

Um Sprays zu erzeugen und hinsichtlich des Spraybildes zu untersuchen, wird eine Versuchsanlage entsprechend folgender Anforderungen entworfen:

- maximaler Betriebsdruck: p_{max} = 30 bar
- Massenstrom: $\dot{M} = 0,17$ bis 0,5 kg/h
- temperierbar bis über 100 °C
- stationäre Betriebsbedingungen

1.2.3.1 Versuchsanlage und Messung der Prozessparameter

Ein verfahrenstechnisches Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 16, eine Fotografie der Versuchsanlage in Abbildung 17 dargestellt. Kernkomponenten der Anlage sind Pumpen, Mischer, Wärmeübertrager und die sprayformende Düse. Die zu zerstäubenden Brennstoffe werden in Reinform in Vorlagebehältern vorgelegt. Über die Entnahmeleitung und Filter mit einer Rückhalterate von 10 µm zum Schutz der Pumpen vor Verunreinigungen werden die Fluide von den Pumpen angesaugt und auf den gewünschten Betriebsdruck (p_{Max} = 30 bar) gebracht. Stromab der Pumpen sind Überströmventile sowie Messeinrichtungen zu Erfassung von Druck, Temperatur und Massenstrom installiert, ehe die Fluide über je einen weiteren Filter mit einer Rückhalterate von 0,5 µm und ein Rückschlagventil in den Mischer geführt werden. Das gefilterte Brennstoffgemisch kann mittels eines Ölwärmeübertragers (alternativ: Mikrowärmeübertrager) auf eine Temperatur zwischen Umgebungstemperatur Tu und T = 120 °C temperiert werden. Über eine weitere Druck- und Temperaturmessstelle wird das temperierte Gemisch schließlich über die Düse in eine Spraykammer zerstäubt und als Flüssigkeit über eine Ableitung im Boden der Spraykammer zu einem Kondensatbehälter geführt. Die Spraykammer ist mit einem Nenndurchmesser von 125 mm und einer Höhe von 400 mm groß genug, um Randeffekte auf das Spray zu vermeiden und das Spray nicht zu beeinflussen.

Sicherheitstechnik: Aus Gründen des Explosionsschutzes muss das Rohrleitungssystem vor und nach dem Betrieb und die Kammer zusätzlich während des Betriebs mit Stickstoff inertisiert

werden, um gefährliche explosionsfähige Atmosphäre auszuschließen. Die Inertisierung der Spraykammer und der Rohrleitungen erfolgt über die Stickstoff-Hausleitung des Labors. Massendurchflussmesser der Fa. Bronkhorst High-Tech B.V. erlauben die Erfassung des Stickstoff-Volumenstroms. Der Stickstoff soll nicht nur zum Spülen der Rohrleitungen vor und nach dem Betrieb eingesetzt werden, sondern auch bei Abschalten der Anlage bzw. im Not-Aus möglichst schnell das in den Rohrleitungen stehende Fluid in den Kondensatbehälter treiben. Hierfür sind zwei parallel geschaltete NO-Magnetventile installiert. Da der hohe Druckverlust in den Multihole-Düsen ein schnelles Austreiben der Flüssigkeit verhindert, ist vor der Düse eine Bypassleitung mit zwei parallel geschalteten NO-Magnetventilen installiert, die zum Kondensatbehälter führen.



Abbildung 16: Verfahrenstechnisches Fließbild der Versuchsanlage.



Abbildung 17: (a) Fotoaufnahme des Teststands und (b) Detailaufnahme von Düse und Spray in der Spraykammer.

1.2.3.2 Verwendete Komponenten

Kernkomponenten der Versuchsanlage sind neben der Düse die Pumpen, Filter, der Mischer sowie die Temperiereinrichtungen. Hersteller, Typ, Beschreibung und Eigenschaften dieser Komponenten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Komponente	Hersteller	Тур	Beschreibung	Eigenschaften
Pumpe 1	KNAUER GmbH	K-120	HPLC-Pumpe	 Doppelkolbentechnik, niedrige Pulsation V = 0,001 bis 9,999 ml/min bis 400 bar
Pumpe 2	HNP Mikrosysteme	MZR 4605	Mikrozahnring- pumpe	• Mikrozahnringpumpe, niedrige Pulsation • $\dot{V} = 0,012$ bis 72 ml/min • $\eta = 0,3$ bis 50.000 mPas • $p_{max} = 10$ bar ($\eta = 1$ mPas) • $p_{max} = 50$ bar ($\eta = 16$ mPas)
Filter	Parker Hannifin GmbH		T-Filter mit Sinterfiltereinsatz	Sinterfilter mit einer Porengröße von 10 µm. Die Porengrößen liegen

Tabelle 4: Zusammenfassung der wesentlichen in der Versuchsanlage eingesetzten Komponenten.

				bei 10 bis 20 μm, die Filterfläche 1014 mm ² .
Filter	Fitok Group		T-Filter mit Sinterfiltereinsatz	Sinterfilter mit einer Porengröße von 0,5 μ m. Die Porengrößen liegen bei 0,5 bis 2 μ m, die Filterfläche 830 mm ² .
Mischer	KIT		Zyklonmischer	Siehe Kapitel 1.1
Temperierung Möglichkeit 1	KIT		Mikrowärme- übertrager 2433-A-11.0 (siehe Abbildung 18)	$p_{max} = 100 \text{ bar}$ $T_{Max} = 300 \text{ °C}$ Der Wärmeübertrager wird mit Thermostat vom Typ MV-4 der Firma Julabo betrieben, als Wärmeträgermedium wird Wasser verwendet.
Temperierung Möglichkeit 2	Danfoss GmbH	FP HB 5 030N1202		T _{Max} = 90 °C
Temperierung Möglichkeit 3	Danfoss GmbH	FP HB 10 030N5012		T _{Max} = 120 °C



Abbildung 18: Fotoaufnahme vom Mikrowärmeübertrager (Leihgabe vom KIT).

Spraykammer

Die Spraykammer aus Edelstahl (Abbildung 19) wurde eigens für die Sprühversuche konstruiert und von der Krick GmbH gefertigt und dient der Zerstäubung der Brennstoffe in inerte Atmosphäre. Die Spraykammer ist für einen maximalen Druck von $p_{Max} = 2$ bar und eine maximale Temperatur von $T_{Max} = 150$ °C ausgelegt. Der Nenndurchmesser der Kammer beträgt 125 mm, die Höhe der Kammer 400 mm. Zur Visualisierung des Sprays verfügt die Kammer über zwei sich gegenüberliegende Schraubschaugläser mit einem Durchmesser von 115 mm. Der Deckel ist neben einem Zugang für die Düse mit Anschlüssen zur Stickstoff-Inertisierung, zur Installation eines Überströmventils sowie zur Installation von Druck und Temperaturmessstellen ausgestattet. Im Boden ist ein Anschluss zur Abfuhr der Flüssigkeit installiert.



Abbildung 19: Fotoaufnahme der Spraykammer.

1.2.3.3 Messung der Prozessparameter

Temperatur-, Massenstrom- und Druckmessstellen sind dem verfahrenstechnischen Fließbild in Abbildung 16 zu entnehmen.

Die *Temperaturmessung* erfolgt mit Mantelthermoelementen vom Typ K (Ni-Cr-Ni) mit einer Genauigkeit von ± 1,5 °C nach DIN EN 60584. Um die Temperatur der in den Rohrleitungen strömenden Flüssigkeit zu ermitteln, werden die Thermoelemente in einem Kreuz- oder T-Stück so verbaut, dass die Messspitze des Thermoelements in die Strömung hineinragt. Die letzte Temperaturmessstelle vor der Düse ist konstruktionsbedingt in einem Abstand von etwa 5 cm stromaufwärts der Düse installiert.

Zur Druckmessung werden Druckmessumformer vom Typ A10 der Fa. Alexander Wiegand SE & Co. KG verwendet. Der Messbereich liegt zwischen 0... 40 bar rel bei einer Genauigkeit von 0,5 % bezogen auf die gesamte Messspanne, was einer Genauigkeit von \pm 0,2 bar entspricht. Der Druckmessumformer ist etwa 15 cm stromauf der Düse installiert.

Die *Massenstrommessung* erfolgt mit Coriolis-Durchflussmessern vom Typ Promass 63A der Firma Endress und Hauser mit einer Nennweite von DN1. Der maximale Betriebsdruck beträgt 160 bar, die zulässige Betriebstemperatur zwischen minus 50 °C bis 200 °C. Der Messbereich liegt zwischen 0 kg/h und 20 kg/h bei einer Messabweichung von $\pm 0,1 \% \pm [(Nullpunktstabilität / Messwert) \times 100]$ in % vom momentanen Messwert. Die Nullpunktstabilität beträgt 0,001 kg/h. Die aufgeführten Prozessparameter werden über die Software LabView von National Instruments erfasst und protokolliert.

1.2.3.4 Aufnahmetechnik, Beleuchtung und Bildauswertung

Optischer Aufbau

Eine scharfe Abbildung der Sprays erfolgt mit einem Particle Master System (LaVision GmbH) bestehend aus Lichtquelle, Diffusor und Kamera, welches nach dem Prinzip der "Shadowgraphie-Technik" arbeitet. Kamera und Lichtquelle werden entlang einer optischen Achse ausgerichtet, das Spray in Objektebene erzeugt (Abbildung 20). Um eine großflächige Beleuchtung zu ermöglichen, wird ein Laserstrahl von einem Diffusor aufgeweitet, der dann eine fluoreszierende Farbplatte anregt. Das emittierte, diffuse Lichtbündel wird am Objekt teilweise reflektiert, transmittiert oder gebeugt und trifft auf den CCD-Chip der Kamera. Die kurze Pulsdauer des Lasers erlaubt trotz hoher Strahl- bzw. Tropfengeschwindigkeiten eine scharfe Abbildung des Objekts ohne Bewegungsunschärfe.

Als Lichtquelle kommt ein doppelt gepulster Litron Nd:YAG-Laser mit einer Pulsenergie von 150 mJ zum Einsatz. Das vom Diffusor emittierte, diffuse Lichtbündel mit einem Durchmesser von 120 mm hat eine Wellenlänge von 574 bis 580 nm und eine Pulsdauer von etwa 20 ns. Der Arbeitsabstand zwischen Objekt und Diffusor beträgt 400 mm, der Arbeitsabstand zwischen Objekt und Diffusor bet

Die Kamera vom Modell Imager sCMOS der Firma LaVision GmbH liefert eine Auflösung von 2560 x 2160 Pixel und eine Graustufenauflösung von 16 bit. Der Bildsensor der Kamera hat eine Fläche von 16,6 mm x 14 mm, ein Pixel die Größe von 6,45 µm x 6,45 µm.

Kamera und Laser werden über ein sogenanntes PTU-Modul (Programmable Time Unit) miteinander synchronisiert. Die Steuerung des gesamten PIV-Systems erfolgt über einen Computer mit der Software DaVis 10 (LaVision).

Als Objektiv wird ein Long Distance Microscope Model K2 DistaMax[™] der Fa. Infinity mit Closeup Objektiv CF2 eingesetzt. Der Arbeitsabstand liegt zwischen 140 mm bis 190 mm.



Abbildung 20: Schematische (links) und fotografische (rechts) Darstellung der "Shadowgraphie-Technik"

Versuchsablauf

Aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Sprays und einer limitierten Tiefenschärfe des Objektivs können nur einzelne Strahlen scharf abgebildet werden, während die vor und hinter der Fokusebene positionierten Strahlen unscharf erscheinen. Daher wird zu Versuchsbeginn der Strahlrand einzelner Strahlen mit dem Objektiv fokussiert. Es folgen 50 Doppelbildaufnahmen mit einer Frequenz von 50 Hz und mit einem Zeitintervall von $\Delta t = 2 \ \mu s$. Zusätzlich werden unmittelbar nach der Aufnahme des Strahls 50 Doppelbildaufnahmen vom Hintergrund (ohne Objekt, d.h. ohne Strahl) aufgenommen. Nach erfolgreicher Durchführung der Aufnahmen erfolgt die Kalibrierung anhand einer Glasplatte mit definiertem Punkteraster und einem für diese Kalibrierplatte vorgesehenen Kalibrierprogramm in der DaVis- Software. Hierfür wird die Kalibrierplatte in Objektebene positioniert.

Bildauswertung

Zur Ermittlung von Tropfengeschwindigkeit und Tropfengrößenverteilung steht ein dafür geeignetes Software-Modul der LaVision GmbH zur Verfügung. Die minimal detektierbare Tropfengröße beträgt 20 µm.

1.2.4 Ergebnisse und Auswertung (AP 1.7)

Es ist zu prüfen, ob die in Kapitel 1.2.2 ausgelegten Multihole-Düsen die Erzeugung eines Sprays mit den geforderten Eigenschaften erlauben und somit für den Einsatz im Reformer geeignet sind. Hierfür werden zunächst unter Variation von Vordruck, Temperatur und Fluid und mit Hilfe optischer Messtechnik die Bedingungen identifiziert, bei denen ein stabiles Spray erzeugt werden kann. Bei diesen gefundenen Bedingungen werden die Sprays hinsichtlich Tropfengeschwindigkeit, Strahlzerfallslänge und Tropfengrößenverteilung untersucht. Zusätzlich wird eine Möglichkeit vorgestellt, Tropfendurchmesser << 20 µm mittels *flash atmoization* zu erzeugen.

Anmerkung: bei Einsatz von reinen EOH, HVO, HÖ, RME und SÖ finden die Versuche ohne Mischer statt.

1.2.4.1 Vorversuche: Druckverlust des Düsenvorfilters

Der im Düsengehäuse, unmittelbar vor der Düsenscheibe installierte Sinterfilter (Filter 2) weist einen signifikanten Druckverlust auf. Da zwischen Filter 2 und Düsenscheibe konstruktionsbedingt keine (bzw. nur unter hohem Aufwand) Druckmessung erfolgen kann, muss der Druck unmittelbar vor der Düse ($p_{Düse}$) also indirekt über die Differenz von *vor dem Filter 2 gemessenen Druck* p_0 und dem *Druckverlust von Filter 2 (\Delta p_{Filter2})* ermittelt werden (vgl. Abbildung 21).



Abbildung 21: Darstellung der Position von Druckmessstelle, Filter und Düsenplatte.

Der Druckverlust von Filter 2 ist abhängig von Volumenstrom und den Stoffeigenschaften der eingesetzten Fluide und muss separat ermittelt werden. Hierfür wird der Filter 2 ohne Düsenscheibe im Düsengehäuse verschraubt, so dass der Druckverlust $\Delta p_{Filter2}$ aus der Differenz von gemessenem Druck p_0 und dem Druck stromab vom Filter 2 (= p_{atm}) berechnet werden kann.

Zudem nimmt der Druckverlust über den Filter 2 mit der Zeit zu. Dies ist am Beispiel für eine Temperatur vor der Düse von $T_0 = 20$ °C und für EOH, RME, HVO und HÖ sowie einen Zeitraum von 2 Stunden in Abbildung 22 gezeigt. Abhängig vom Fluid liegt der Druckverlust von Filter 2 zu Versuchsbeginn bei 1,5 bar (EOH) bis 8 bar (RME). Die Zunahme des Druckverlust mit der Zeit beträgt bei RME und HÖ 0,36 bar/h, bei HÖ 0,25 bar/h und bei EOH 0,14 bar/h.



Abbildung 22: Druckverlust Filter 2 (Δp_{Filter2}) abhängig von der Zeit t.

Aufgrund der oben gezeigten Zunahme des Druckverlusts mit der Zeit wird für jedes Fluid vor und nach jedem Versuch der Druckverlust von Filter 2 abhängig vom Volumenstrom ermittelt. Die resultierenden mittleren Werte sind für die Versuche, die in den nachfolgenden Kapiteln 1.2.4.2 und 1.2.4.3 vorgestellt werden, in Abbildung 23 gezeigt.



Abbildung 23: Mittlerer Druckverlust von Filter 2 (Δp_{Filter,2}) abhängig vom Massenstrom. Die gestrichelte Linie ist zur besseren Führung der Augen dargestellt.

1.2.4.2 Finden geeigneter Bedingungen zur Sprayerzeugung mit Multihole-Düsen

Die folgend dargestellten Versuche finden am Beispiel einer Düsenplatte mit n = 37 Düsenbohrungen und einem Bohrungsdurchmesser von d_{Duse} = 20 µm statt. Diese Düsenplatte trägt im Folgenden die Bezeichnung *Düse 3720*. Für die Druckerhöhung wird die HPLC-Pumpe (Pumpe 1) eingesetzt. Vorteil ist hier die Sollwert-Vorgabe eines definierten Volumenstroms. Die Fluide (EOH, HÖ, HVO, RME und SÖ) werden über die Düse in die Spraykammer gedüst und es wird das Tropfen- bzw. Spraybild mittels optischer Messtechnik abgebildet und analysiert. Gesucht wird das geeignete Parameterfeld zur Erzeugung eines Sprays für Temperaturen vor der Düse von a) T₀ = 20 °C und b) T₀ = 80 °C.

Vor und nach Einsatz der jeweiligen Fluide wird das gesamte System gespült und entsprechend gereinigt. Vor jedem Versuch wird ein neuer Sinterfilter eingesetzt, dessen Druckverlust als Funktion des Massenstroms vor und nach jedem Versuch bestimmt wird (Kapitel 1.2.4.1). So kann der unmittelbar vor der Düse herrschende Druck $p_{Düse}$ (Druck zwischen Sinterfilter und Düsenscheibe) bestimmt werden.

T = 20 °C

Der Volumenstrom der HPLC-Pumpe wird auf den maximalen (pumpenspezifischen) Wert von 10 ml/min eingestellt. Abhängig von Fluid und Temperatur stellt sich ein entsprechender Düsenvordruck p_0 und ein entsprechendes Spray-/ Tropfenbild ein, welches in Abbildung 24 (a) abgebildet ist: unter Einsatz von EOH, HVO als auch HÖ können bei maximalen Volumenstrom von V = 10 ml/min Sprays erzeugt werden, wobei sich bei Ethanol ein Druck von $p_{Düse,max} = 6,2$ bar, bei HVO ein Druck von $p_{Düse,max} = 18,9$ bar und bei HÖ ein Druck von $p_{Düse,max} = 14,3$ bar einstellt. Wie mittels eines Zoom-Ausschnittes am Beispiel von Ethanol verdeutlicht, zerfallen die Einzelstrahlen nach dem Rayleigh Zerfall in einzelne Tropfen.

Bei Einsatz von RME steigt der Druck vor der Düse bis auf den maximal möglichen (anlagenspezifischen) Druck von $p_{max} = 30$ bar an, wobei dicke Tropfen an der Düsenmündung entstehen, die in regelmäßigen Abständen abtropfen. Ein Spray kann nicht beobachtet werden. Bei SÖ steigt der Druck ebenfalls auf $p_{max} = 30$ bar an, allerdings kann kein Abtropfen am Düsenaustritt beobachtet werden. Folglich kann kein erkennbarer Massenstrom durch die Düse gebracht werden.

In einem nächsten Schritt wird - im Falle von EOH, HVO und HÖ - der Volumenstrom von 10 ml/min in 1 ml/min-Schritten abgesenkt, bis kein Spray mehr beobachtet werden kann und sich große Tropfen am Düsenaustritt bilden. In Abbildung 24 (b) sind Aufnahmen der Sprays bei dem Volumenstrom und dem Vordruck abgebildet, bei dem gerade noch ein Spray beobachtet werden kann. Für Ethanol kann demnach bis maximal $p_{Düse,min} = 2,1$ bar, für HVO bis $p_{Düse,min} = 11,7$ bar und für HÖ bis $p_{Düse,min} = 8,7$ bar ein Spray erzeugt werden. Bei weiterer Abnahme des Volumenstroms bzw. des Vordrucks geht der für die Spraybildung erforderliche Rayleigh-Zerfall in ein Abtropfen über.

Alle im Rahmen der angegebenen Versuchsparameter erzeugten Sprays zerfallen unterhalb der vom Reformer festgelegten Länge von L = 10 mm: im Falle von $p_{0,max}$ beträgt die Strahlzerfallslänge bei Ethanol etwa L = 2,5 mm, bei HVO etwa L = 3 mm und bei HÖ L = 1 mm, wohingegen bei $p_{0,min}$ keine intakte Strahllänge zu erkennen ist.



Abbildung 24: Spraybilder bei einer Temperatur vor der Düse von T₀ = 20 °C unter Einsatz der Düse vom Typ 3720 bei (a) maximalen Druck (=Soll-Volumenstrom) und (b) minimalem Vordruck p₀.

$T = 80 \ ^{\circ}C$

Die Temperierung der Fluide vor der Düse erfolgt mit dem Ölvorwärmer vom Typ FP HB 5. Der Ölvorwärmer ist regelbar, die eingestellte Soll-Temperatur beträgt 70 °C. Aufgrund des trägen Verhaltens bei der Regelung der elektrischen Beheizung werden je nach Fluid und Durchsatz Temperaturen vor der Düse zwischen T₀ = 60 °C bis T₀ = 80 °C erzielt. Die Versuche finden analog zur oben dargestellten Versuchsreihe statt: zunächst wird ein maximaler Volumenstrom von V = 10 ml/min eingestellt und das Spray-/ Tropfenbild am Düsenaustritt abgebildet und analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 (a) gezeigt: bei erhöhter Temperatur ist nun nicht nur bei EOH, HVO und HÖ, sondern auch bei Einsatz von RME ein Spray zu beobachten. Der sich bei V = 10 ml/min einstellende Druck nimmt bei erhöhter Temperatur gegenüber einer Temperatur vor der Düse von T₀ = 20 °C ab und beträgt bei Ethanol p_{Düse,max} = 5,0 bar, bei HVO p_{Düse,max} = 5,8 bar, bei HÖ p_{Düse,max} = 6,8 bar und bei RME p_{Düse,max} = 17,2 bar. Mit SÖ kann auch bei Erhöhung der Temperatur vor der Düse -sogar bei Einsatz des Ölvorwärmers vom Typ FP HB 10 und einer damit erzielbaren Temperatur vor der Düse von T = 120 °C - kein Spray erzeugt werden.

In einem nächsten Schritt wird der Soll-Volumenstrom von V = 10 ml/min in 1ml/min-Schritten abgesenkt, bis das Spray in ein Abtropfen übergeht. Abbildung 25 (b) zeigt Sprays bei dem Volumenstrom bzw. dem Druck vor der Düse, bei dem gerade noch ein Spray erzeugt werden kann. Für Ethanol kann demnach bis minimal $p_{Düse,min}$ = 1,0 bar, für HVO bis $p_{Düse,min}$ = 4 bar, für HÖ bis $p_{Düse,min}$ = 3,6 bar und für RME bis $p_{Düse,min}$ = 9,7 bar ein Spray erzeugt werden.

Auch bei erhöhter Temperatur zerfallen die Strahlen unterhalb der vom Reformer festgelegten Länge von L = 10 mm in einzelne Tropfen.



Abbildung 25: Spraybilder bei einer Temperatur vor der Düse von T₀ = 60 - 80 °C unter Einsatz der Düse vom Typ 3720 bei (a) maximalen Druck (=Soll-Volumenstrom) und (b) minimalem Vordruck p₀.

Bei Einsatz von reinem Sonnenblumenöl kann kein Spray erzeugt werden. Wie andere Pflanzenöle auch ist es zu viskos, um über derart kleine Düsen zerstäubt zu werden; die theoretischen Reynoldszahlen liegen auch bei erhöhter Temperatur bei Re < 10; bei diesem Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften kann keine Flüssigkeit mehr durch die Düse gedrückt werden. Um auch hoch viskose Fluide wie Pflanzenöle mittels der Düsen zu zerstäuben, muss die Viskosität weiter gesenkt werden. Dies kann beispielsweise durch die Beimischung eines Fluids mit geringerer Viskosität erfolgen. Das Diagramm in Abbildung 26 zeigt die Abnahme der Viskosität von Sonnenblumenöl durch die Zugabe von Heizöl am Beispiel einer Temperatur von T = 90 °C. Bereits bei einem Massenanteil von x_{HÖ} = 0,5 wird die Viskosität um den Faktor 3 gesenkt. Wie auf den Spraybildern in Abbildung 27 zu sehen, kann somit die Zerstäubung von SÖ realisiert werden.



Abbildung 26: Kinematische Viskosität einer Mischung bestehend aus Heizöl und Sonnenblumenöl.



Abbildung 27: Spray aus 50 Vol.-% HÖ und 50 Vol.-% SÖ bei Variation des Vordrucks und am Beispiel der Düse 3720.

1.2.4.3 Massenstrom, Strahlgeschwindigkeit und Tropfengrößenverteilung

Zu den in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellten Versuchsreihen wurden Prozessparameter wie Massenstrom = f (V), Temperatur und Druck mittels LabView aufgezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Massenstrom und Düsenvordruck $p_{Düse}$ ist in Abbildung 28 dargestellt. Symbole mit weißer Füllung stellen die Ergebnisse für T = 20 °C, Symbole mit grauer Füllung die Ergebnisse für erhöhte Temperatur (T = 60 bis 80 °C) dar. Der erzielte Massenstrom liegt bei beiden Temperaturniveaus im Sollbereich des für den Reformer geforderten Massenstroms ($\dot{M}_{Soll,min}$ = 0,17 kg/h bis $\dot{M}_{Soll,max}$ = 0,5 kg/h), wobei der maximale Sollwert von keinem und der minimale Sollwert nicht bei Einsatz jeden Fluids erreicht wird.



Abbildung 28: Massenstrom in kg/h abhängig vom Düsenvordruck bei am Beispiel einer Düse vom Typ 3720.

Der Massenstrom kann bei gleichbleibendem Düsendesign ($d_{Duse} = 20 \ \mu m$ und $n_{Duse} = 37$) mit Erhöhung des Vordrucks erhöht oder durch Erhöhung der Temperatur abgesenkt werden. Allerdings ist zum einen die Erhöhung des Vordrucks limitiert, da mir Zunahme des Vordrucks auch die Tropfengeschwindigkeit zunimmt, welche reformerseitig auf 3 bis 7 m/s begrenzt ist. Zum anderen ist die Erhöhung der Temperatur vor der Düse dadurch limitiert, dass bei Überschreiten einer vom Fluid abhängigen Temperatur Effekte wie Verkokung oder Polymerisation sich negativ auf die Funktion der Düse auswirken.
Durch diese Randbedingungen (limitiertes Geschwindigkeits- und Temperaturfenster) ist die Modulationsbreite der Düse eingeschränkt und beträgt am Beispiel der eingesetzten Düse, Fluide sowie dem untersuchten Parameterfeld aus Druck und Temperatur etwa 1:5.

Entsprechend zu den in Abbildung 28 dargestellten Versuchen wurde die Tropfengeschwindigkeit mittels optischer Messtechnik (Kapitel 1.2.3.4) bestimmt, die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt. Symbole mit weißer Füllung stellen die Ergebnisse für T = 20 °C, Symbole mit grauer Füllung die Ergebnisse für erhöhte Temperatur (T = 60 °C bis 80 °C) dar. Zusätzlich zur experimentell ermittelten Tropfengeschwindigkeit ist die Geschwindigkeiten nach Bernoulli (durchgezogene Kurvenlinie, Gl. 13) dargestellt.



Abbildung 29: Darstellung der experimentell ermittelten Tropfengeschwindigkeit im Vergleich zur theoretischen Strahlgeschwindigkeit für EOH, HVO, HÖ und RME am Beispiel einer Düsengeometrie mit n = 37 Bohrungen und einem Düsendurchmesser von d_D = 20 μm . Die Fehlerbalken geben die 1-Sigma-Standardabweichung für die Streuung der Messwerte an.

Deutlich wird in der Ergebnisdarstellung die hohe Differenz zwischen theoretischer Bernoulli-Geschwindigkeit und gemessener Tropfengeschwindigkeit und damit die hohen Verluste der Düse, die bei den kleinen Reynoldszahlen (vgl. Abbildung 10) zu erwarten sind. Die experimentell ermittelten Tropfengeschwindigkeiten betragen je nach Düsenvordruck bei Ethanol $v_{exp,Tropfen} = 3$ bis 16 m/s, bei HVO $v_{exp,Tropfen} = 8$ bis 17 m/s, bei HÖ $v_{exp,Tropfen} = 7$ bis 18 m/s und bei RME $v_{exp,Tropfen} = 9$ bis 15 m/s, wobei die Durchflusskoeffizienten ($v_{exp}/v_{Bernoulli}$) bei Ethanol $c_D = 0,19$ bis 0,4, bei HVO $c_D = 0,16$ bis 0,37, bei HÖ $c_D = 0,18$ bis 0,45 und bei RME $c_D = 0,18$ bis 0,24 betragen. Die Tropfengeschwindigkeiten liegen somit an bzw. über der maximalen, reformerseitig geforderten Tropfengeschwindigkeit $v_{max} = 7$ m/s.

Auffällig sind die in Abbildung 30 dargestellten hohen Standardabweichungen bei der ermittelten Tropfengeschwindigkeit von bis zu 50 %. Eine Begründung für diese Abweichungen kann gefunden werden, wenn die Tropfengeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Verteilung über den Düsenquerschnitt (radial) betrachtet wird wie beispielhaft für HÖ (T₀ = 68 °C), RME $(T_0 = 23,5 \degree C)$ und HÖ $(T_0 = 20 \degree C)$ in Abbildung 30 dargestellt. Im Falle von HÖ $(T_0 = 68 \degree C)$ sind nur geringe Unterschiede der Tropfengeschwindigkeit in radialer Richtung zu erkennen, was zu einer vergleichsweise geringen rel. Standardabweichung von 4 % führt. Bei HÖ $(T_0 = 20 \degree C)$ und RME $(T_0 = 23,5 \degree C)$ hingegen variieren die Tropfengeschwindigkeiten in radialer Richtung zwischen 10 m/s bis 20 m/s, was zu rel. Standardabweichungen von bis zu 18 % resp. 27 % führt. Wird die radiale Verteilung der Tropfengeschwindigkeit mit den Spraybildern verglichen (Abbildung 30 a), kann eine deutliche Korrelation von Strahlzerfallslänge und Tropfengeschwindigkeit gefunden werden: bei den kürzeren Strahlen ist die Tropfengeschwindigkeit eher gering, bei längeren Strahlen eher hoch. Mikroskopieaufnahmen der Düsenplatten im Anschluss der jeweiligen Versuche zeigen, dass kleinste Partikel in einzelnen Düsenbohrungen sitzen und bis zu 50 % und mehr des Querschnitts verengen. Aufgrund des kleineren freien Querschnitts können die Verluste in der Düsenbohrung zunehmen und zur Verringerung der Strahlgeschwindigkeit (und Tropfengeschwindigkeit) führen, was sich wiederum in einer Abnahme der Strahllänge äußert (da die Strahllänge linear mit der Strahlgeschwindigkeit zunimmt, siehe Abbildung 7 b). Es ist also anzunehmen, dass die hohen Standardabweichungen, also die ungleichmäßige Geschwindigkeitsverteilung der Flüssigkeitstropfen auf Verschmutzungen in den Düsenbohrungen zurückzuführen sind.



Abbildung 30: Axiale und radiale Verteilung der Tropfengeschwindigkeit am Beispiel für HÖ (68 °C), HÖ (20 °C) und RME (80 °C).

Die genannten Verschmutzungen und Ablagerungen in den Düsenbohrungen können auch ganze Düsenbohrungen verstopfen, so dass kein Strahl mehr aus der entsprechenden Bohrung

austritt. Anhand der Aufnahmen mit dem Particle Master System ist allerdings nicht eindeutig zu erkennen, ob und wie viele Bohrungen belegt sind, da aufgrund der Tiefenschärfe sowie einer möglichen Überlagerung einzelner Strahlen nicht alle die Düsenmündung verlassenden Strahlen zu identifizieren sind. Die Mikroskopieaufnahmen nach den Versuchen haben aber gezeigt, dass im Durchschnitt etwa 5 Bohrungen nahezu vollständig verstopft sind. Unklar ist, ob durch den Zusammenbau der einzelnen Düsenkomponenten Partikel wie bspw. Staub oder Abrieb zwischen Filter und Düse eingeschlossen werden und bei Inbetriebnahme der Düse in die Bohrungen gespült werden, oder ob während des Betriebes Partikel durch den Filter gelangen, sich an den Kanten der Bohrungen ablagern und agglomerieren. Im letztgenannten Fall müsste mit Zunahme der Betriebsdauer die Anzahl freier Düsenbohrungen und damit zusammenhängend bei konstantem Vordruck der Massenstrom abnehmen bzw. bei konstantem Massenstrom der Vordruck zunehmen. Abbildung 31 zeigt den Verlauf des Massenstroms (M_{Soll = konst.} = 0,28 kg/h), des Düsenvordrucks und der Temperatur über einen Zeitraum von $t \approx 1,5$ h am Beispiel für Ethanol. Bei einem (konstantem) Massenstrom von 0,28 ± 0,0035 kg/h und einer Temperatur vor der Düse von T₀ = 22,40 ±0,134 °C ist kein erkennbarer Druckanstieg zu verzeichnen.



Abbildung 31: Düsenvordruck p_{Düse}, Massenstrom und Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel einer Düsenplatte mit n = 37 Bohrungen und einem Düsendurchmesser von d = 20 μm.

Auch optisch können keine Veränderungen des Sprays mit der Zeit beobachtet werden. Mindestens für den hier dargestellten Fall ist davon auszugehen, dass die Bohrungen insbesondere zu Versuchsbeginn und nicht während des Betriebs verstopfen, also insbesondere beim Zusammenbau der Düse Schmutzpartikel eingetragen werden oder dabei entstehen und sich bei Inbetriebnahme der Düse in die Bohrungen setzen.

Tropfengrößenverteilung

Die ermittelten Tropfengrößenverteilungen entsprechend der zuvor dargestellten Messergebnisse sind in Form einer Dichteverteilung (Bild a) sowie Summenverteilung (Bild b) am Beispiel für eine Temperatur vor der Düse von T₀ \approx 20 °C und damit für EOH, HVO und HÖ in Abbildung 32 unter Variation des Drucks vor der Düse dargestellt. Bei minimal zur Strahlerzeugung erforderlichem Druck p_{Düse,min} (dargestellt durch weiß gefüllte Symbole) werden im Vergleich zu höherem Druck vor der Düse (dargestellt durch grau und schwarz gefüllte Symbole) größere Tropfen erzeugt. Ursache ist, dass der Strahlzerfall hier im Übergangsbereich zwischen Abtropfen und Rayleigh Zerfall liegt, wo erwartungsgemäß höhere Tropfendurchmesser zu verzeichnen sind. Es ist außerdem deutlich zu erkennen, dass wie in Kapitel 1.2.1 beschrieben, keine monomodale Tropfengrößenverteilung auftritt, sondern die Tropfendurchmesser um einen mittleren Tropfen weisen Tropfendurchmesser zwischen 27 µm und 47 µm auf.



Abbildung 32: (a) Dichteverteilung und (b) Summenverteilung der Tropfenkollektive im EOH-, HVO- und HÖ-Spray. Die Sprays wurden mit der Düse 3720 erzeugt.

Mit zunehmendem Abstand zur Düse koalieren die Tropfen und der mittlere Tropfendurchmesser steigt an. Dies ist am Beispiel von Ethanol für eine Temperatur vor der Düse von 70 °C und einem Massenstrom von 0,2 kg/h in Abbildung 33 dargestellt. Die Zunahme des Tropfendurchmessers sollte aber im Reformer kein Problem darstellen, da die Tropfen größtenteils nach 30 – 40 mm bereits verdampft sein sollten.



Abbildung 33: Spraybild abhängig vom Abstand zur Düse.

1.2.4.4 "flash atomization" zum Erzeugen feinster Tropfen

Erreicht bzw. unterschreitet eine Flüssigkeit bei der Entspannung über eine Düse seinen Dampfdruck (bei gegebener Temperatur vor der Düse), kann es zur schlagartigen Bildung von Dampfblasen und damit verbunden zu einer vollständigen Zerstäubung der Flüssigkeit kommen. Abgrenzend zur hydrodynamisch bedingten Zerstäubung (vgl. Abbildung 7a) ist diese Form der Zerstäubung als *flash atomization* bekannt, mittlerweile eine gängige Methode, um feine Sprays zu erzeugen (Karami und Ashgriz 2011). Abbildung 34 zeigt - in Anlehnung an Lin et al. 2013 - am Beispiel von Ethanol und zwei verschiedenen Zustandspunkten vor der Düse (3 und 4) einen solchen Entspannungspfad. Die Zustands-änderung sei zunächst isotherm und folge bei Erreichen des Sättigungsdrucks der Dampfdruckkurve. Zusätzlich ist ein Entspannungspfad (ausgehend von den Zustandspunkten 1 und 2) dargestellt, bei dem die Dampfdruckkurve bei Entspannung auf Atmosphärendruck nicht erreicht bzw. unterschritten wird.



Abbildung 34: Entspannung von flüssigem Ethanol in eine Umgebung unterhalb seines Dampfdrucks p_{sat}(T₀).

Unter Einsatz der Multihole-Düse 3720 wurden die in Abbildung 34 eingezeichneten Zustandspunkte vor der Düse angefahren. Aufnahmen der entstehenden Sprays sind Abbildung 35 dargestellt. Bei den Zustandspunkten 1 und 2 ist der bislang bekannte Zerfall der Strahlen nach Rayleigh zu sehen. Bei Erhöhung der Temperatur vor der Düse auf $T_0 = 115$ °C (Zustandspunkt 3 und 4) ändert sich das Spraybild. Neben noch intakten Flüssigkeitsstrahlen ist ein Spray mit Tropfendurchmessern deutlich kleiner 20 µm zu erkennen – ein Effekt, der auf flash atomization zurückzuführen ist.

Dieser Effekt kann auch zur Erzeugung feiner Sprays bei Einsatz von Mischungen ausgenutzt werden. Dies ist am Beispiel einer Mischung aus 50 Vol.-% EOH und 50 Vol.-% SÖ in Abbildung 36 gezeigt. Bei $T_0 = 85$ °C und $p_0 = 10$ bar ist das gewohnte Spraybild zu erkennen. Mit Zunahme der Temperatur auf $T_0 = 100$ °C ist sowohl bei $p_0 = 10$ bar als auch bei $p_0 = 22$ bar ein sehr feines Spray mit Tropfengrößen << 20 µm zu sehen.



Abbildung 35: Flash atomization von Ethanol unter Einsatz einer Düse vom Typ 3720.



Abbildung 36: Spraybild einer HÖ/SÖ-Mischung unter Einsatz einer Düse vom Typ 3720.

1.2.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieses Projekts war es Ziel am ZBT, eine neuartige Düse zu entwickeln, die die Zerstäubung flüssiger, biogener Brennstoffe auch bei sehr kleinen Massenströmen von < 0,5 kg/h und damit außerhalb des Arbeitsbereichs kommerziell erhältlicher Ölzerstäuberdüsen erlaubt. Zusätzlich soll mit der Düse eine möglichst enge Tropfengrößenverteilung mit einem mittleren Tropfendurchmesser von 40 μ m, Tropfengeschwindigkeiten von 3 bis 7 m/s sowie eine möglichst hohe Modulationsbreite erzielt werden.

Das Prinzip der neuartigen Düse beruht - ähnlich einer Duschbrause - auf dem Zerfall einer Vielzahl flüssiger Strahlen in gleichmäßig große Tropfen mit einem Durchmesser, der in etwa dem zweifachen des Düsendurchmessers entspricht. Die Auslegung der Düsenplatte, eine zylindrische Scheibe mit einer bestimmten Anzahl und Verteilung an Düsenbohrungen, erfolgt anhand gängiger Auslegungsmethoden (Kapitel 1.2.1). Um die Düse zu testen und die mittels der Düse erzeugten Sprays zu charakterisieren, wurde eine Versuchsanlage ($p_{max} = 30$ bar, $T_{max} = 150$ °C) konstruiert und aufgebaut. Zur Abbildung der Sprays und Ermittlung von Tropfengrößenverteilung und Tropfengeschwindigkeit kommt ein Particle Master System der LaVision GmbH zum Einsatz.

In Tabelle 5 sind die reformerseitigen Anforderungen an die Düse (Sollwerte) und experimentell ermittelte Eigenschaften der mittels der Düse erzeugten Sprays (Istwerte) gegenübergestellt. Für die Sprayerzeugung wurde eine Düsenscheibe mit n = 37 Düsenbohrungen mit einem jeweiligen Durchmesser von $d_{Düse} = 20 \ \mu m$ verwendet. Tropfendurchmesser, Strahllänge (Länge des Strahls, bis erste Tropfen gebildet werden) und Spraydauer entsprechen den geforderten Eigenschaften. Die minimal zur Strahlbildung erforderlichen Geschwindigkeiten (je nach Fluid 3 bis 9 m/s) entsprechen in etwa der maximal geforderten Geschwindigkeit von v = 10 m/s. Der Massenstrom liegt im Bereich der Sollwerte, wobei die untere Grenze ($\dot{M}_{Min} = 0,17 \ \text{kg/h}$) nicht mit jedem Fluid und die obere Grenze ($\dot{M}_{Max} = 0,5 \ \text{kg/h}$) bei keinem Fluid erreicht wird. Die Modulationsbreite bei eingesetzter Düse und Betriebsparametern beträgt 1:5. Bei gleichbeibender Düsengeometrie kann eine Zunahme des Massenstroms (und damit auch die Modulationsbreite) durch Erhöhung des Vordrucks erzielt werden – allerdings bei gleichzeitiger Zunahme der Strahlgeschwindigkeit.

Trotz geringer Abweichungen zwischen Soll- und Istwerten ist die Düse geeignet, um im Reformer am OWI eingesetzt und getestet zu werden.

Tabelle 5: Gegenüberstellung der Anforderungen an die Düse bzw. das Spraybild seitens des Reformers und experimentell ermittelte Werte am Beispiel einer Düsenscheibe mit n = 37 Bohrungen mit jeweils einem Durchmesser von d = $20 \mu m$.

		Sollwerte	Istwerte	Ergebnis
Tropfendurchmesser	d⊤ in µm	20 bis 40	d _{0,5} ≈ 40 µm	\checkmark
Massenströme	ḋ _{Brennstoff} in kg/h	0,17 bis 0,5	$\begin{array}{rcl} \dot{M}_{Min} & \dot{M}_{max} \\ \dot{M}_{EOH} & = & 0,13 \ \text{-}\ 0,43 \\ \dot{M}_{HVO} & = & 0,20 \ \text{-}\ 0,40 \\ \dot{M}_{H\ddot{O}} & = & 0,19 \ \text{-}\ 0,44 \\ \dot{M}_{RME} & = & 0,23 \ \text{-}\ 0,45 \end{array}$	√/x
Tropfengeschwindigkeit	v _T in m/s	3 bis 10	$\begin{array}{rrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrrr$	√/×
Strahllänge	L in mm	< 10	< 10	\checkmark
Spraydauer	T in s	> 3.600	> 5000 (getestet)	\checkmark

Mit den vorgestellten Ergebnissen in Kapitel 1.2.4 und der Zusammenfassung in Tabelle 5 wird das prinzipielle Funktionsprinzip der neuartigen Zerstäuberdüsen gezeigt. Als Herausforderung hat sich allerdings die geeignete Filtrierung vor der Düse erwiesen. Trotz sorgfältiger Assemblierung der Düsenkomponenten (Einsatz Düsenscheibe, Dichtung, Filter, Düsenschraube) inkl. vorheriger Reinigung kann eine Verschmutzung/ Verstopfung der Düsenbohrungen nicht vermieden werden. Ein Versuch über 5000 s Betriebsdauer mit Ethanol legt die Vermutung nahe, dass Partikel insbesondere beim Zusammenbau der Düse einige der Bohrungen belegen. Wird der Einsatz von Multihole-Düsen zur Erzeugung von Sprays mit Tropfendurchmessern ≤ 40 µm weiter verfolgt, muss ein verbessertes Filterkonzept entwickelt werden.

Eine mögliche Alternative zur Erzeugung feinerer Tropfen bei gleichzeitigem Einsatz größerer Düsendurchmesser kann die Sprayerzeugung durch Ausnutzung der "flash atomization" bieten.

1.3 Reformer (OWI)

Die Umsetzung des Brennstoffes in ein wasserstoffreiches Synthesegas geschieht im Reformer. Der Reformer besteht aus zwei Hauptbereichen, dem Gemischbildungsbereich und daran angeschlossen dem Katalysatorbereich.

Der Gemischbildungsbereich dient zur Vermischung der Edukte und soll eine gleichmäßige Vermischung sicherstellen. Die Größe und Ausführung des Gemischbildungsbereiches richtet sich nach den Massenströmen der zugegebenen Edukten, deren Aggregatzustand und der thermischen Leistung des Reformers. Die Brennstoffeinbringung von gasförmigen Brennstoffen erleichtert die Gemischbildung, da keine Verdampfung der Brennstoffe notwendig ist. Die Nutzung von flüssigen Brennstoffen benötigt daher eine entsprechend ausgelegte Brennstoffeinbringung. Die Einbringung flüssiger Brennstoffe kann mit verschiedenen Konzepten umgesetzt werden. Der Einsatz von Brennstoffdüsen führt zu einem Spray mit feinen Tropfen, hierbei ist allerdings zu beachten, dass keine Tropfen in den Katalysator gelangen oder am Katalysator auftreffen. Die Tropfen sollten auch nicht mit anderen Teilen des Reformers in Kontakt kommen, da es sonst zu Ablagerungsbildung oder zu Ansammlung von flüssigem Brennstoffe kommen kann. Die Brennstofftropfen müssen daher vollständig verdampft sein und mit den anderen Edukten vermischt werden, um Inhomogenitäten im Gemisch zu vermeiden.

Ein weiteres Konzept ist die Nutzung einer metallischen porösen Matrix, von der der Brennstoff verdampft und so gasförmig in den Gemischbildungsbereich eingebracht wird. Der Vorteil liegt darin, dass keine flüssigen Brennstofftropfen den Katalysator erreichen können. Die Ablagerungsbildung an der porösen Matrix kann problematisch werden, da bei Unterschreiten des Temperaturfensters höher siedende Brennstoffbestandteile Ablagerungen bilden können. Bei weiterem Unterschreiten der Temperatur ist auch theoretisch ein Fluten des Reformers mit flüssigem Brennstoff möglich, da zu wenig Brennstoff abdampft und flüssig in den Reaktor eintritt.

Der Katalysator kann aus einem keramischen oder einem metallischen Trägermaterial bestehen, welches mit einer katalytisch aktiven Schicht beschichtet ist. Als Grundkörper werden sowohl Pellets, als auch Monolithe eingesetzt. Die Entscheidung für die jeweilige Trägerform hängt von verschiedenen Faktoren wie dem Druckverlust, Handhabbarkeit und den Platzverhältnissen ab. Die Nutzung von Pellets benötigt bei horizontal angeordneten Reaktoren zum Beispiel Einfassungen um ein verrutschen bzw. verschieben der Pellets zu verhindern und um eine Zylinderförmige Schüttung herzustellen.

Der im Projekt genutzte Katalysator ist ein mit Edelmetall beschichteter Monolithkeramikträger. Der Wabenkatalysator hat eine Kanaldichte von 400 cpi (channels per square inch) und besteht aus Zeolith als Trägermaterial. Bilder vom Katalysator und Nahaufnahmen der Kanäle sind in Abbildung 37 zu sehen. Die oberen Fotos zeigen den Katalysator im Ganzen. Die unteren Fotos zeigen den Unterschied eines unbeschichteten (links) und eines beschichteten (rechts) Katalysators. Es ist zu erkennen, dass die Kanäle des beschichteten Katalysators verengte Kanäle haben.

Die gewählte Reformierungsvariante hat ebenfalls einen Einfluss auf den Reformer und die Synthesegaszusammensetzung. Grundsätzlich lässt sich die Reformierung in drei Varianten einteilen. Die partielle Oxidation, die Dampfreformierung und eine Mischung aus der partiellen Oxidation und Dampfreformierung, die autotherme Reformierung. Die beiden Reformierungsvarianten die im Rahmen des Projekts genutzt werden sind die autotherme Reformierung und die Dampfreformierung. Die Bestandteile des Synthesegases sind Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan und Wasser. Die Zielprodukte sind je nach weiterer Anwendung Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Die Gaszusammensetzung des Synthesegases hängt von den Verhältnissen der Moleküle in den Edukten und der Katalysatortemperatur ab.



Abbildung 37: Oben sind zwei Fotos des Katalysators im Ganzen. Unten links ist eine Nahaufnahme der unbeschichteten Kanäle zu sehen. Unten rechts ist eine Nahaufnahme der Katalysatorkanäle mit Beschichtung. Gut zu erkennen sind die leicht verengten Kanalränder mit der katalytisch aktiven Schicht.

Die Reaktionen der partiellen Oxidation und der Dampfreformierung sind in den folgenden Gleichungen dargestellt.

Die partielle Oxidation ist in Gl. 14 dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe des Brennstoffes reagieren mit dem Luftsauerstoff und werden zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Die Reaktion ist exotherm und setzt Wärme frei.

$$C_m H_n + \frac{m}{2} O_2 \leftrightarrow mCO + \frac{n}{2} H_2$$
 $H < 0$ Gl. 14

Die Dampfreformierung mit Brennstoff und Wasserdampf als Reaktionspartner ist in Gl. 15 abgebildet. Die Kohlenwasserstoffe reagieren mit Wasserdampf zu Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Die Reaktion ist endotherm.

$$C_m H_n + m H_2 0 \leftrightarrow m C 0 + \left(m + \frac{n}{2}\right) H_2 \qquad \Delta H > 0 \quad GI. 15$$

Gl. 16 beschreibt die Bildung von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff aus Methan und Wasserdampf. Die ebenfalls endotherme Reaktion ist von der Temperatur abhängig und kann bei der Reformierung entstehendes Methan weiter umsetzen.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
 $\Delta H = +206 \frac{kJ}{mol}$ Gl. 16

Die Wassergas-Shift Reaktion in Gl. 17 dargestellt, zeigt den Umsatz von Kohlenstoffmonoxid mit Wasser zu Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Dieser Reaktionsschritt ist exotherm und setzt Wärme frei. Die Senkung des Kohlenstoffmonoxidanteils ist zum Beispiel bei der Nutzung von LT-PEM-Brennstoffzellen wichtig, da diese Kohlenstoffmonoxid gegenüber einer geringe Toleranz aufweisen (Gruener, 2010).

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
 $\Delta H = -41.2 \frac{kJ}{mol}$ Gl. 17

Die Dampfreformierung wird mit Brennstoff und Wasserdampf durchgeführt und beinhaltet die in den Gleichungen Gl. 15, Gl. 16 und Gl. 17 beschriebenen Reaktionen. Da diese Reaktionen in Summe endotherm sind, ist eine Beheizung des Reaktors notwendig. Der Vorteil der Dampfreformierung ist eine hohe Wasserstoffausbeute, demgegenüber stehen eine dauerhaft notwendige Beheizung und ein längerer Zeitraum bis zum Prozessstart, im Vergleich zu den anderen Varianten (Thormann, 2009).

Die autotherme Reformierung wird durch die Reaktionen der Gleichungen Gl. 14, Gl. 15, Gl. 16 und Gl. 17 abgebildet (Löhken, 2015). Zum Brennstoff und Wasserdampf wird zusätzlich Luft in den Reaktor gegeben. Der Vorteil der autothermen Reformierung ist, dass die endothermen und exothermen Reaktionen sich ausgleichen und ein autarker Betrieb möglich ist. Nachteilig sind die geringere Wasserstoffausbeute und eine Verunreinigung des Synthesegases durch Stickstoff.

Die Reformierungsreaktionen und deren Randbedingungen können durch Kennzahlen widergespiegelt werden. Die Kennzahlen haben einen Einfluss auf die Synthesegaszusammensetzung und die Rußbildung. Gleichzeitig beschreiben die Kennzahlen mögliche Randbedingungen innerhalb derer der Reformierungsprozess ablaufen sollte.

Im Rahmen dieses Projektes sind das Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis (S/C, siehe Gl. 18), das Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis (O/C, siehe Gl. 19) und das Luftverhältnis (λ , siehe Gl. 20) von besonderer Relevanz.

Um zum Beispiel die Rußbildung zu verhindern ist das Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis mitentscheidend. Es beschreibt den eingebrachten Wasserdampfstrom im Verhältnis zum Kohlenstoff des eingebrachten Brennstoffes. Neben den Reformertemperaturen ist das S/C-Verhältnis entscheidend für die Bildung von Ruß. Gleichzeitig beeinflusst das S/C-Verhältnis auch die Synthesegaszusammensetzung.

$$\frac{S}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O}}{\dot{n}_{Brennstoff} \bullet X_{C,Brennstoff}}$$
Gl. 18

Das Sauerstoff zu Kohlenstoffverhältnis setzt den zugeführten Sauerstoff des Brennstoffes, des Wasserdampfes und der zugesetzten Luft ins Verhältnis zum im Brennstoff enthaltenen Kohlenstoff.

Seite 43 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 19168N

$$\frac{O}{C} = \frac{\dot{n}_{H_2O} \bullet X_{O, Wasser} + \dot{n}_{Brennstoff} \bullet X_{O, Brennstoff} + \dot{n}_{Luft} \bullet X_{O,Luft}}{\dot{n}_{Brennstoff} \bullet X_{C,Brennstoff}}$$
GI. 19

Das Luftverhältnis (λ) beschreibt den zugesetzten Luftsauerstoff im Verhältnis zum stöchiometrisch notwendigen Sauerstoff des Brennstoffes. Diese Kennzahl ist nur für die autotherme Reformierung relevant.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{Luft} \bullet X_{O,Luft}}{\dot{n}_{Brennstoff} \bullet X_{C,Brennstoff} \bullet 2 + \frac{1}{2} \bullet \dot{n}_{Brennstoff} \bullet X_{H,Brennstoff}}$$
GI. 20

1.3.1 Datenbasis Brennstoffmatrix (AP 2.1)

1.3.1.1 Brennstoffauswahl

Die Auswahl der Brennstoffe für die Reformierung wurde anhand verschiedener Kriterien durchgeführt. Dazu gehören Schadstoffe, C/H-Verhältnis des Ausgangsstoffes, Relevanz und Verfügbarkeit. Als Hauptbrennstoffe wurden Heizöl und Biodiesel (RME) ausgewählt. Die Brennstoffe zur Beimischung können auf pflanzlicher Basis hergestellt werden. Es wurden hydrierte Pflanzenöle (HVO), Sonnenblumenöl (SÖ) und Bioethanol ausgewählt.

Die Eigenschaften der Brennstoffe sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der Heizwert der Brennstoffe liegt zwischen 26,8 MJ/kg für Ethanol und 46,9 MJ/kg für hydrierte Pflanzenöle. Dies hat zur Folge, dass bei einer konstanten Brennstoffleistung der Massenstrom um ca. 40 % verändert werden muss, was einen Einfluss auf die Verweilzeit und damit auf die Oxidationsreaktionen im Gemischbildungsbereich hat. Die Viskosität ist vor allem für die Nutzung in der Spraydüse des ZBT relevant. Hierbei können vor allem die Grenzen zwischen 1,5 mm²/s für Ethanol und Sonnenblumenöl mit 69 mm²/s zu Herausforderungen in der Sprayentstehung führen. Der Sauerstoffanteil reicht von 0 m-% (Heizöl, HVO) bis zu 34,7 m-% (Ethanol). Die Unterschiede im Sauerstoffanteil sind interessant hinsichtlich der Reaktionen und nötigen Luftbeimischung im Reformer.

Hauptbrennstoffe:	Heizwert [MJ/kg]	Viskosität (15 °C) [mm²/s]	C/H Verhältnis [mol/mol]	Sauerstoffanteil [Massen-%]
Heizöl	42,7	(40 °C) 2,5	0,54	0,0
RME	37,1	(40 °C) 4,4	0,47	10,8
Nebenbrennstoffe:				
HVO	46,9	4,6	0,49	0,0
SÖ	37,1	69	0,52	11,8
Bioethanol	26,8	(20 °C) 1,5	0,33	34,7

Tabelle 6: Die wichtigsten Eigenschaften der ausgewählten Brennstoffe.

1.3.2 Entwicklung und Konstruktion des Reformers (AP 2.2 und 2.3)

Systemanalyse

Die sich an die Systemanalyse anschließende Auslegung und Entwicklung des Reformers basiert auf deren Erkenntnissen. Die Systemanalyse berücksichtigt die im Reformer ablaufenden Schritte wie Gemischbildung, die katalytische Reaktion und die Umgebung des Reformers.

1.3.2.1 Entwicklung des verfahrenstechnischen Systemmodells

Der Fokus des Reformerdesigns wurde auf die autotherme Reformierung gelegt. In einem verfahrenstechnischen Systemmodell wurden die Randbedingungen für den Betriebsbereich des Reformers ermittelt. Dies beinhaltet insbesondere das Wasserdampf zu Kohlenstoffverhältnis (S/C-Verhältnis), was abhängig von der Temperatur die Bildung von Ruß und Ablagerungen beeinflusst. Die sich ergebenden Werte für die benötiaten Wasserdampfmengen aus dem Systemmodell wurden genutzt um die entsprechenden Energieund Stoffströme zu bestimmen. Dies beinhaltet die benötigte Wärme die für die Aufrechterhaltung der Temperatur im Reformer, die zur Verdampfung des Brennstoffes und die für die Reformierung notwendig ist. Die Stoffströme ergeben sich aus der geplanten Brennstoffleistung von 3 kW bis 5 kW, was bei Heizöl ca. 0,42 kg/h entspricht. Der Massenstrom der Brennstoffe wurde daher für 0,2 kg/h bis 0,5 kg/h geplant.

1.3.2.2 Erstellung Betriebsstrategie und Betriebsvarianten

Die ermittelten Grenzwerte für die Reformierung wurden in der Erstellung für Betriebsstrategien und Varianten einbezogen. Dies betrifft insbesondere An- und Abfahrvorgänge und Lastwechsel. Lastwechsel können zu ungünstigen Verhältnissen, wie zum Beispiel einer Verschiebung des S/C-Verhältnisses führen. Da die Einbringung des Wassers ein trägeres Ansprechverhalten als die Brennstoffeinbringung hat. Diese Punkte wurden bei der Erstellung der Betriebsstrategien und –varianten betrachtet. Gleichzeitig wurden Lösungen entwickelt, mit denen die unterschiedlichen Trägheiten der Systeme abgefangen werden können. Da durch Temperaturmessstellen Verschiebungen und ungünstige Betriebspunkte erkannt werden können, werden Korrekturmethoden bereits in der Betriebsstrategie mit vorgesehen.

1.3.2.3 Berechnung der Stoff- und Energieströme

Die Stoff- und Energieströme wurden basierend auf den geplanten Brennstoffleistungen, Grenzen des S/C-Verhältnisses und den notwendigen Temperaturen berechnet. Der Massenstrom vom Brennstoff und der Massenstrom vom Wasser sind in Tabelle 7 abgebildet. Die Berechnung des benötigten Sauerstoffes wurde über die geplanten Temperaturen im Katalysator mittels der adiabaten Reaktionstemperaturen für verschiedene Luftverhältnisse durchgeführt.

Randbedingungen Systemmodell		
Massenstrom Brennstoff	М _{Вrennstoff} in kg/h	0,2 bis 0,5
Massenstrom Wasserdampf	М _{Wasser} in kg/h	0,26 bis 1,9
S/C-Verhältnis	S/C in -	1 - 3
Temperatur Katalysatoreintritt	Temperatur in °C	850

Tabelle 7: Im Systemmodell betrachtete Massenströme und Katalysatoreintrittstemperatur.

Die sich dabei ergebenden Energieströme wurden auf Basis der vorher ermittelten Stoffströme und den Temperaturen berechnet und im Systemmodell implementiert. Dabei wurden sowohl die oberen als auch die unteren Lastfälle und Betriebspunkte betrachtet.

1.3.3 Reformerentwicklung

Die Auslegung und Entwicklung des Reformers basieren auf den Erkenntnissen der Systemanalyse. Die Gemischbildung wird mittels CFD-Simulationen ausgelegt um die Qualität Gemisches am Katalysatoreintritt sicherzustellen. Durch eine unzureichende des Durchmischung der Komponenten kann es zu lokaler Ruß- und Ablagerungsbildung kommen. Dies geschieht bei Unterschreiten eines, von der Temperatur abhängigen, kritischen Wertes des S/C-Verhältnisses. Zur Verhinderung dessen wurden die Strömungsund Mischungsverhältnisse betrachtet und bei der Konstruktion des Reformers berücksichtigt. Die Bestimmung der nötigen Wärmeübertragung zur Aufheizung der Edukte und Sicherstellung der Verdampfung der flüssigen Brennstoffe wird ebenfalls mit einer CFD-Simulation überprüft. Die Belastungen des Werkstoffes werden mit einer CSM-Simulation bestimmt. Der abschließende Schritt in der Entwicklung des Reformers ist die Konstruktion des Reformers.

Bei der Entwicklung des Reformers müssen sowohl die Einzeluntersuchungen, als auch der gekoppelte Betrieb mit der Spraydüse des ZBT betrachtet werden.

1.3.3.1 Auslegung und Konstruktion Einzeluntersuchung

Die Brennstoffeinbringung für die Einzeluntersuchung des Reformers wurde mit einer porösen metallischen Matrix realisiert. Die Wahl auf diese Art der Brennstoffeinbringung ist gefallen, da die Umrüstung für die Kopplung mit der Spraydüse zu den geringsten Änderungen geführt hat. Die Nutzung einer Standardspraydüse hätte größere Anpassungen notwendig gemacht, da der Spraywinkel von Standarddüsen und der der innovativen Spraydüse des ZBT zu unterschiedlich sind.

Der eingebrachte Brennstoff dampft von der metallischen Matrix ab und wird im Gemischbildungsbereich mit Wasserdampf und Luft gemischt. Die CFD-Simulationen zeigten, dass eine Einbringung des Wasserdampfes und der Luft über eine radial angebrachte Lochreihe im Gemischbildungsraum zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Die Betrachtung der benötigten Stoffströme und der Wärmeübergänge zeigten, dass eine Vorheizung auf ca. 300 °C die gewünschten Temperaturen erzeugt und die Bildung von Ablagerungen vermieden werden kann. Das Gasgemisch wird anschließend in den Katalysator geleitet, die Anströmung des Katalysators wurde ebenfalls simuliert um eine gleichmäßige Beaufschlagung der Katalysatoroberfläche zu gewährleisten und Toträume zu vermeiden. Die Ergebnisse der Simulation für die Einzeluntersuchung wurden als Grundlage für die Konstruktion des

Reformers genutzt. Diese Konstruktion bildete die Grundlage für die weiteren Auslegungs- und Konstruktionsarbeiten für die Kopplung mit der Spraydüse. In Abbildung 38 ist die Konstruktionsgrundlage für die Einzeluntersuchungen zu sehen. Der Gemischbildungsbereich ist blau hinterlegt. Die Startbeheizung des Reaktors wird über ein Heizungselement realisiert.



Abbildung 38: Reformer für die Einzeluntersuchungen. Der Gemischbildungsraum ist blau hinterlegt.

Die Belastungen durch die Temperaturen und den Temperaturgradienten im Reformer werden mit einer CSM-Simulation abgebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Belastungen an der Einspannung der Brennstoffeinbringung führen zu höheren Spannungen im Bereich der porösen metallischen Matrix. Die anderen Bereiche des Reformers sind gering belastet. Lediglich an der Einspannung entstehen größere Belastungen, weitere Anpassungen an der Bauform des Reformers sind nicht notwendig.



Abbildung 39: Abgebildet ist die Spannung am Reformer aus der CSM-Simulation. Zu erkennen ist, dass die Spannungen an der Brennstoffeinbringung am höchsten ist, da die Befestigung der metallischen Matrix zu Spannungen führt. Die Spannungen in den anderen Bereichen des Reformers sind gering.

1.3.3.2 Sensorik des Reformers

Die Betriebsführung und der Zustand des Reformers werden mit entsprechender Sensorik überwacht. Dazu werden Thermoelemente an verschiedenen Positionen im Reformer eingesetzt. Der Druck an Eintritt und Austritt des Reformers werden jeweils mit einem Druckmessumformer überwacht. Mit den beiden Druckmessumformern kann der Differenzdruck über den Reformer ermittelt werden. Diese Druckdifferenz entspricht dem Druckverlust über den Gemischbildungsraum und den Katalysator. Die Thermoelemente sind an wichtigen Positionen des Gemischbildungsraumes und dem Katalysator positioniert. Die Thermoelemente sind ein wichtiger Informationsgeber für die Betriebsführung und können auf Unregelmäßigkeiten oder Störungen im Betrieb hinweisen. Die Thermoelemente werden daher als Regelparameter für die Prozessführung genutzt. Der Differenzdruck kann bei einem Anstieg über den Reformer auf Ablagerungs- und Rußbildung im Reformer deuten. Durch ein Zusetzen des Katalysators mit Ruß steigt der Druck vor dem Katalysator stark an und führt ab einer kritischen Schwelle zu einer Überführung der Anlage in den Notaus Zustand. Die Positionen der Thermoelemente und der Druckmessumformer ist in Abbildung 40 dargestellt.



Abbildung 40: Abgebildet ist der Reformer mit den vorgesehen Sensoren. Die Thermoelemente sind wichtig für die Betriebsführung des Prozesses. Die Druckmesser sind ein Indikator für Ablagerungs- oder Rußbildung im Reformer.

1.3.3.3 Reformeranpassungen für den Betrieb mit Spraydüse

Die Anpassungen des Reformers für den Betrieb mit der Spraydüse erfordern eine Betrachtung und Durchführung von angepassten CFD-Simulationen. Die Einbringung des Brennstoffes wird durch die Spraydüse deutlich verändert. Die vorher nahezu impulsfreie Abdampfung wird durch die impulsbehaftete Einspritzung einer Spraydüse ersetzt. Die Randbedingungen der CFD-Simulationen für das Spraybild sind eine Tropfengrößenverteilung von im Mittel 40 μ m, einer Geschwindigkeit zwischen 3 m/s bis 20 m/s, einer Sprayform mit parallelen Strahlen auf einer Kreisfläche von 1,3 mm und einem Massenstrom zwischen 0,2 kg/h bis 0,5 kg/h.

Die Besonderheit der Multihole-Spraydüse sind die parallelen Spraystrahlen, die einem theoretischem Spraywinkel von 0° entsprechen. Da insbesondere die Verdampfung der Tropfen und die Vermischung der Edukte von hoher Relevanz sind, wurden Simulationen mit verschiedenen Randbedingungen durchgeführt. Zum einen wurde mit Simulationen sichergestellt, dass die Tropfen vor Eintritt in den Katalysator verdampfen, als auch die Verteilung innerhalb der Grenzwerte liegt. Die Tropfenverdampfung wurde insbesondere in Kombination mit Beachtung der Wärmeübertragung untersucht. Die parallelen Strahlen erschweren die vollständige Verdampfung und Vermischung der Edukte.

Die Umstellung von der Einzeluntersuchung zum gekoppelten System erfordert daher eine Anpassung der Geometrie im Gemischbildungsbereich. Dieser wird bei unverändertem Innendurchmesser verlängert, um die Verdampfung des Sprays und die anschließende Gemischbildung sicherzustellen. Die Wegstrecke, die für die Verdampfung der Tropfen notwendig ist, wird in Abbildung 41 für zwei Einspritzgeschwindigkeiten gezeigt. Die flüssigen Tropfen, dargestellt als rote Linien, zeigen den Bereich, der bis zur vollständigen Verdampfung notwendig ist. Oben ist die Tropfenverdampfung für eine Einspritzgeschwindigkeit von 5 m/s gezeigt. Zu sehen ist, dass die Verdampfung der Tropfen abgeschlossen ist, bevor die Tropfen die vorherige Position der Brennstoffeinbringung erreicht haben. Am Ende des roten Strahls ist zusätzlich zu sehen, dass die letzten noch flüssigen Tropfen bereits von den Rezirkulationsströmungen erfasst werden und nach oben abgelenkt werden. Bei einer Einspritzgeschwindigkeit von 20 m/s erreichen einzelne Tropfen die vorherige Position der Brennstoffeinbringung und führen zu einer schlechteren Mischqualität als eine



Abbildung 41:Länge der Tropfenverdampfung für die Nutzung der Spraydüse des ZBT für verschiedene Einspritzgeschwindigkeiten. Die Einspritzgeschwindigkeit in der Abbildung oben beträgt 5 m/s, unten 20 m/s.

Einspritzgeschwindigkeit von 5 m/s. Um die Gefahr von flüssigem Brennstoff auf dem Katalysator zu verhindern wurde die maximale Einspritzgeschwindigkeit auf 10 m/s beschränkt. Abbildung 42 zeigt den Massenanteil des Brennstoffes am Eintritt des Katalysators für verschiedene Tropfengeschwindigkeiten des Sprays. Die Verteilung des Brennstoffes bei einer Geschwindigkeit von 5 m/s (links) zeigt ein besseres Ergebnis als mit einer Geschwindigkeit von 10 m/s (rechts). Die maximale Spreizung des Massenanteils des Brennstoffes über den Querschnitt ist bei 10 m/s um ca. 25 % größer als bei 5 m/s. Die Qualität des Sprays bei 10 m/s ist aber ebenfalls ausreichend für die Reformierung im Katalysator.



Abbildung 42:Brennstoffmassenverteilung am Katalysatoreintritt für Einspritzgeschwindigkeiten von 5 m/s (links) und 10 m/s (rechts).

Die Konstruktion der Reformeranpassung wurde entsprechend der Simulationsergebnisse vorgesehen. Abbildung 43 zeigt im Schema das Ergebnis der Anpassungsarbeiten. Der Bereich vor der ursprünglichen Brennstoffeinbringung wurde verlängert, um den Spraytropfen genug Wegstrecke zum Verdampfen zur Verfügung zu stellen. Der Gemischbildungsraum ist in blau hinterlegt und im Vergleich zur Einzeluntersuchung ist der Gemischbildungsraum deutlich vergrößert ist (siehe Abbildung 38).



Abbildung 43: Reformer für die Untersuchung im gekoppelten Betrieb mit der Spraydüse des ZBT. Der Gemischbildungsraum ist blau hinterlegt und vergrößert im Vergleich zur Einzeluntersuchung.

Die Reformerverlängerung ist mit Vorrichtungen für drei Thermoelemente ausgestattet und einem Bereich für die Düsenkühlung. Die Halterung inklusive der porösen metallischen Matrix kann entfernt werden und durch die Reaktorverlängerung ausgetauscht werden. Dazu wird die Verlängerung mit einer Tri-Clamp an dem bestehenden Reaktor befestigt. Die Verlängerung hat die gleiche Ausführung der Befestigung, sodass keine weiteren Anpassungen notwendig sind. Die Verlängerung selber ist noch unterteilt in den Düsenstock und die eigentliche Vergrößerung des Gemischbildungsraumes. Der Düsenstock kann vom anderen Teil getrennt werden und die Düse gewechselt werden, ohne eine Demontage der gesamten Reaktorverlängerung vornehmen zu müssen. Die Reaktorverlängerung ist in Abbildung 44 gezeigt.



Abbildung 44: Die Reaktorverlängerung vergrößert den Gemischbildungsbereich und dient der Implementierung der ZBT-Düse.

1.3.4 Steuerungsentwicklung, Aufbau und Inbetriebnahme (AP 2.4 bis 2.6)

1.3.4.1 Steuerungsentwicklung

Die Ansteuerung der Prüfstandskomponenten, die Messdatenerfassung und die Einbindung der Peripherie des Prüfstandes wurden mit einer SPS und zugehöriger Visualisierung in LabView realisiert. Nach Festlegung der benötigten Sensorik und Aktorik wurden als Grundlage eine Schnittstellendokumentation und ein E-Plan angefertigt. Das Steuerungsprogramm wurde hinsichtlich der geplanten Betriebszustände angelegt und Regelungen sowie Sicherheitseinrichtungen programmiert. Die Regelung wurde entsprechend der geplanten Parameter und Sensorik entwickelt. Insbesondere die Routinen zum An- und Abfahren und der Stationärbetrieb sind implementiert worden. Das An- und Abfahren wurde mit Rampen für die Eduktzufuhr realisiert, um kritische Betriebszustände zu vermeiden. Das An- und Abfahren ansonsten zu Rußbildung durch ungleichmäßige Gemischbildung und kann zu Temperaturspitzen führen. Beides kann zu Beschädigungen und Beeinträchtigungen des Reformers führen. Die Ablagerungsbildung kann den Katalysator zusetzen und thermische Schädigungen durch Übertemperatur können den Katalysator beeinträchtigen. Lastwechsel während des normalen Betriebs werden ebenfalls mit Rampen realisiert. Dies ist vorteilhaft in der Betriebsführung, da ein Überschwingen des Systems verringert werden kann, sodass

Schwankungen in der Gemischbildung und Temperaturspitzen flacher ausfallen. Der Stationärbetrieb wird mit konstanter Brennstoff- und Wasserzufuhr realisiert. Bei der autothermen Reformierung wird noch zusätzlich Luft als Edukt genutzt. Die Luft beeinflusst direkt die Temperaturen im Reformer und im Katalysator. Daher ist die Luftzufuhr mit einer Regelung gestaltet, die auf die Eintrittstemperatur am Katalysatoreintritt reagiert.

Die Steuerung enthält auch Aktionen die der Störfallabsicherung dienen. Kriterien für kritische Zustände im Prüfstand sind erarbeitet worden und beinhalten Grenzen für Temperaturen, Drücke und Massenströme. Die Steuerung zeigt bei kritischen Werten Warnungen auf der grafischen Benutzeroberfläche und bei gefährlichen Werten wird die Anlage in einen sicheren Zustand überführt (Notaus). Im Notaus wird die Anlage mit Stickstoff gespült um brennbare Gase aus dem Reformer und den Leitungen zu entfernen und den Reformer samt Katalysator zu spülen. Das Spülen sorgt gleichzeitig dafür, dass eine mögliche Kondensatbildung durch Abkühlen des Prozessgases im Reformer verhindert werden kann.

1.3.4.2 Prüfstandsaufbau

Die Abbildung 45 und die Abbildung 46 zeigen die verfahrenstechnischen Fließbilder für die autotherme Reformierung und die Dampfreformierung des Prüfstandes. Der Unterschied zwischen den beiden Reformierungsvarianten liegt in den Edukten. Die Dampfreformierung wird mit Brennstoff und Wasserdampf durchgeführt, bei der autothermen Reformierung wird zusätzlich noch Luft als Edukt genutzt. Die Kernkomponenten der Prüfstandsanlage sind der Reformer, die Brennstoffeinbringung und die Zuführung von Wasserdampf und Luft. Die Brennstoffe werden in einem Vorlagebehälter bereitgestellt und über eine flexible Schlauchleitung mit der Brennstoffpumpe verbunden, welche den Brennstoff in den Reformer einbringt. Der Pumpe ist ein Filter vorgeschaltet um Verunreinigungen und Defekte zu verhindern. Die Brennstoffleitung ist Drucküberwacht um einen Ausfall oder einen Überdruck der Brennstoffversorgung zu detektieren. Die Zuführung von Wasser für die autotherme Reformierung wird ebenfalls über einen Vorlagebehälter realisiert, dieser ist mit der Wasserpumpe verbunden und bringt das flüssige Wasser in den Wasserverdampfer ein. Dieser besteht aus einer beheizten metallischen Platte, welche in einem Rohr eingebettet ist. Der Wasserverdampfer wird von erwärmter Luft durchströmt. Die Luft wird als Trägergas für den Wasserdampf genutzt. Die Wasserdampfversorgung der Dampfreformierung wird mit einem trägergaslosen Wasserverdampfer realisiert. Somit kann direkt Wasserdampf in den



Abbildung 45: Verfahrenstechnisches Fließbild des Prüfstandes für die autotherme Reformierung mit entsprechender Wasserdampf und Luftversorgung.

Gemischbildungsraum geführt werden.



Abbildung 46: Verfahrenstechnisches Fließbild des Prüfstandes für die Dampfreformierung mit der Wasserdampfversorgung.

Der Prüfstand wurde anhand der Komponenten und der Geometrie des Reformers geplant. Es wurden der Reformer, die notwendige Peripherie und die dafür benötigte Verrohrung vorgesehen und ein Halterungsrack gebaut. Der mechanische Einbau der Bauteile wurde im ersten Schritt durchgeführt. Anschließend wurden die elektrischen Arbeiten am Prüfstand ausgeführt und die Komponenten und die Sensorik mit der SPS verbunden.

Der Reaktor mit eingesetztem Katalysator ist in Abbildung 47 abgebildet. Das Foto zeigt den Reformer aus Richtung der Brennstoffzufuhr. Die Halterung mit der porösen metallischen Matrix ist für das Foto ausgebaut worden. Der Monolithkatalysator liegt eingebettet am Ende des Reaktors. Der Katalysator wird mit Keramikfaserpapier umhüllt und in den Reaktor eingeschoben, um Strömungen außen am Katalysator vorbei zu verhindern. Im Vordergrund sind Thermoelemente zu erkennen, diese dienen zur Messung der Temperatur an markanten Stellen, die für die Prozessführung genutzt werden.



Abbildung 47: Reformer mit eingesetztem Katalysator, die Thermoelemente im Gemischbildungsbereich sind zu erkennen.

1.3.4.3 Messung der Gaszusammensetzung

Die Gaszusammensetzung des Produktgases ist ein wesentlicher Aspekt zum Vergleich der Synthesegase der verschiedenen Brennstoffe. Die Tauglichkeit des Katalysators für die Nutzung verschiedener Brennstoffe wird auch durch die Gaszusammensetzung und das Vorkommen höherer Kohlenwasserstoffe bestimmt. Die Gaszusammensetzung des Synthesegases wurde mit zwei verschiedenen Analysesystemen untersucht. Den Anteil von Wasserstoff. Kohlenstoffmonoxid. Kohlenstoffdioxid und Methan wird mit einem Rosemount NGA 2000 Die gemessen. Bestimmung von Methan und höheren Kohlenwasserstoffen werden mit einem Thermo-Flammenionisationsdetektor ES gemessen. Das Vorkommen von höheren Kohlenwasserstoffen würde auf einen unzureichenden Umsatz, Untauglichlichkeit des Katalysators oder eine Deaktivierung des Katalysators durch zum Beispiel Katalysatorgift hindeuten.

1.3.4.4 Inbetriebnahme

Die Inbetriebnahme des Teststandes wurde mit einer Gefährdungsanalyse und einer Sicherheitsabnahme begonnen. Die Gefährdung die von den genutzten Betriebsmitteln ausgeht wurde betrachtet und entsprechende Maßnahmen zur Vorbeugung festgelegt. Dazu gehören sowohl Handlungsanweisungen als auch direkte Vorkehrungen zur Gefahrenabwehr. Weitere Gefährdungen gehen von heißen Oberflächen des Prüfstandes und von dem produzierten Synthesegas aus. Um die Dichtigkeit des Reformers sicherzustellen wurde der Reformer mit Formiergas abgedrückt und Verbindungen mit einem Gasmessgerät überprüft. Zusätzlich gibt es Gasdetektoren für C_xH_y , CO und H_2 in der Prüfbox, um Undichtigkeiten während des Betriebs zu detektieren. Über ein zweistufiges System wird erst eine Warnmeldung ausgegeben, bei Überschreitung der Grenzkonzentration wird die Prüfbox ausgeschaltet und die Anlage mit Stickstoff gespült.

Nach Abschluss der Sicherheitsabnahme wurden die Aktorik, Medienversorgung, elektrische Bauteile und die Gasanalytik in Betrieb genommen und auf Funktionsfähigkeit überprüft. Mit den Erkenntnissen der Inbetriebnahme wurde die Steuerungssoftware angepasst und die Ergebnisse der Ausliterung der Medienversorgung mit passenden Parametern im Programm hinterlegt.

1.3.5 Untersuchung und Funktionsentwicklung des Reformers (AP 2.7)

Die Funktionsentwicklung des Reformers wurde mit den An- und Abfahrvorgängen begonnen. Nach erfolgreicher Umsetzung der Anfahr- und Abfahrprozeduren wurden der Stationärbetrieb durchgeführt und anschließend Lastwechsel gefahren.

Die An- und Abfahrvorgänge beschränkten sich im ersten Schritt auf die Aufheizung des Reaktors und der Überprüfung der Sicherheitseinrichtungen, wie das Spülen mit Stickstoff bei einer Sicherheitsabschaltung. Daran schlossen sich Versuche zum Stationärbetrieb in Kombination mit Anfahr- und Abfahrprozeduren an. Der Abfahrvorgang wurde entsprechend geplant, sodass es weder zur Ablagerungsbildung noch zur Bildung von Kondensatrückständen im Reformer kommen kann. Die Rußbildung wurde verhindert, indem die Brennstoffzufuhr zuerst abgeschaltet wird. Mit einer gewissen Verzögerung wir die Wasserzufuhr abgestellt und die Komponenten und Rohrleitungen mit Stickstoff gespült. Durch die verzögerte Abstellung der Wasserzufuhr wird verhindert, dass die untere S/C-Grenze unterschritten wird und das

Rußbildungsbildungsgebiet erreicht wird. Durch die Isolierung des Reformers, reicht es aus den Reformer anschließend mit Stickstoff zu spülen um Gasrückstände zu entfernen um die Bildung von Kondensat im Reformer zu unterbinden. Die Lastwechsel wurden hinsichtlich gleichbleibender Gemischbedingungen und einer konstanten Katalysatoreintrittstemperatur untersucht.

1.3.5.1 Randbedingungen der Reformeruntersuchung

Um Aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten und die Vergleichbarkeit zwischen den Brennstoffen zu gewährleisten, wurden Randbedingungen definiert und bei den jeweiligen Brennstoffen konstant gehalten.

Als Randbedingung wird die Brennstoffleistung konstant gehalten. Es wurden zwei Brennstoffleistungen ausgewählt: 5 kW und 3 kW. Die Eintrittstemperatur des Wasserdampf-/Luftgemisches wurde konstant bei ca. 300 °C eingestellt. Die Temperatur am Eintritt des Katalysators wurde auf 850 °C geregelt, dies wird über die zugegebene Luftmenge eingestellt. Bei fallenden Temperaturen wird die Luftmenge erhöht und bei steigenden Temperaturen verringert. Die 850 °C stellten sich als geeignete Katalysatoreintrittstemperatur heraus, da das Vorkommen von höheren Kohlenwasserstoffen im Synthesegas nicht mehr im Thermo-FID detektiert werden konnte. Das S/C-Verhältnis ist eine Kennzahl die konstant gehalten wird. Die weiteren Kennzahlen wie das λ und das O/C-Verhältnis ergeben sich aus den eingestellten Luftmengen bzw. indirekt aus dem S/C-Verhältnis und dem Sauerstoffanteil des Brennstoffes.

1.3.5.2 Ergebnisse Einzeluntersuchung

Die Einzeluntersuchung des Reformers wurde mit den ausgewählten Haupt- und Nebenbrennstoffen durchgeführt. Die Reformierung wurde jeweils mit den Reinstoffen durchgeführt um die grundsätzliche Funktionsfähigkeit des Reformers zu ermitteln. Gleichzeitig dienten die Versuche dazu, Brennstoffe zu ermitteln, die zu Problemen bei der Reformierung führen können. Probleme können zum Beispiel bei der Einbringung des Brennstoffes in den Gemischbildungsraum entstehen, eine erhöhte Neigung zur Ablagerungsbildung sein oder ein ungenügender Umsatz des Brennstoffes, sodass höhere Kohlenwasserstoffe den Katalysator verlassen.

Es wurden Gleichgewichtsberechnungen für Heizöl durchgeführt, um die zu erwartenden Gaszusammensetzungen mit den tatsächlichen vergleichen zu können. Dabei zeigte sich, dass die Gleichgewichtsberechnungen zu ähnlichen Ergebnissen wie die Versuche führen. Damit kann gezeigt werde, dass die Auslegungsgrößen wie Gemischbildung und Verweilzeit des Reformers und des Katalysators geeignet sind für die Reformierung der Brennstoffe.

Die ersten Untersuchungen wurden mit einer Brennstoffleistung von 5 kW und einem S/C-Verhältnis von 2 durchgeführt. Die Gaszusammensetzung mit den entsprechenden Kennzahlen wie S/C, O/C und Lambda sind in Tabelle 8 und Abbildung 48 dargestellt. Die weiter nutzbaren Gase im Produktgas sind Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Die Ergebnisse zeigen für alle Brennstoffe Gaskonzentrationen in ähnlicher Größenordnung. Die Betriebsführung und Temperaturverhältnisse im Reaktor zeigten teilweise Unterschiede zwischen den Brennstoffen. Der Anteil an Wasserstoff liegt für alle Brennstoffe im Bereich von 30 % für Sonnenblumenöl und 34 % bei der Nutzung von Ethanol. Der Kohlenstoffmonoxidanteil liegt bei 9 % für Ethanol und bei knapp 12 % bei Sonnenblumenöl. Kohlenstoffdioxid liegt zwischen 10 % (HVO) und 11 % (RME), Methan zwischen 0 % bis 0,21 % (Ethanol).

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C	
Heizöl	5,0	0,36	2,0	2,3	-
RME	5,0	0,33	2,0	2,3	
HVO	5,0	0,37	2,0	2,2	
SÖ	4,9	0,30	1,9	2,2	
Ethanol	5,0	0,29	2,0	2,7	

Tabelle 8: Übersicht der Randbedingungen zur Abbildung 48, der Einzeluntersuchung



Abbildung 48: Die Gaskonzentrationen im Produktgas für ein S/C-Verhältnis von 2 und einer Brennstoffleistung von 5 kW.

Unterschiede in der Betriebsführung durch die verschiedenen Brennstoffe zeigen sich auch in den Temperaturen im Reformer. In Tabelle 9 sind die Temperaturen im Gemischbildungsraum, die durchschnittliche Katalysatortemperatur und die Austrittstemperatur in der Katalysatormitte angegeben. Die Randbedingungen der gezeigten Temperaturen entsprechen den Versuchen die in Tabelle 8 gezeigt wurden. Der Einfluss der des im Brennstoff gebundenen Sauerstoffs ist zu erkennen, wenn auch in unterschiedlichen Ausprägungen. Der Effekt ist vor allem im Gemischbildungsraum sichtbar. Die Temperaturen der sauerstoffhaltigen Brennstoffe sind zwischen 50 °C und 140 °C höher als die der sauerstoffarmen Brennstoffe. Unerwartet ist der im Verhältnis geringe Temperaturanstieg bei Ethanol trotz des höchsten Sauerstoffanteils. Die Temperaturunterschiede glätten sich in der durchschnittlichen Katalysatortemperatur und der Katalysatoraustrittstemperatur auf einen maximalen Temperaturunterschied von um die 40 °C.

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	Gemischbildungs- temperatur [°C]	Durchschnittliche Katalysator- temperatur [°C]	Katalysatoraustritts- temperatur [°C]
Heizöl	5,0	588	713	805
RME	5,0	678	702	797
HVO	5,0	597	704	802
SÖ	4,9	738	699	762
Ethanol	5,0	648	684	766

Tabelle 9: Temperaturen im Reformer, die Randbedingungen der Versuche sind in Tabelle 8 gezeigt.

1.3.5.3 Veränderung Randbedingung

Die Randbedingung der Versuche mit einer Brennstoffleistung von 5 kW und einem S/C-Verhältnis von 1 sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Ergebnisse der Gaskonzentrationen zeigt die Abbildung 49. Die Änderung des S/C-Verhältnisses führt zu Änderungen in der Synthesegaszusammensetzung, in den Betriebsbedingungen im Reformer und der benötigten Luftbeimischung.

Die Ergebnisse des veränderten S/C-Verhältnisses zeigen, dass auch bei diesen Versuchen die Synthesegaszusammensetzung der verschiedenen Brennstoffe in ähnlichen Bereichen liegt. Dies zeigt, dass die Brennstoffe bei veränderten Randbedingungen im Katalysator umgesetzt werden und unter diesen Randbedingungen das erwartete Ergebnis erzielen. Seite 57 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 19168N

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C
Heizöl	5,0	0,33	1,0	1,2
RME	5,0	0,31	1,1	1,4
HVO	5,0	0,33	1,0	1,2

Tabelle 10: Randbedingungen für die Einzelunteruntersuchung mit einem S/C von 1.



Abbildung 49: Gaskonzentrationen für die Einzeluntersuchung mit einem S/C-Verhältnis von 1 und einer Brennstoffleistung von 5 kW.

1.3.5.4 Veränderung Brennstoffleistung

Die Änderung der Brennstoffleistung führt zu veränderten Bedingungen innerhalb des Reformers. Die spezifischen Wärmeverluste bezogen auf die Brennstoffleistung verändern sich und führen damit zu einer Veränderung des λ . Dies hat gleichzeitig einen Einfluss auf die Verhältnisse im Katalysator und verändert auch die Gaszusammensetzung des Produktgases. In Tabelle 11 sind die Randbedingungen die sich bei einer veränderten Brennstoffleistung ergeben dargestellt. Die Anteile von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid (siehe Abbildung 50) sinken im Vergleich zur höheren Brennstoffleistung um ca. 2 %. Der Anteil an Kohlenstoffdioxid steigt um knapp 1 %, der Anteil an Methan steigt von 0,21 % auf 0,5 %. Dies ist auf die im

Verhältnis höhere Menge an benötigter Luft zurückzuführen, die für die konstante Eintrittstemperatur am Katalysator von 850 °C notwendig ist.

Die Veränderungen sind in den erwarteten Bereichen und zeigen, dass die Nutzung des Reformers mit den geplanten Brennstoffleistungen möglich ist.

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C
Ethanol	5,0	0,29	2,0	2,7
Ethanol	3,1	0,46	1,9	2,9

Tabelle 11: Randbedingungen der Reformierung für verschiedene Brennstoffleistungen.



Abbildung 50: Gaskonzentrationen für verschiedene Brennstoffleistungen bei der Untersuchung mit Ethanol.

1.3.5.5 Sauerstoffgehalt der Brennstoffe

Die unterschiedlichen Sauerstoffgehalte der Brennstoffe führen während der Reformierung zu veränderten Betriebsführungen. Die Randbedingungen sind die der ersten Einzeluntersuchung (Brennstoffleistung 5 kW, S/C 2). Es wird in diesem Abschnitt auf die unterschiedlichen Sauerstoffanteile besonders eingegangen. Die Randbedingungen sind nochmals in Tabelle 12 zusammengefasst, ergänzt um den Sauerstoffanteil der Brennstoffe.

Seite 59 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 19168N

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C	Sauerstoffanteil [Massen-%]
Heizöl	5,0	0,36	2,0	2,3	0,0
RME	5,0	0,33	2,0	2,3	10,8
HVO	5,0	0,37	2,0	2,2	0,0
SÖ	4,9	0,30	1,9	2,2	11,8
Ethanol	5,0	0,29	2,0	2,7	34,7

Taballa 10. Davad	بريماني مريبة مريبة مراجع	I linka waxaa ku wa a	ing Falsus day	Coursestaffantail	dan Duananataffa
Tabelle 17. Rand	nealnallnaen aer	Uniersuchund	im Fokus der	Saliersiolianiei	der Brennsiolie
		ontorouonung,		oudorotonunton	
	0 0	U ⁷			

Der Sauerstoffanteil hat einen Einfluss auf die Reaktionen im Reformer. Das λ für die Brennstoffe mit einem höheren Sauerstoffanteil wie Sonnenblumenöl, Rapsmethylester und Ethanol sinkt im Vergleich zu Heizöl und HVO. Für SÖ und RME sinkt das Luftverhältnis soweit, dass für alle Brennstoffe sich ein ähnliches O/C-Verhältnis von 2,2 bis 2,3 einstellt. Das Luftverhältnis bei Ethanol sinkt vermutlich nicht um den gleichen Faktor, wie bei den anderen Brennstoffen, da der Heizwert von Ethanol deutlich geringer ist und der Massenstrom für eine konstante Brennstoffleistung höher liegt als bei den anderen Brennstoffen.

1.3.5.6 Dampfreformierung

Ergänzend zur autothermen Reformierung wurden auch Versuche mit der Dampfreformierung durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass die Dampfreformierung für die Benutzung mit der porösen Matrix geeignet ist, aber eine Nutzung der Spraydüse nicht möglich ist. Die in den Reformer eingebrachte Wärme des Heizungselements reicht nicht aus, um die Verdampfung des Brennstoffes sicherzustellen und genug Wärme für die Reaktion bereitzustellen. Damit hätten flüssige Tropfen den Katalysator erreichen können und zu Schädigungen führen können. Die Ergebnisse der Dampfreformierung sind in Abbildung 51 dargestellt und wurden mit den Randbedingungen aus Tabelle 13 durchgeführt. Die Ausbeuten von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid sind für die verschiedenen Brennstoffe, wie bei der autothermen Reformierung auf einem ähnlichen Niveau. Der Wasserstoffanteil liegt zwischen 58,9 % für RME und 63 % für HVO. Der Kohlenstoffdioxid bei allen drei Brennstoffen bei um die 20 %. Methan hat einen Anteil von ca. 1 % (HVO, HÖ) und 2,5 % bei RME. Die Unterschiede im Wasserstoffanteil liegen auch an der etwas höheren Spreizung der S/C-Verhältnisse von 2,7 bis 3,0.

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C	
Heizöl	4,9	0	2,8	2,8	
RME	5,5	0	2,7	2,8	
HVO	5,1	0	3,0	3,0	

Tabelle 13: Randbedingungen Dampfreformierung



Abbildung 51: Gaskonzentrationen für Heizöl, RME und HVO für Versuche mit der Dampfreformierung. Die Randbedingungen sind in Tabelle 13 dargestellt.

1.3.6 Untersuchung Kopplung (AP 2.7, AP4.2)

Die Untersuchung des gekoppelten Betriebes von Reformer und der Spraydüse wurde nach entsprechenden Umbauarbeiten am Prüfstand durchgeführt. Die am OWI untersuchten Spraydüsen wurden vorab am ZBT auf Funktionsfähigkeit getestet. Anschließend wurden diese Düsen gereinigt wieder montiert und versendet. Der letzte Schritt vor der Montage des Düsenstocks an den Reformer ist ein Funktionstest der Brennstoffversorgung inklusive Düse am Prüfstand. Dabei gab es zwei unerwartete Phänomene, zum einen gab es Düsen deren Düsenbohrungen teilweise oder vollständig verstopft waren, sodass entweder gar kein Brennstoff bei einem Vordruck von p_{max} =25 bar die Düse verlassen konnte oder das am Düsenaustritt lediglich ein Abtropfen von größeren Tropfen in der Größenordnung von teils mehreren Millimetern zu erkennen war.

Die Problematik der zugesetzten Düsenbohrung wurde auf einen Partikeleintrag während der Wiedermontage nach dem Reinigungsprozess am ZBT zurückgeführt. Diese Erkenntnisse konnten später noch erweitert werden, da durch Stillstandszeiten der Düse es bei der Wiederinbetriebnahme zu einem verringerten Volumenstrom im Vergleich zur Erstinbetriebnahme am OWI kam. Dies weist daraufhin, dass es zur Ablagerungsbildung während der Stillstandszeit kommt. Dieser Prozess wurde bei mehreren Düsen beobachtet und konnte am ZBT durch Begutachtung der Düsenplatten unter dem Mikroskop bestätigt werden. Eine genauere Untersuchung der Agglomerate, die die Düsenbohrungen verstopfen war im Rahmen des Projektes nicht möglich.

Die Kopplungsversuche fanden nicht im geplanten Umfang statt, da die Implementierung der Spraydüse zu Komplikationen und unerwartete Problematiken führte. Der Versuchsstand wurde für Versuche mit der Kombination von Zyklonmischer, Spraydüse und Reformer vorbereitet. Die Inbetriebnahme des vollständigen Funktionsmusters gelang aber aufgrund der beschriebenen Problematik nicht.

1.3.6.1 Versuche und Ergebnisse

Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen des gekoppelten Betriebs und der Einzeluntersuchung für Ethanol als Brennstoff sind in Abbildung 52 und Tabelle 14 dargestellt Die Anfahrstrategie wurde für den Versuch mit Spraydüse entsprechend angepasst. Die Rampe der Brennstoffeinbringung wurde langsamer hochgefahren, sodass sich im Reformer Strömungsverhältnisse mit einem erhöhten Anteil an Wasserdampf einstellten und langsam dem Zielwert angepasst wurden. Somit konnte verhindert werden, dass flüssige Tropfen nicht verdampfen und auf den Katalysator treffen, da die Rezirkulationsgebiete sich entsprechend ausbilden konnten.

Brennstoff	P _{fuel} [kW]	λ	S/C	O/C
Ethanol Einzeluntersuchung	3,1	0,46	1,9	2,9
Ethanol Düse	3,3	0,53	1,7	2,7

Tabelle 14: Randbedingungen des Vergleiches zwischen der Einzeluntersuchung und der Untersuchung mit der Spraydüse des ZBT.

Die Erhöhung des λ ist einerseits auf die höheren Wärmeverluste aufgrund der größeren Reaktoroberfläche zurückzuführen. Andererseits konnte die Strahlungswärme des Katalysators nicht mehr von der porösen metallischen Matrix aufgenommen und für die Brennstoffverdampfung genutzt werden. Daher musste die Luftbeimischung erhöht werden, um die Eintrittstemperatur am Katalysator bei 850 °C zu halten. Die Temperaturmessstelle im Gemischbildungsraum ist dementsprechend von 801 °C in der Reformer-Einzeluntersuchung auf 676 °C im gekoppelten Versuch gesunken. Die Wasserstoff- und Kohlenstoffmonoxidanteile sind aufgrund der erhöhten Luftmenge ebenfalls im Vergleich zu der Einzeluntersuchung gesunken.

Insgesamt ist die Gaszusammensetzung in einem vergleichbaren Rahmen und durch die Randbedingungen der Reformeranpassung im erwarteten Bereich. Die Gaszusammensetzung und die Betriebsführung könnten durch konstruktive Reformeranpassungen noch verbessert werden.



Abbildung 52: Gaskonzentrationen für die Einzeluntersuchung mit Ethanol und die Untersuchung mit der Spraydüse des ZBT.

1.3.6.2 Thermische Belastung der Spraydüse

Die thermische Wirkung des Reformers auf die Düse führt durch die fortlaufende Verstopfung der Düse im Betrieb zu Problemen. Die Verstopfungen führen im Versuchslauf zu Ablagerungsbildung durch überhitzten Brennstoff in der Düse. Die an der Düsenplatte liegenden Ablagerungsprodukte sind in Abbildung 53 (links) gezeigt. Die rechte Seite der Abbildung zeigt die Düsenplatte nach der Reinigung mit Lösungsmittel im Ultraschallbad. Durch die Reinigung konnten vereinzelte Düsenbohrungen freigesetzt werden. Die Anzahl war aber nicht ausreichend um einen Betrieb des Reformers mit dieser wieder aufzunehmen. Damit konnte das bei der Erstinbetriebnahme der Düse gute Spraybild nicht wiederhergestellt werden und eine weitere Nutzung der Düse ohne weitergehende Maßnahmen nicht durchgeführt werden.



Abbildung 53: Bilder der Düsenplatte vor der Reinigung im Ultraschallbad (links) und danach (rechts). Die Düsenplatte ist auch nach Reinigung nicht mehr vollständig funktionsfähig. Vereinzelte Düsenbohrungen konnten von Ablagerungen gereinigt werden.

Das Düsengehäuse der in Abbildung 53 gezeigten Düsenplatte ist nach dem Versuch im gekoppelten Betrieb in Abbildung 54 dargestellt. Oben links und rechts ist das Düsengehäuse von der Seite und frontal gezeigt. Die Ablagerungen auch außen an der Düse sind gut zu erkennen. Diese entstehen, durch das Zusetzen der Düsenplatte während des Betriebs. Durch das Verstopfen einzelner Bohrungen entstehen größere Tropfen an der Düsenplatte, die anschließend am Düsengehäuse ablaufen und Ablagerungen bilden. Das ist gut in den Bildern unten links und rechts zu erkennen. Das linke untere Bild ist die im Reformer nach oben gerichtete Seite der Düse und fast frei von Ablagerungen. Das rechte untere Bild ist die im Reformer nach unten gerichtete Seite und zeigt deutliche Spuren von Ablagerungen, durch das Ablaufen der Tropfen nach unten.



Abbildung 54: Die Düse nach der Nutzung im Reformer, mit Ablagerungsbildung auf dem Düsengehäuse, (oben links), auf der Düsenplatte (oben rechts). Die Ablagerungen am Düsengehäuse entstehen durch Tropfenbildung und Ablaufen am Düsengehäuse. Deutlich zu erkennen ist der Unterschied zwischen dem im Reformer nach oben zeigenden Teil des Düsengehäuses (unten links) und dem nach unten ausgerichteten Teil des Düsengehäuses (unten rechts). Der nach unten ausgerichtete Teil des Düsengehäuses zeigt aufgrund der nach unten laufenden Tropfen eine deutlich höhere Ablagerungsbildung.

1.3.7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Projekts konnte am OWI ein Reformer entwickelt und ausgelegt werden, der sowohl mit unterschiedlichen Brennstoffen und verschiedenen Konzepten zur Einbringung von Brennstoffen genutzt werden konnte. Der Fokus des Reformers wurde auf die autotherme Reformierung gelegt. Zusätzlich gab es Einzeluntersuchungen mit der Dampfreformierung. Das Reaktordesign ist für die Dampfreformierung nicht optimal geeignet.

Die Auslegung des Reformers wurde mit CFD-Simulationen vorgenommen, um die Anforderungen an die Gemischbildung abbilden zu können. Anschließend wurde das Brennstoff, Wasserdampf und Luftgemisch in den Katalysator geleitet wo es katalytisch zu wasserstoffreichen Synthesegas umgesetzt wurde. Die Ergebnisse einem der Einzeluntersuchungen zeigten, dass alle genutzten Brennstoffe in Reinform in dem Reformer genutzt werden können. Die Gaszusammensetzungen für die jeweiligen Brennstoffe liegen in den erwarteten Bereichen. Die jeweiligen Anteile hängen von den Verhältnissen der Komponenten in den Edukten ab. Im Rahmen dieser Verhältnisse zeigte sich, dass die Gaszusammensetzungen für die Brennstoffe in ähnlichen Bereichen liegen. In Tabelle 15 sind beispielhaft die Ergebnisse der Einzeluntersuchungen bei Randbedingungen mit einer Brennstoffleistung von 5 kW und einem S/C-Verhältnis von 2 gezeigt. Die Gasanalytik umfasste die Messung der Anteile von Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und Kohlenstoffdioxid. Zusätzlich wurden höhere Kohlenwasserstoffe gemessen, diese können auf nicht umgesetzten Brennstoff deuten oder eine Ungeeignetheit des Katalysators zeigen. Die Messungen zeigten bei keinem der Brennstoffe höhere Kohlenwasserstoffe als Methan im Synthesegas an.

Brennstoff	H ₂	CO	CO2	CH₄
Heizöl	29,9	9,9	10,5	0,02
RME	30,9	10,2	11,2	0,05
HVO	30,6	9,7	10,1	0,01
SÖ	29,7	11,8	10,6	0,22
Ethanol	32,9	9,2	11,3	0,24

Tabelle 15: Ergebnisse der Einzeluntersuchung mit 5 kW Brennstoffleistung und einem S/C-Verhältnis 2.

Die Kopplung der Spraydüse mit dem Reformer führte insbesondere bei der Einbindung der Spraydüse zu Problemen. Die Brennstoffversorgung mit eingebauter Düse zeigte im Betrieb eine ungenügende Robustheit und Konstanz. Die Zerstäuberdüsen zeigten bei Funktionstest trotz eines Filtersystems ein Zusetzen der Bohrungen, was dazu führt, dass entweder kein Brennstoff aus der Düse austritt oder es zur Tropfenbildung in der Größenordnung von mehreren Millimetern kommt und diese anschließend am Düsengehäuse ablaufen und abtropfen. Daher konnten nur gekoppelte Versuche mit Ethanol erfolgreich durchgeführt werden. Der Betrieb mit Ethanol zeigte, dass die Auslegung und Anpassungen des Reformers für die Spraydüse erfolgreich durchgeführt wurden. Die Unterschiede in der Gaszusammensetzung im Vergleich zur Einzeluntersuchung sind durch den erhöhten Luftbedarf zu erklären (1.3.6.1).

Die Ergebnisse zeigen, dass der Reformer das gewünschte Ergebnis erzielt und eine Nutzung mit der Spraydüse möglich ist. Die Herausforderung im Betrieb mit der Spraydüse ist die Filterproblematik und das Zusetzen der Düsenbohrungen, was einen Reproduzierbaren Betrieb schwierig gestaltet (1.3.6). Das Zusetzen während des Betriebs kann durch ein angepasstes Filterkonzept verringert werden. Die Entstehung von Ablagerungsprodukten in Stillstandszeiten sollte untersucht werden um Strategien zu entwickeln, die dies verhindern. Die Abfahrvorgänge des Reformers müssen ebenfalls verändert werden, um die Bildung von Crackprodukten durch hohe thermische Lasten an der Spraydüse während des Abkühlvorgangs zu verhindern. Durch eine Verbesserung dieser Punkte kann ein dauerhafter Betrieb des Reformers mit der Spraydüse ermöglicht werden. Die Funktionsfähigkeit der Spraydüse in Kombination mit dem Mikromischer wurde vom ZBT gezeigt. Daher ist davon auszugehen, dass die Reformierung mit Zerstäuberdüse und vorgeschaltetem Mischer möglich ist, da in den Einzeluntersuchungen gezeigt werden konnte, dass diese Brennstoffe umgesetzt werden können.

2 Abgleich zwischen durchgeführten und geplanten Arbeitspaketen

Eine Übersicht über den Abgleich zwischen bearbeiteten und im Antrag geplanten Arbeitspaketen zeigt Tabelle 16. Die Arbeitspakete AP 1.1 sowie AP 1.5 bis 1.7 wurden wie geplant durchgeführt. Die Ergebnisse wurden ausführlich in den Kapiteln 1.2.2.2, 1.2.3 und 1.2.4 vorgestellt. Die Arbeitspakete 1.2 bis 1.4 wurden ebenfalls erfolgreich bearbeitet, allerdings mit anderen Methoden als ursprünglich geplant. So wurde im Rahmen von AP 1.2 u.a. aufgrund eines defekten Messgerätes (Rotationsviskosimeter) auf eine experimentelle Bestimmung der Stoffdaten verzichtet und auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen (Kapitel 1.2.1.4). Die in den Arbeitspaketen 1.3 und 1.4 geplante Düsenauslegung wurde anstelle mit Hilfe von CFD-Simulationen erfolgreich anhand bekannter theoretischer Zusammenhänge aus der Strahlzerfallstheorie (Kapitel 1.2.1.1) gelöst und wird in Kapitel1.2.2.1 vorgestellt.

Die Arbeitspakete AP 2.1 bis 2.7 konnten wie geplant durchgeführt werden und sind in Kapitel 1.3.1 bis 1.3.6 beschrieben. Das Arbeitspaket AP 4.2 konnte nicht wie geplant durchgeführt werden, da Probleme bei der Kopplung der Bauteile auftraten. Die Kopplungsversuche und die Gründe sind in Kapitel 1.3.6.2 beschrieben.

Die Arbeitspakete AP 3.1 bis AP 3.4 sind mit Anpassungen durchgeführt worden und in Kapitel 1.1.1 bis Kapitel 1.1.2.3 beschrieben.

AP	Beschreibung	Status
FS 2 (ZBT)		
AP 1.1	Formulierung eines Anforderungsprofils für die Zerstäubereinheit	\checkmark
AP 1.2	Experimentelle Bestimmung der Viskositäten und Dichten der Brenn- stoffmischungen	(√)
AP 1.3	Strömungsmechanische Zerfallsberechnungen (CFD-Simulationen, VOF)	(✓)
AP 1.4	Vorauslegung der Multihole-Düseneinheit durch CFD-Simulation	(√)
AP 1.5	Entwicklung Düse / Adaption / CAD-Modelle	\checkmark
AP 1.6	Planung / Aufbau Prüfstand	\checkmark
AP 1.7	Experimentelle Untersuchungen Düse	\checkmark
AP 1.8	Experimentelle Untersuchungen Spraygesamtsystem	\checkmark
FS 1 (OWI)		
AP 2.1	Datenbasis Brennstoffmatrix	\checkmark

Tabelle 16: 2: Abgleich zwischen durchgeführten und geplanten APs

AP 2.2

Systemanalyse
AP 2.3	Entwicklung Reformer für biogene flüssige Brennstoffe	
AP 2.4	Entwicklung Steuerung Brenngaserzeuger	
AP 2.5	Planung / Aufbau Prüfstand	\checkmark
AP 2.6	Inbetriebnahme Teststand / Reformer	\checkmark
AP 2.7	AP 2.7 Untersuchung / Funktionsentwicklung Reformer	
AP 4.2	Untersuchungen Funktionsmuster	
FS 3 (KIT)		
FS 3 (KIT) AP 3.1	Entwicklung Charaktersierungsmethode	(√)
FS 3 (KIT) AP 3.1 AP 3.2	Entwicklung Charaktersierungsmethode Emulsionsuntersuchungen	(√) √
FS 3 (KIT) AP 3.1 AP 3.2 AP 3.3	Entwicklung Charaktersierungsmethode Emulsionsuntersuchungen Entwicklung integrierte Mischung / Emulsionsbildung	(√) √ √

3 Verwendung der Zuwendung

Wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):

	OWI: 30,61
wissenschaftlichen Mitarbeiter (HPA-A):	ZBT: 21,2,
	KIT: 17,84
wissenschaftlich-technischen Mitarbeiter (HPA-B):	-
technischen Mitarbeiter (HPA-C):	-
technischen Mitarbeiter (HPA-D):	-
stud. Hilfskraft (HPA-F):	-

Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):

Es wurden im Berichtszeitraum folgende Geräte erworben:

- Particle Master System der LaVision GmbH bestehend aus Diffusoreinheit, Objektiv und Software (ZBT)

Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):

Es wurden im Berichtszeitraum folgende Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

- Fertigung von Düsenscheiben von der Microworks GmbH

4 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleisteten Arbeiten der Forschungsstellen entsprechen weitgehend den Plänen des Forschungsantrags und waren für die Durchführung des Vorhabens notwendig. Bei ersten Versuchen hat sich allerdings gezeigt, dass in einer ersten Variante an Düsen- und Reformerkombination das Zusammenspiel beider Komponenten nicht das gewünschte Ergebnis bzgl. Durchfluss und Spraybild liefert. Daher war es notwendig, Änderungen an Geometrie und Ausführung der Düsen vorzunehmen. Daraufhin sind von den Forschungsstellen notwendige Änderungen erarbeitet und umgesetzt worden und es sind Verzögerungen im Zeitplan des Forschungsvorhabens entstanden. Aufgrund dessen wurde eine kostenneutrale Verlängerung um insgesamt 3 Monate bis zum 30.09.2019 beantragt. Diesem Antrag wurde stattgegeben.

5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten

Der wissenschaftlich-technische Nutzen der Ergebnisse kann als Grundlage genutzt werden, um verschiedene biogene Brennstoffe in einer Anlage, ohne aufwändige Anpassungen der Anlagentechnik, zu nutzen. Die Hindernisse bezüglich einer direkten wirtschaftlichen Nutzung für KMU liegen in der Filterproblematik bei der Kopplung von dem Reformer mit der Spraydüse. Diese geht einher mit dem Zusetzen der Düsenbohrungen der Spraydüse in Stillstandszeiten, was zu einem Anlagenausfall führen könnte. Langzeituntersuchungen mit mehreren tausend Stunden Laufzeit sind ebenfalls noch durchzuführen. Das grundsätzliche Prinzip der Brenngaserzeugung aus verschiedenen biogenen Brennstoffen konnte im Rahmen des Projekts gezeigt werden und von Anlagenbetreibern genutzt werden.

Das Gesamtsystem des Brenngaserzeugers kann es Anlagenbetreibern ermöglichen eine Auswahl des aktuell kostengünstigsten Brennstoffes zu nutzen und eine Least Cost Routing (LCR) in die Betriebsstrategie der Anlage zu integrieren. Zusätzlich ermöglicht es den elektrischen Wirkungsgrad der Anlage zu erhöhen, da die Abwärme der Anlage zur Reformierung genutzt werden kann.

Der wirtschaftliche Nutzen des Gesamtsystems Brenngaserzeuger kann die wirtschaftliche Attraktivität von KWK-Anlagen erhöhen, wenn verschiedene biogene Brennstoffe zum Einsatz kommen. Dies ermöglicht KMUs Brenngaserzeuger, auch in abgewandelter Form, in bestehende Anlagen zu integrieren und die generelle Attraktivität zu erhöhen.

6 Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Für die wirtschaftliche Nutzung der Ergebnisse und die Weiterentwicklung von Materialien und Komponenten im Bereich der Reformer- und Brennstoffzellentechnologie, wurden die im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse und Informationen auf verschiedene Weise transferiert. Eine Übersicht der geleisteten Tätigkeiten der Forschungsvereinigungen sowie von der Forschungsstelle ist Tabelle 17 zu entnehmen. Über die gesamte Laufzeit des Projektes

wurden in regelmäßigen Abständen Sitzungen für den Projektbegleitenden Ausschuss durchgeführt. Das Ziel dieser Sitzungen ist eine Möglichkeit für die im Ausschuss vertretenen Unternehmen und Organisationen eine aktive Position bei der Durchführung geplanter Arbeiten einzunehmen, darauf einen Einfluss zu haben und Feedback in Bezug auf die erzielten Ergebnisse zu geben.

Umgesetzte bzw. geplante Maßnahme		Erläuterung	Datum / Zeitraum				
Α	Projektbegleitender Ausschuss (PA)						
	1. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten. Einbringung der Vorschläge aus dem PA in die Planung	21.06.2017				
	2. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der ersten Ergebnisse und weiterer geplanter Arbeiten. Diskussion mit den teilnehmen Unternehmen	07.06.2018				
	3. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung der Ergebnisse und den weiteren Versuchen. Diskussion von weiteren Ideen und Problemlösungen mit den teilnehmen Unternehmen	13.03.2019				
	4. Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses	Präsentation der erzielten Ergebnisse und Diskussion über weitere Entwicklungen und Nutzung des Brenngaserzeugers.	20.09.2019				
В	Messen						
С	Akademische Lehre		Γ				
D	Konferenzen und Workshops						
	Posterpräsentation auf dem 10. Workshop der AiF Brennstoffzellen-Allianz	Vorstellung des Projektes und zusammenfassende Darstellung der Projektergebnisse	01.06.2017				
	Vortrag zur autothermen und Dampfreformierung von flüssigen synthetischen Brennstoffen	Vorstellung des Reformers für die Nutzung mit alternativen Brennstoffen. Ergebnisse des Multi- Fuel-Brenngaserzeugerprojektes präsentiert und Diskussion mit interessierten Unternehmen	17.09.2019				
	Vortrag: "Entwicklung eines Multi- Fuel-Brenngaserzeugers für den Einsatz biogener Brennstoffe in gasmotorischen BHKWs"	Vorstellung des Projektes und Präsentation der Ergebnisse. Diskussion mit den Teilnehmern der Veranstaltung und mit interessierten Unternehmen.	04.11.2019				
Ε	Artikel						
	Veröffentlichung und Bekanntmachung des Forschungsvorhabens	Artikel im Tätigkeitsbericht OWI 2016/2017	2018				
F	Geplante Maßnahmen						
	Veröffentlichung des Abschlussberichts auf der Plattform der IUTA	Bekanntmachung der Projektergebnisse für interessierte Unternehmen und die Öffentlichkeit.	2020				
	Journalveröffentlichung	Veröffentlichung der Ergebnisse im: "Fuel - The Science and Technology of Fuel and Energy"	2020				
	Tätigkeitsbericht OWI	Artikel und Vorstellung der Projektergebnisse im nächsten Tätigkeitsbericht des OWI	2020				

Tabelle 17: Umgesetzte und geplante Maßnahmen zum Ergebnistranfer in die Wirtschaft.

Pressemeldung OWI Webseite	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und die Öffentlichkeit	2020
Journalveröffentlichung	Veröffentlichung in "Energy and Fuels" zur Reformierung biogener Brennstoffe im Rahmen der Projektergebnisse	2020

Einschätzung der Realisierbarkeit des vorgeschlagenen und aktualisierten Transferkonzepts

Die in der obigen Tabelle aufgeführten Maßnahmen dienen der Verbreitung der Ergebnisse sowohl in wissenschaftlichen Bereichen als auch innerhalb der Wirtschaft. Dies geschah während der Projektlaufzeit vor allem über die Veröffentlichung der Ergebnisse auf verschiedenen Workshops und Tagungen. Die Vorträge der Ergebnisse bei den oben aufgeführten Veranstaltungen sowie Einbindung der Ergebnisse in den Tagungsbänden der besuchten Veranstaltungen trägt dazu bei, die erzielten Erkenntnisse einem breiten Fachpublikum zugänglich zu machen. Der Schlussbericht des Projektes wird auf der Plattform der Forschungsvereinigung IUTA öffentlich zugänglich gemacht. Auf den Sitzungen des begleitenden Ausschusses wurden die erzielten Ergebnisse ausführlich vorgestellt.

7 Durchführende Forschungsstelle

Oel-Waerme-Institut gGmbH Kaiserstraße 100 52134 Herzogenrath

Leiter: Elmar Pohl Projektleiter: Benedikt Bender

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH Carl-Benz-Str. 201 47057 Duisburg

Leiter: Prof. Dr. A. Heinzel Projektleiter: Lena Engelmeier

Karlsruher Institut für Technologie Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Leiter: Roland Dittmeyer Projektleiter: Manfred Kraut

8 Förderhinweis und Danksagung

Das in diesem Schlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 19168N der Forschungsvereinigung IUTA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und –entwicklung vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert. Ein besonderer Dank gilt den Firmen, dessen Industrievertreter an den Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses teilgenommen haben sowie den Unternehmen, die bereits bei Antragstellung die Bereitschaft zeigten, dem Projekt unterstützend zur Seite zu stehen:

Firmen mit einem Beitrag zum Gelingen des Projektes, durch die Mitgliedschaft im Projektbegleitenden Ausschuss oder durch vorhabenbezogene Aufwendungen der Wirtschaft:

- BASF
- Bayern BHKW GmbH
- EDL & HV Freischlad GbR
- E-quad Power Systems GmbH
- ERC Additiv GmbH
- Ernst-Leo Krick GmbH
- f.u.n.k.e. SENERGIE GmbH
- IneraTec
- JEC John Engineering & Consulting
- LaVision GmbH
- Lubtrading GmbH
- MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG
- microworks GmbH
- ONERGYS GmbH
- RMB/ENERGIE GmbH
- ThyssenKrupp Marine Systems GmbH
- Bundesverband Kraft-Wärme-Kopplung e.V.
- Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)

9 Literaturverzeichnis

Brauer, Heinz (1971): Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen. Aarau, Frankfurt a.M: Sauerländer (Grundlagen d. chemischen Technik).

Brenn, G. (2011): Droplet Stream Generator. In: Nasser Ashgriz (Hg.): Handbook of Atomization and Sprays. Boston, MA: Springer US, S. 603–624.

Brenn, G.; Durst, F.; Tropea, C. (1996): Monodisperse Sprays for Various Purposes - Their production and characteristics. In: *Part. Part. Syst. Charact.* 13, 179-185.

Brenn, G.; Helpiö, T.; Durst, F. (1997): A new apparatus for the production of monodisperse sprays at high flow rates. In: *Chemical Engineering Science* 52 (2), S. 237–244. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00397-1.

DDBST GmbH: Kinematic Viscosity of Ethanol. Online verfügbar unter http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/VSK_C11.php, zuletzt geprüft am 14.01.2020.

DDBST GmbH (2020): Surface Tension of Ethanol. Online verfügbar unter http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/SFT_C11.php, zuletzt aktualisiert am 14.01.2020.

Gruener, H. (2010). Brennstoffzellensysteme auf Basis regenerativer Energieträger. Stuttgart.

Haenlein, A. (1931): Über den Zerfall eines Flüssigkeitsstrahles. In: *Forsch Ing-Wes* 2 (4), S. 139–149. DOI: 10.1007/BF02584624.

Karami, R.; Ashgriz, N. (2011): Flashing Sprays. In: Nasser Ashgriz (Hg.): Handbook of Atomization and Sprays. Boston, MA: Springer US, S. 233–254.

Kumbár, Vojtěch; Skřivánek, Antonín (2015): Temperature Dependence Viscosity and Density of Different Biodiesel Blends. In: *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendelianae Brun.* 63 (4), S. 1147–1151. DOI: 10.11118/actaun201563041147.

Lefebvre, Arthur H. (2017): Atomization and Sprays: CRC Press.

Liu, Huimin (2000): Science and engineering of droplets. Fundamentals and applications. Park Ridge, NJ, Norwich, NY: Noyes Publications; Andrew.

Löhken, K. (2015). Aktivitätsuntersuchungen und Methoden zur Regeneration von

Ohnesorge, Wolfgang V. (1936): Die Bildung von Tropfen an Düsen und die Auflösung flüssiger Strahlen. In: *Z. angew. Math. Mech.* 16 (6), S. 355–358. DOI: 10.1002/zamm.19360160611.

Sahasrabudhe, Shreya N.; Rodriguez-Martinez, Veronica; O'Meara, Meghan.; Farkas, Brian E. (2017): Density, viscosity, and surface tension of five vegetable oils at elevated temperatures: Measurement and modeling. In: *International Journal of Food Properties* 25, S. 1–17. DOI: 10.1080/10942912.2017.1360905.

Scharf, Florian (2012): Strömungsmechanische Modellierung eines Brenngaserzeugungssystems. Dissertation, Jülich.

Schwaigerer, Siegfried (1983): Festigkeitsberechnung im Dampfkessel-, Behälter- und Rohrleitungsbau. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Sirviö, K.; Niemi, S.; Help, R.; Heikkilä, S.; Hiltunen, E. (2018): Kinematic viscosity studies for medium-speed CI engine fuel blends. DOI: 10.15159/AR.18.088.

Thormann, J. (2009). Diesel-Dampfreformierung in Mikrostrukturreaktoren.

Tilli, A.; Kaario, O.; Larmi, M. (2009): Biofuels in the Fuel Injection System of a Single-Cylinder Medium-Speed Diesel Engine.

VDI (2013): VDI-Wärmeatlas. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Walzel, P. (1980): Koaleszenz von Flüssigkeitsstrahlen an Brausen. In: *Chem.-1ng.-Tech.* 52 (8), S. 652–654.

Walzel, P. (1990): Zerstäuben von Flüssigkeiten. In: Chem.-1ng.-Tech. 62 (12), S. 983–994.